aMinistry of Higher Education &

Scientific Research

University of Baghdad

The Institute of Laser for Postgraduate Studies

"Synthesis of Compound Nanomaterials by Pulsed Laser Ablation Technique in Various Liquids"

A Thesis
Submitted to the Institute of Laser for
Postgraduate Studies, University of Baghdad
In Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy in Laser

By

Suha Ibrahim Abdulateef Alnassar

2013 AD **1433 AH**

Abstract

The present research has presented an easy, fast and one-step method for the production of metal oxides (Compound material) nanoparticles (NPs) by laser ablation in liquid environment with a high concentration, long period of stability and less aggregation.

Several inspections were used to analysis the optical, surface morphology, chemical composition and natural configuration characteristics of these NPs.

Much of the work is devoted towards creating new nanomaterials by controlling factors such as laser fluence and laser energy, as well as choosing solvents with specific properties. It consisted of three main parts, the first part consisted of the production Titanium Oxide (TiO_2) NPs using femtosecond laser, the second part consisted of the production Zirconia (ZrO_2) NPs using nanosecond laser and the last part consisted of the production Alumina (Al_2O_3) NPs using femtosecond laser.

First Part : The synthesis of TiO_2 NPs was performed in two steps : the first step includes the production of TiO_2 nanoparticles by pulsed laser ablation of a titanium target immersed in Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) solution using an ultrashort pulse Titanium Sapphire (Ti:Sapphire) laser with wavelength (λ=800 nm).

In the second step the solution containing titanium oxide nanoparticles were re-irradiated with the second harmonic (400 nm) wavelengths of the Ti:Sapphire laser beam at different laser energies (60,120, 180 µJ) in order to fragment relatively large pieces to obtain smaller ones with much more stable nanoparticles smaller particle size and size distribution range. Re-irradiation process at average value of 180 µJ decreased average particle size from 185 nm to 110 nm and the mean size distribution width of these particles decreased from 94 to 47 nm.

A simulation program was built to simulate the nucleation process of TiO_2 NPs .The simulation is based on Two Temperature Model (TTM) and Classical Nucleation Theory (CNT). The comparison of the experimental and simulation results of fragmentation process of TiO_2 NPs showed the approximately coincide between them in the behavior only.

Second Part: The synthesis of (ZrO_2) nanoparticles performed by using Neodymium Yttrium Aluminum Garnet (Nd:YAG) nanosecond (ns) laser pulsed (λ=1064 nm) ablation of solid zirconium target immersed in a group of aqueous environments in order to study the effect of different surfactants on the optical properties and structure of ZrO_2 nanoparticles.

The solutions which used for this purpose are sodium dodecyl sulfate (SDS), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and distilled water (D.W.). It was found that the use of surfactant solution leads to significantly higher ablation efficiency accomplished with finer spherical nanoparticles sizes less than 10 nm. The values of Zeta-Potential test in the range of (-41.3) mV to (+56.1) mV indicate for stability of NPs with low agglomeration solution.

Third part: The synthesis of Al_2O_3 NPs have studied in two manners: one of them includes the effect of fluences on the size and size distribution of NPs in D.W.as well as in ethanol. The other one includes the effect of different liquid media (distilled water and alcohol) on the size and size distribution of Al_2O_3 NPs at the same laser fluence using an ultrashort pulse (Ti: Sapphire) laser (λ=800 nm). It was found that the ablation at lower fluence led to the creation of smaller nanoparticles, smaller aggregates of nanoparticles, and a lower concentration of nanoparticles and an increase in fluence leads to shift in the size distribution to larger sizes. Also it is found that the absorption spectrum of samples produced in ethanol is lower than that produced in water. Thus

it implies that the ablation efficiency in ethanol is lower, but in the same time it ensures that its oxides are not formed in ethanol due to prohibition of ethanol surrounding media form oxidation.

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد
معهد الليزر للدراسات العليا

تصنيع مواد نانوية مركبة بتقنية التذرية بالليزر في سوائل مختلفة

رسالة مقدمة

الى معهد الليزر للدراسات العليا/جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه في الليزر

من قبل

سهى ابراهيم عبد اللطيف النصار

١٤٢٧هـ

٢٠١٣م

ملخص البحث

يقدم هذا البحث طريقة سهلة وسريعة لتحضير دقائق اكاسيد معادن نانوية بخطوة واحدة , بطريقة التذرية بالليزر في محيط سائل وبحجم وخصائص مسيطر عليها وبتراكيز عالية واستقراريه لفترة زمنية طويلة و بدون تكتل.

عدة فحوصات استخدمت لتحليل الخصائص البصرية ، مورفوليجية السطح، خصائص تركيبية والخصائص التي تصف طبيعة هذه المواد.

معظم العمل تجسد باتجاه تكوين مواد نانوية بواسطة التحكم بعوامل عدة مثل كثافة القدرة وطاقة الليزر بالإضافة الى اختيار مذيبات بخواص محددة . ويتضمن هذا العمل ثلاث اجزاء مهمة ،الجزء الاول يتضمن انتاج مواد اوكسيد التيتانيوم النانوية باستخدام ليزر الفيمتو ، والجزء باستخدام ليزر النانو والجزء الاخير يتضمن انتاج الثاني يتضمن انتاج اوكسيد الزركونيوم النانو اوكسيد الالمنيوم النانوي باستخدام ليزر الفيمتو.

الجزء الاول :تم تصنيع دقائق اوكسيد التيتانيوم النانوية بخطوتين :الخطوة الاولى تضمنت انتاج دقا ئق اوكسيد التيتانيوم النانوية بواسطة التذرية بالليزر لمعدن التيتانيوم في)بطول موجي ٨٠٠ نانومتر وبعد عملية Ti-Sapphireباستخدام ليزر الفيمتو (SDS محلول الانتاج تبدا الخطوة الثانية والتي تضمنت تعريض المحلول الحاوي على دقائق اوكسيد التيتانيوم) لطول موجي ٤٠٠ نانومتر Ti-Sapphireالنانوية للإشعاع الليزري مرة ثانية بليزر لغرض تكسر نسبي للدقائق الكبيرة للحصول على دقائق 180,120, 60 µJ)ولطاقات مختلفة (اخرى اصغر حجما مع استقراريه اكثر وتوزيع حجمي أقل، عملية اعادة الاشعاع بالليزر عند تقلل حجم الدقيقة من ١٨٥ نانومتر الى احجام أصغر بكثير وقل عرض التوزيع 180 µJطاقة . وتم بناء برنامج حاسوبي لمحاكاة عملية 47 nm الى94.11 nmالحجمي لهذه الدقائق من التنويه لأوكسيد التيتانيوم . المحاكاة مبنية على اساس موديل درجة الحرارتين و على اساس النظرية الكلاسيكية للتنويه ومع مقارنة نتائج الجزء العملي ونتائج البرنامج الحاسوبي اظهرت تقاربا واضحا من حيث السلوك .

الجزء الثاني : تم تصنيع اوكسيد الزركونيوم النانوي باستخدام ليزرالنيوديميوم- ياك النبضي ذو الطول الموجي ١٠٦٤ نانومتر وذلك بتذرية معدن الزركونيوم في عدة سوائل لدراسة تأثير هذه السوائل على الخصائص البصرية والتركيبية لمادة اوكسيد الزركونيوم وقد وجد ان استخدام هذه) SDS,CTAB and D.W (النانوية، السوائل التي استخدمت هي السوائل يؤدي الى زيادة كفاءة عملية التذرية والحصول على مواد نانوية بقطر اقل ١٠

ملي فولت يشير الى استقراريه 56.1) - 41.3 ما بين (Z-Potentialنانومتر، قيم اختبلو هذه المواد النانوية مع تكتل قليل.

الجزء الثالث :تصنيع اوكسيد الالمنيوم قد درس بجانبين اولها تضمن تأثير كثافة الطاقة على حجم المواد النانوية المصنعة في الماء والايثانول والجانب الاخر تضمن دراسة تأثير اوساط مائية مختلفة (الماء والايثانول لنفس كثافة الطاقة على خصائص المواد النانوية ، خصائص الليزر المستخ دم بصناعة دقائق اوكسيد الالمنيوم النانوية هي طول موجي ٨٠٠ وقد وجد ان عملية التذرية عند كثافة طاقات ،1kHz ومعدل تكرار 130 fsنانومتر وامد نبضة قليلة تؤدي الى تكوين مواد نانوية صغيرة بتكتلات صغيرة وتراكيز صغيرة اما زيادة كثافة الطاقة تؤدي نحو الازاحة الى توزيع حجمي كبير كذلك وجد ان طيف امتصاص للعينات المنتجة بالإيثانول يكون ذو قيمة أوطأ مما هو عليه في الماء، هذه القيم الواطئة تشير الى قلة وفرة الدقائق في المحلول لذلك فان كثافة التذرية بالإيثانول تكون اوطأ لكن في نفس الوقت عدم تأكسد المواد النانوية المنتجة في هذا الوسط يعود الى قدرته على منع حدوث عملية الاكسدة للدقائق النانوية المنتجة فيه.