

*Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Babylon, Collage of Science for women
Department of LASER physics*



*The Effect of Nd-YAG LASER on Optical and Structural
Properties of PbS/rGO Nanocomposite*

A Thesis

*Submitted to the College of Science for Women,
University of Babylon in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science Physics
of LASER*

By

*Dhargham Abbas Hasoon Jasim
B.Sc. Physics-University of Babylon*

Supervised by

Assist. prof. Dr. Mohammed Hamza Al-Mamoory

2022 A.D

1443 A.H



وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي
جامعة بابل
كلية العلوم للبنات
قسم الفيزياء

تأثير ليزر النديميوم-ياك على الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي كبريتيد الرصاص /او كسيد كرافين المختزل

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم للبنات-قسم فيزياء الليزر-جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم فيزياء الليزر
من قبل

ضرغام عباس حسون جاسم

بكالوريوس علوم فيزياء -جامعة بابل

بإشراف

أ.م.د. محمد حمزه خضير المعموري

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إِنَّا فَتَحْنَا لَكَ فَتْحًا مُّبِينًا ﴿١﴾
لَا تُغْفِرُ لِحَيْبِكَ إِلَهٌ دُونَ اللَّهِ

مَّا تَقُولُ مِنْ دُونِهِ ﴿٢﴾ وَإِنَّا لَنَعْلَمُ مَا تُعَلِّمُونَ ﴿٣﴾

وَإِن نُّزِّلَ مِنْ آيَاتٍ بَاطِنَةٍ أَوْ نَذِيرٍ لَنُذَوِّعَنَّهَا وَأَجْعَلَ لَهَا جُزْءًا رَجِيمًا ﴿٤﴾ وَإِن نُّزِّلَ مِنْ آيَاتٍ بَاطِنَةٍ أَوْ نَذِيرٍ لَنُذَوِّعَنَّهَا وَأَجْعَلَ لَهَا جُزْءًا رَجِيمًا ﴿٥﴾

نُزِّلَ مِنْ آيَاتٍ بَاطِنَةٍ أَوْ نَذِيرٍ لَنُذَوِّعَنَّهَا وَأَجْعَلَ لَهَا جُزْءًا رَجِيمًا ﴿٦﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة الفتح آية (1-3)

إقرار المشرف

أشهد أن هذه الرسالة بعنوان " تأثير ليزر النديميوم-ياك على الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي كبريتيد الرصاص /اوksيد كرافين المختزل" من إعداد (ضرغام عباس حسون جاسم) قد تمت تحت إشرافي في قسم فيزياء الليزر بكلية العلوم للبنات. ، جامعة بابل ، في استيفاء جزئي لمتطلبات درجة ماجستير العلوم في الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: د. محمد حمزة خضير المعموري

اللقب: أستاذ مساعد

العنوان: قسم فيزياء الليزر - كلية العلوم للبنات - جامعة بابل

التاريخ: / / 2022.

اعتماد رئيس القسم

في ضوء التوصية المتاحة ، أحيل هذه الأطروحة للمناقشة من قبل لجنة الفحص.

التوقيع:

الاسم: د. جنان علي عبد

اللقب: أستاذ

العنوان: رئيس قسم فيزياء الليزر

كلية العلوم للبنات - جامعة بابل

التاريخ: / / 2022.

الاهداء

الى الذين لا يشيهم التأقلم مع الواقع عن محاولة تغييره.....

الى الذين يتحدثون دنيا قائمة بدنيا افضل.....

الى الذين ينهضون ويستنهضون.....

الى الذين لا يخافون الامل.....

الى اهلي الاعزاء.....

الى زوجتي العزيزة.....

الى اعزائي اولادي (فدك وفضل).....

الى اساتذتي.....

الى زملائي زميلاتي.....

الى كل من ساهم في اكمال هذا العمل عوناً ودعمنا".....

راجياً"من الله ان ينال القبول والنجاح.....

شكر وتقدير

الحمد لله الأكرم الذي علم الإنسان ما لم يعلم، والصلاة والسلام على سيد الأنام وخاتم المرسلين
وعلى اله الطيبين الطاهرين ومن امتدى بهديه إلى يوم الدين.

أتقدم بشكري وتقديري واعتزائي إلى **م.د. محمد حمزة خضير المعموري** لخدمة
المتواصل والنصائح السديدة لإخراج هذا العمل بأنسب صورة.

وأقدم بالشكر الوفير إلى **أ.م.د. أمير خضير النافعي** لما قدمه من معلومات قيمة
ومساعدة في مراحل العمل التجريبي.

وأقدم بشكري وتقديري إلى **م.م. محمد أباد السعدي** من مركز البحوث والدراسات
البيئية-رئاسة جامعة بابل لمساعدته المستمرة.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى **قسم فيزياء الليزر-كلية علوم البنات- جامعة بابل** لإتاحة
الفرصة لإكمال دراستي العليا.

ضرائع

المخلص

هذه الدراسة تضمنت ثلاثة اجزاء ، الجزء الاول تم فيه تحضير مسحوق أكسيد الكرافين باستخدام طريقة هامرز المعدلة (modified Hummer's method) (الطريقة الكيميائية). اما الجزء الثاني تضمن تحضير المركب النانوي PbS/rGO باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) ، حيث تم تشييع قرص PbS المغمور في المحلول المائي لأوكسيد الكرافين باستخدام ليزر النديميوم – ياك (Q-switch Nd-YAG Laser) الذي يعمل بتردد 6 هيرتز وطاقة لكل نبضة 200 ملي جول وعدد نبضات 300 نبضة و باطوال موجية مختلفة 355,532,1064 () نانومتر. اما الجزء الثالث فتضمن استخدام ترددات مختلفة (1,3,6) Hz والطول الموجي 355 nm والطاقة لكل نبضة 1000mJ وعدد النبضات 300 نبضة .

أظهرت النتائج ان اعلى قيمة للامتصاص تحدث عند الطول الموجي (230nm) لمحلول أكسيد الكرافين، كلما زاد الطول الموجي تزداد شدة الامتصاص لجميع العينات . ولوحظ حدوث ازاحة زرقاء (Blue shift) لجميع العينات الستة بسبب تاثير الطول الموجي والتردد لليزر النبضي مقارنة مع PbS bulk with $E_g=0.41$ eV بسبب حدوث ظاهرة الحصر الكمي القوية (distinct quantum confinement) . ان للطول الموجي تاثير قليل جدا على فجوة الطاقة للعينات المحضرة S1,S2,S3 اذ بلغت 5.1, 5, 4.9 على التوالي. اما تاثير تردد الليزر النبضي واضح جدا على تحضير المركب النانوي PbS/rGO ، اذ لوحظ زيادة فجوة الطاقة مع التردد النبضي. وتؤشر نتائج XRD ان كل العينات الستة تدل على تكون جسيمات PbS النانوية بحجم صغير جدا (PbSNPs Q.D) ويلاحظ انه بزيادة الطول الموجي والتردد فان Crystallite size يزداد زيادة بسيطة عدا وجود شذوذ بسيط في العينة S6 و يظهر أنه في كل العينات تم تحول GO الى rGO .

اما طيف FTIR لكل العينات الستة المحضرة اظهر وجود حزمة امتصاص تعزى الى وجود الأصرة (C = C) العطرية (الأوروماتية) كذلك حزمة امتصاص تعزى الى مجموعة الهيدروكسيل (O – H) و قمة امتصاص تعود الى S-S Bond.

من نتائج FESEM نلاحظ ان الطول الموجي لليزر المستخدم بعملية الاستئصال يؤثر على معدل الحجم الحبيبي لجسيمات PbS النانوية داخل المركب النانوي PbS/rGO اذ بزيادة الطول الموجي فان معدل الحجم الحبيبي يقل من 78.5 nm الى 53.4 nm وكذلك تم الحصول على

اصغر جسيم نانوي لمادة PbS داخل المركب النانوي المحضر PbS/rGO بحجم 36 nm باستخدام الطول الموجي 1064 nm . اظهرت نتائج FESEM للعينة S4 شكل إن جسيمات PbS النانوية تكون على شكل وردة (Flower like) موجودة على صفائح اوكسيد الكرافين المختزل (rGO) وبالتالي فان تغيير الطول الموجي يمكن الحصول على اشكال متعددة (spherical ,rods ,flower-like). نلاحظ انه كلما زاد التردد النبضي pulse repetition rate قل معدل الحجم الحبيبي لجسيمات PbS النانوية داخل المركب النانوي المحضر PbS/rGO . يتضح من نتائج EDX ان كل العينات المحضرة تحتوي على الكربون ،اوكسجين ،كبريت، والرصاص، ولاتوجد اي شوائب في المركب النانوي المحضر عدا السليكون الذي تم الترسيب عليه لغرض اجراء الفحوصات التركيبية. ونلاحظ ان كل من عنصر الاوكسجين والكبريت والرصاص يزداد بزيادة الطول الموجي وهذا يدل على ان الطول الموجي الاعلى يقتلع جسيمات اكثر وهذه النتائج تتوافق مع نتائج uv-visible spectroscopy . اما بزيادة التردد يقل كل من الاوكسجين والكبريت ويزداد تركيز الرصاص. اي ان للتردد النبضي دور كبير في عملية الاختزال (reduction) .

أظهرت حسابات الازالة ان أوكسيد الكرافين لو كفاءة إزالة لصبغة المثل الأزرق بمقدار 72% تليها المترابطة النانوية بكفاءة إزالة قدرها 47% وجسيمات الرصاص النانوية ذات الكفاءة الأقل إزالة مقدارها 31% .

قائمة المحتويات

5.....	الاهداء
6.....	شكر وتقدير
I.....	الملخص
III.....	قائمة المحتويات
V.....	قائمة المصطلحات والرموز
VI.....	قائمة الاشكال
VIII.....	قائمة الجداول
1.....	1.1 مقدمة عامة
1.....	2.1 المواد النانوية واصنافها واشكالها
3.....	3.1 طرق انتاج المواد النانوية
5.....	1-3-2 طريقة من أعلى إلى أسفل
7.....	4.1 خواص المواد النانوية
9.....	5.1 تطبيقات المواد النانوية
13.....	6.1 أشباه الموصلات واصنافها
14.....	7.1 أكسيد الكرافين
15.....	8.1 الكرافيت
16.....	9.1 تحضير أكسيد الكرافين بواسطة طريقة همر التقليدية والمعدلة
17.....	10.1 الخواص البصرية والانتقالات المباشرة وغير المباشرة للمواد
19.....	11.1 كبريتيد الرصاص
20.....	12.1 مميزات حزمة الليزر
21.....	13.1 منظومة ليزر النديميوم-ياك
22.....	14.1 تطبيقات متراكبة كبريتيد الرصاص/أكسيد الكرافين المختزل في مجال البيئة الخضراء
23.....	15.1 الامتزاز وانواعه
23.....	16.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز

24.....	الدراسات السابقة	17.1
27.....	الهدف من الدراسة	18.1
28.....	حيود الاشعة السينية	1.2
29.....	المسح بالمجهر الالكتروني	2.2
31.....	طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية	3.2
33.....	طيف الاشعة تحت الحمراء	4.2
34.....	المواد المستخدمة	5.2
36.....	طريقة تحضير اوكسيد الكرافين	6.2
38.....	تحضير المركب PbS / r GO النانوي	7.2
40.....	(1.3) المقدمة	
40.....	(2.3) نتائج اطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية	
47.....	(3.3) نتائج قياسات حيود الأشعة السينية	
51.....	(4.3) نتائج قياسات الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورير	
54.....	(5.3) نتائج قياسات المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة	
62.....	3-6 قياسات EDX للعينات المحضرة باستخدام الليزر النبضي	
66.....	(3.7) تطبيق إزالة الصبغة من الماء باستخدام المركب النانوي PbSNPs/rGO	
67.....	(3.8) الأستنتاجات	
68.....	(3.9) الدراسات المستقبلية	
70.....	المراجع	

قائمة المصطلحات والرموز

الترقيم	الرمز	تعريف الرمز والمصطلح
1	Pb	عنصر الرصاص
2	S	عنصر الكبريت
3	mJ	ملي جول
4	p	نبضة (pulse)
5	U.V-Visible	طيف الأشعة فوق البنفسجية
6	LP-PLA	Liquid – Phase Pulse Laser Ablation
7	PLA	Pulse Laser Ablation
8	NPs	Nanoparticles الجسيمات النانوية
9	V.B.	Valance Band حزمة التكافؤ
10	μm	مايكرومتر
11	nm	نانومتر
12	PLAL	Pulse Laser Ablation in Liquid
13	C.B.	Conduction Band حزمة التوصيل
14	R. E.	Remove Efficiency كفاءة الإزالة
15	λ	الطول الموجي
16	α	معامل الامتصاص (absorption coefficient)
17	A	الامتصاصية
18	DW	الماء المقطر Distilled water
19	TEM	المجهر الإلكتروني النفاذ Transmission Electron Microscopy
20	SEM	المجهر الإلكتروني الماسح scanning electron microscope
21	EDX	Energy dispersive x-ray
22	E	الطاقة Energy
23	f	التردد Frequency

قائمة الاشكال

- شكل: 1-1 يبين أصناف المواد النانوية المختلفة..... 3
- شكل: 1-2 مراحل تحضير المواد النانوية..... 3
- شكل: 1-3 خواص المواد النانوية..... 7
- الشكل 1-4: يمثل اصناف المواد النانوية المختلفة..... 14
- الشكل 1-5: بين الكرافيين ومشتقاته الأساسية a يمثل الكرافيين، b يمثل الكرافيت، c نانوتيوب، d الفولرين [49]..... 15
- الشكل 1-6: يمثل التركيب الهندسي للكرافيت [52]..... 16
- الشكل 1-7: يمثل الانتقالات المباشرة وغير المباشرة خلال حزم الطاقة..... 19
- شكل 1-8: التركيب الهندسي لكبريتيد الرصاص..... 20
- الشكل 1-9: مخطط مستويات الطاقة لليزر Nd-YAG [12]..... 22
- الشكل (2-1): يبين منظومه قياس حيود الاشعة السينية..... 29
- شكل (2-2): يمثل الكترونات الكبح، والالكترونات الثانوية..... 30
- الشكل (2-3): يبين منظومة جهاز المسح بالمجهر الالكتروني..... 31
- شكل (2-4): يمثل الانتقالات المسموحة وغير مسموحة لطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية [83]..... 32
- شكل (2-5): يبين منظومة قياس خواص طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية..... 33
- الشكل (2-6): يبين منظومة قياس طيف الاشعة تحت الحمراء..... 34
- الشكل (2-7): مخطط يوضح تحضير أوكسيد الكرافين [88]..... 37
- الشكل (3-1): مراحل تحضير أوكسيد الكرافين GO..... 41
- الشكل (3-2): طيف امتصاص الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لمحلول GO..... 42
- الشكل (3-3): أطيف الامتصاص للعينات المحضرة S1,S2,S3..... 42
- الشكل (3-4): أطيف الامتصاص للعينات المحضرة S4,S5,S6..... 43
- الشكل (3-5) حساب فجوة الطاقة للعينات النانوية المحضرة بطريقة التثظية بالليزر..... 46
- شكل (3-6): أطيف XRD لكل من (a) مادة الكرافيت. (b) مادة أوكسيد الكرافين..... 48
- الشكل (3-7): أطيف XRD لكل S1,S2,S3..... 49
- الشكل (3-8): أطيف XRD لكل S4,S5,S6..... 50

- شكل (3-9): طيف الأشعة تحت الحمراء للنماذج قيد الدراسة.....54
- الشكل (3-10) : يوضح صورة FESEM لأوكسيد الكرافين55
- شكل (3-11) : FESEM لعينات S1.....56
- شكل (3-12) : FESEM لعينات S2.....57
- شكل (3-13) : FESEM لعينات S3.....58
- الشكل (3-14) : FESEM لعينات S4.....60
- الشكل (3-15) : FESEM لعينات S5.....61
- الشكل (3-16) : FESEM لعينات S6.....62
- شكل (3-17): قياسات EDX للعينات المحضرة باستخدام الليزر النبضي65
- الشكل (3-18) : طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي PbSNPs/rGO على إزالة الصبغة.....67

قائمة الجداول

- جدول (2-1): يبين مواصفات الاجهزه المستخدمة وجهه تصنيعها.----- 34
- جدول (2-2): يبين المواد المستخدمة في الدراسة ودرجة نقاوتها والدولة المصنعة.----- 35
- الجدول (3 – 1) قيم فجوة الطاقة البصرية للعينات المحضرة.----- 47
- جدول (3 – 2) : الحجم البلوري لكل من الكرافيت و أوكسيد الكرافين و العينات المحضرة.----- 51

1.1 مقدمة عامة

General Introduction

اكتسبت تقنية النانو اهتمامًا كبيرًا بمرور الوقت. المكون الأساسي لتقنية النانو هو الجسيمات النانوية. الجسيمات النانوية هي جسيمات تتراوح أبعادها بين 1 و 100 نانومتر وتتكون من الكربون أو المعدن أو أكاسيد المعادن أو المواد العضوية [1]. تظهر الجسيمات النانوية خواصًا فيزيائية وكيميائية وبيولوجية فريدة على نطاق النانو مقارنةً بجزيئاتها ذات المقاييس الأعلى. هذه الظاهرة ناتجة عن مساحة سطح أكبر نسبيًا للحجم ، وزيادة التفاعل أو الاستقرار في عملية كيميائية ، وتعزيز القوة الميكانيكية ، إلخ أدت خصائص الجسيمات النانوية إلى استخدامها في تطبيقات مختلفة [2].

2.1 المواد النانوية واصنافها واشكالها.

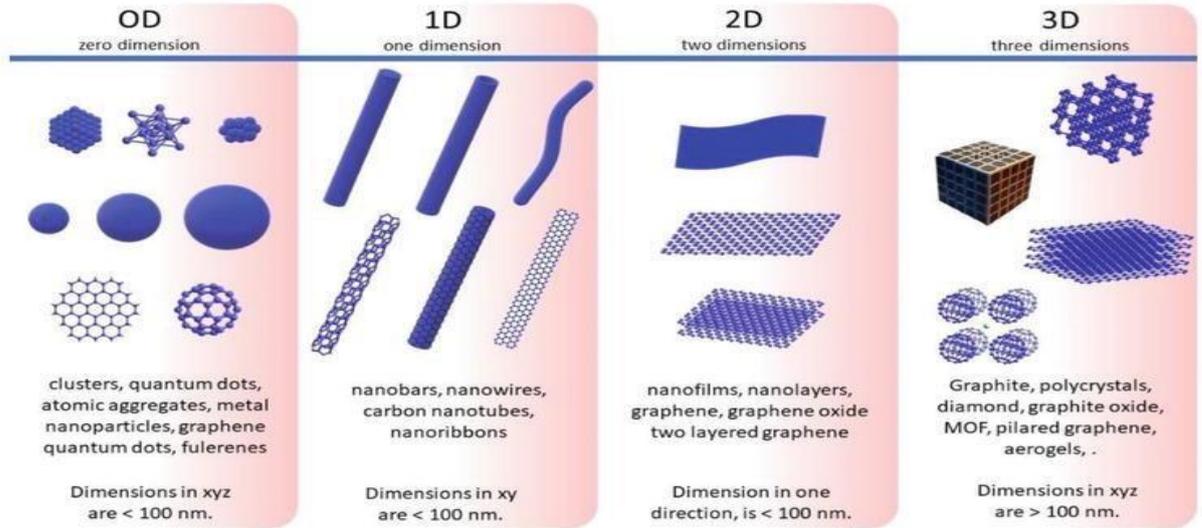
Nanomaterial shapes and classification

المواد النانوية هي الحجر الأساس في علم النانو ومن المتوقع أن تلعب تكنولوجيا النانو دورًا مهمًا في الاقتصاد والتكنولوجيا والحياة البشرية بشكل عام في المستقبل. تتبع الاهتمامات القوية في المواد النانوية من خصائصها ووظائفها الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تختلف غالبًا بشكل كبير عن نظيراتها الأخرى. العديد من هذه الخصائص الفريدة واعدة للغاية للتطبيقات التكنولوجية الناشئة ، بما في ذلك الإلكترونيات النانوية ، النانو الضوئية ، الطب الحيوي، الاتصالات وتخزين المعلومات ، تحويل الطاقة ، الأدوية ، مواد التجميل ، حماية البيئة واستكشاف الفضاء. واحدة من أكثر الجوانب الرائعة والمفيدة للمواد النانوية هي خواصها البصرية ، بما في ذلك الامتصاص الخطي وغير الخطي [3] الشكل 1-1 يمثل اصناف المواد النانوية المختلفة [4].

اما اشكال المواد النانوية فتصنف الى:

- **النقطة الكمية *quantitative point*** : عبارة عن تركيب نانوي شبة موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح أبعاده بين 2-10 نانومتر وهذا يقابل 10-50 ذرة في القطر الواحد ، أو 100-100000 ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة [5].

- **الاسلاك النانوية Nanowires** : و هي أسلاك بقطر قد يقل عن نانو متر واحد و بأطوال مختلفة ، أي بنسبة طول الى عرض تزيد عن 1000 مرة لذا فهي تلحق بالمواد ذات البعد الواحد ، و كما هو متوقع ، فهي تتفوق على الأسلاك التقليدية ثلاثية الأبعاد ، و ذلك لأن الإلكترونات تنحصر كميأ باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك الموجودة في المادة الحجمية bulk. تقتني الأسلاك النانوية عدة أشكال منها الحلزونية أو متماثلة خماسية الشكل [5].
- **الألياف النانوية Nanofibres** : لاقت الألياف النانوية اهتماما كبيرا لتطبيقاتها الصناعية ، و لها العديد من الأشكال كالألياف السداسية و الحلزونية ، و من أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات . تتصف الألياف النانوية بأن نسبة مساحة السطح الى الحجم كبيرة ، حيث أن عدد ذرات السطح كبير مقارنة بالعدد الكلي مما يكسبها خواص ميكانيكية متميزة كالصلابة و قوة الشد و غيرها [6] .
- **الجسيمات النانوية Nanoparticles** : و هي عبارة عن تراكم ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع ذرات الى مليون ذرة ، مرتبطة ببعضها بشكل كروي بنصف قطر أقل من 100 نانومتر ، فجسيم نصف قطره نانو متر واحد سوف يحتوي على 25 ذرة أغلبها على سطح الجسيم ، من ميزات الجسيمات النانوية هو إمكانية تعلقها داخل سائل أو محلول دون أن تطفو أو تنغمر و ذلك لأن التفاعل بين سطح الجسيمات و السائل يكون قويا بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما [6].
- **المركبات النانوية Nanocomposites** : هي عبارة عن مواد يضاف اليها جسيمات نانوية خلال تحضير تلك المواد ، و نتيجة لذلك فإن المادة النانوية تظهر تطورا كبيرا في ميزات التوصيل الكهربائي و الحراري للمادة ، و قد يسفر إضافة انواع أخرى من الجسيمات النانوية الى تحسين الخصائص الضوئية و كذلك الخصائص الميكانيكية كالقوة و الصلابة . يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة منخفضة جدا بحدود 0,05% - 5% لأن نسبة المساحة السطحية الى الحجم تكون عالية ، من المركبات النانوية المشهورة الآن هي المركبات البوليميرية النانوية [7].

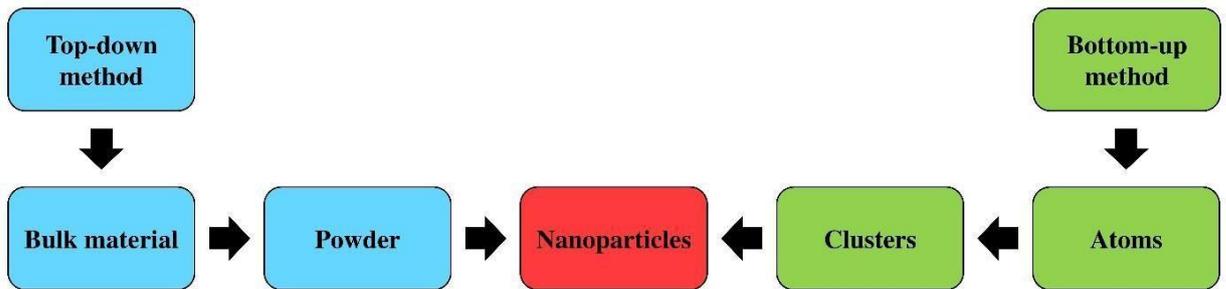


شكل: 1-1 يبين أصناف المواد النانوية المختلفة [4].

3.1 طرق إنتاج المواد النانوية

Method for preparing nanomaterials

يتم تصنيع الجسيمات النانوية بطرق مختلفة يتم تصنيفها إلى طريقة من أسفل إلى أعلى أو من أعلى إلى أسفل. يتم تقديم تمثيل مبسط للعملية في الشكل 1-2.



شكل: 1-2 مراحل تحضير المواد النانوية [8]

1.3.1 طريقة من أسفل إلى أعلى

Bottom to up method

الطريقة التصاعدية أو البناءه هي تراكم المواد من الذرة إلى العناقيد إلى الجسيمات النانوية .
تعتبر سول-جل ، والغزل ، وترسب البخار الكيميائي (chemical vapor deposition)CVD ،
والتحلل الحراري ، والتخليق الحيوي من أكثر الطرق التصاعدية شيوعاً المستخدمة في إنتاج
الجسيمات النانوية .

A: سول جل Sol-Gel:

محلول غروي من المواد الصلبة المعلقة في مرحلة سائلة. الجل - جزيء صلب مغمور في مذيب
Sol-gel. هي الطريقة الأكثر تفضيلاً من أسفل إلى أعلى بسبب بساطتها ولأن معظم الجسيمات
النانوية يمكن تصنيعها من هذه الطريقة. إنها عملية كيميائية رطبة تحتوي على محلول كيميائي يعمل
كمقدمة لنظام متكامل من الجسيمات المنفصلة. أكاسيد المعادن والكلوريدات هي السلائف المستخدمة
عادة في عملية سول-جل [9]. يتم بعد ذلك تشتيت المادة الأولية في سائل مضيف إما عن طريق
الاهتزاز أو التحريك أو الصوتنة (sonication) ، ويحتوي النظام الناتج على مرحلة سائلة وصلبة.
يتم إجراء فصل الطور لاستعادة الجسيمات النانوية بطرق مختلفة مثل الترسيب والترشيح والطرء
المركزي وتتم إزالة الرطوبة عن طريق التجفيف [10].

B: الغزل Spinning

يتم توليف الجسيمات النانوية عن طريق الغزل بواسطة مفاعل قرص دوار SDR. يحتوي على قرص
دوار داخل غرفة / مفاعل حيث يمكن التحكم في المعلمات الفيزيائية مثل درجة الحرارة. يملأ المفاعل
عموماً بالنيتروجين أو الغازات الخاملة الأخرى لإزالة الأوكسجين بالداخل وتجنب التفاعلات
الكيميائية [11]. يتم تدوير القرص بسرعة مختلفة حيث يتم ضخ السائل ، أي المادة الأولية والماء ،
يتسبب الدوران في اندماج الذرات أو الجزيئات معاً وترسيبها وتجميعها وتجفيفها [12]. تحدد معلمات
التشغيل المختلفة مثل معدل تدفق السائل ، وسرعة دوران القرص ، ونسبة السائل / السلائف ، وموقع
التغذية ، وسطح القرص ، وما إلى ذلك ، الخصائص النانوية التي تم تصنيعها من SDR.

C: ترسيب البخار الكيميائي CVD

ترسيب البخار الكيميائي هو ترسب غشاء رقيق من المواد المتفاعلة الغازية على ركيزة ، يتم الترسيب في غرفة تفاعل عند درجة حرارة محيطة عن طريق دمج جزيئات الغاز. يحدث التفاعل الكيميائي عندما تتلامس الركيزة الساخنة مع الغاز المدمج [13]. ينتج عن هذا التفاعل طبقة رقيقة من المنتج على سطح الركيزة يتم استعادتها واستخدامها. درجة حرارة الركيزة هي العامل المؤثر في عملية ترسيب البخار الكيميائي. مزايا طريقة ترسيب البخار هي توليد جزيئات نانوية شديدة النقاء وموحدة وصلبة وقوية. مساوئ طريقة ترسيب البخار الكيميائي هي الحاجة إلى معدات خاصة والمنتجات الثانوية الغازية شديدة السمية [14].

D: الانحلال الحراري Thermal decay

الانحلال الحراري هو العملية الأكثر استخداماً في الصناعات لإنتاج الجسيمات النانوية على نطاق واسع. إنه ينطوي على حرق السلانف باللهب. المادة الأولية هي إما سائل أو بخار يتم تغذيته في الفرن بضغط عال من خلال ثقب صغير حيث تحترق هذه المادة [15]. ثم يتم تصنيف غازات الاحتراق أو المنتج الثانوي لاستعادة الجسيمات النانوية. بعض الأفران تستخدم الليزر والبلازما بدلاً من اللهب لإنتاج درجة حرارة عالية لتبخر سهل [16]. مزايا الانحلال الحراري هي عملية بسيطة وفعالة جداً من حيث التكلفة ومستمرة وذات إنتاجية عالية.

E: التخليق الحيوي Bio synthesis

التخليق الحيوي هو نهج صديق للبيئة لتخليق الجسيمات النانوية غير السامة والقابلة للتحلل. يستخدم التخليق الحيوي البكتيريا والمستخلصات النباتية والفطريات وما إلى ذلك جنباً إلى جنب مع السلانف لإنتاج الجسيمات النانوية بدلاً من المواد الكيميائية التقليدية لأغراض الاختزال الحيوي والتغطية. تتمتع الجسيمات النانوية المصنعة حيوياً بخصائص فريدة ومحسنة تجد طريقها في التطبيقات الطبية الحيوية [17].

Top to down method

2-3-1 طريقة من أعلى إلى أسفل

الطريقة التنازلية أو التدميرية هي اختزال مادة حجميه إلى جسيمات نانومترية. يعد الطحن الميكانيكي والطباعة الحجرية النانوية والاستئصال بالليزر والرش والتحلل الحراري من أكثر طرق تصنيع الجسيمات النانوية استخداماً

A: الطحن الميكانيكي Mechanical milling

من بين الطرق المختلفة من أعلى إلى أسفل ، يعد الطحن الميكانيكي هو الأكثر استخدامًا على نطاق واسع لإنتاج العديد من الجسيمات النانوية حيث يتم استخدام الطحن الميكانيكي بعد التلدين للجسيمات النانوية أثناء التوليف حيث يتم طحن العناصر المختلفة في جو خامل [18].

العوامل المؤثرة في الطحن الميكانيكي هي تشوه البلاستيك الذي يؤدي إلى شكل الجسيمات ، ويؤدي الكسر إلى تقليل حجم الجسيمات ويؤدي للحم البارد إلى زيادة حجم الجسيمات.

B : الطباعة الحجرية النانوية Stone nano printing

إن الطباعة الحجرية النانوية هي دراسة تصنيع الهياكل النانومترية ذات البعد الواحد على الأقل في نطاق الحجم من 1 إلى 100 نانومتر. هناك العديد من عمليات الطباعة على سبيل المثال البصمة الضوئية ، والحزمة الإلكترونية ، ومضاعفة الفوتون ، والبصمة النانوية ، والطباعة الحجرية بمسبار المسح [19]. الطباعة الحجرية بشكل عام هي عملية طباعة الشكل أو الهيكل المطلوب على مادة حساسة للضوء والتي تزيل بشكل انتقائي جزءًا من المادة لإنشاء الشكل والبنية المطلوبين. تتمثل المزايا الرئيسية للطباعة الحجرية النانوية في الإنتاج من جسيم نانوي واحد إلى كتلة بالشكل والحجم المطلوبين. العيوب هي متطلبات المعدات المعقدة والتكلفة المرتفعة [20].

C: الاستئصال بالليزر Laser Ablation

يعد تخليق الاستئصال بالليزر في المحلول (LASiS) laser ablation synthesis in solution طريقة شائعة لإنتاج الجسيمات النانوية من المذيبات المختلفة. يؤدي تشجيع معدن مغمور في محلول سائل بواسطة شعاع ليزر إلى تكثيف عمود البلازما الذي ينتج جسيمات نانوية [20]. إنها طريقة موثوقة من أعلى إلى أسفل توفر حلاً بديلاً للاختزال الكيميائي التقليدي للمعادن لتخليق الجسيمات النانوية القائمة على المعادن. نظرًا لأن LASiS يوفر تركيباً مستقرًا للجسيمات النانوية في المذيبات العضوية والمياه التي لا تتطلب أي عامل استقرار أو مواد كيميائية ، فهي عملية "خضراء"

D : الترذيد Sputtering

الترذيد هو ترسيب الجسيمات النانوية على سطح عن طريق إخراج الجزيئات منه عن طريق الاصطدام بالأيونات [21]. عادة ما يكون الرش هو ترسب طبقة رقيقة من الجسيمات النانوية متبوعًا بالتلدين.

تحدد سماكة الطبقة ودرجة الحرارة ومدة التلدين ونوع الركيزة وما إلى ذلك شكل وحجم الجسيمات النانوية [22].

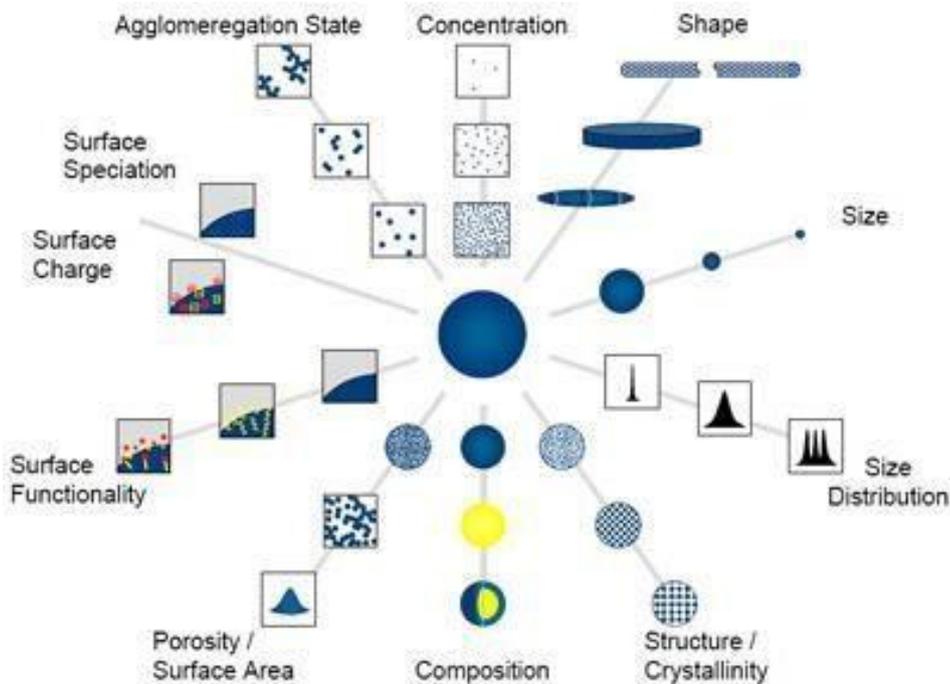
E: التحلل الحراري Thermal analyte

التحلل الحراري هو تحلل كيميائي ماص للحرارة ناتج عن الحرارة التي تكسر الروابط الكيميائية في المركب [23]. درجة الحرارة المحددة التي يتحلل عندها عنصر كيميائياً هي درجة حرارة التحلل. يتم إنتاج الجسيمات النانوية عن طريق تحلل المعدن عند درجات حرارة محددة من خلال تفاعل كيميائي ينتج عنه منتجات ثانوية.

4.1 خواص المواد النانوية.

Properties of nanomaterials

تحدد الخصائص الفريدة إمكانات وتطبيق الجسيمات النانوية. يتم إجراء توصيف الجسيمات النانوية من خلال تقنيات قياس مختلفة تم تلخيصها في الشكل 1-3.



شكل: 1-3 خواص المواد النانوية [24]

Size 1-4-1 الحجم

يعتبر الجسيم أحد أهم القياسات الأساسية لتوصيف الجسيمات النانوية. إنه يحدد حجم وتوزيع الجسيم وما إذا كان يقع تحت مقياس النانو أو المقياس الصغير. يتم قياس حجم الجسيمات وتوزيعها بشكل شائع باستخدام المجهر الإلكتروني. تستخدم صور مجهر المسح الإلكتروني SEM ومجهر النفاذية الإلكترونية TEM لقياس الجسيمات والعناقيد بينما تستخدم طرق حيود الليزر لقياس العينات الحجمية في الطور الصلب [25]. يتم قياس الجسيمات في الطور السائل باستخدام التحليل الطيفي لارتباط الفوتون والطررد المركزي. تكون الجسيمات في المرحلة الغازية صعبة وغير مستقرة في استخدام تقنيات التصوير.

Surface area 2-4-1 المساحة السطحية

تعد مساحة السطح أيضًا عاملاً مهمًا في توصيف الجسيمات النانوية. مساحة سطح الجسيمات النانوية إلى الحجم لها تأثير كبير على أدائها وخصائصها. يتم قياس مساحة السطح الأكثر شيوعًا باستخدام تحليل الانتقال البزتروني النفقي (BET (Bastron Emmitted Tunling). المعايير البسيطة كافية لتحليل مساحة السطح للجسيمات في الطور السائل، لكنها عملية ذات تكلفة عالية. ومن ثم يتم استخدام التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي (NMR (nuclear magnatic resonate). يتم استخدام SMPS المعدل ومحلل التنقل التفاضلي (DMA (Diffreation Migration Anylate) لقياس سطح الجسيمات النانوية في المرحلة الغازية [26].

Formation 3-4-1 التكوين

يحدد التركيب الكيميائي درجة نقاء وأداء الجسيمات النانوية. قد يؤدي وجود عناصر ثانوية أعلى أو عناصر غير مرغوبة في الجسيمات النانوية إلى تقليل كفاءتها كما يؤدي إلى تفاعل ثانوي وتلوث في العملية. يتم إجراء قياس التركيب عادةً عن طريق التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي بالأشعة السينية (XPS (X-Ray Photon Spectrum [27]. تتضمن بعض التقنيات التفاعل الكيميائي للجسيمات متبوعًا بالتحليل الكيميائي الرطب مثل قياس الطيف الكتلي والتحليل الطيفي للانبعاثات الذرية والكروماتوجرافيا الأيونية. يتم جمع الجسيمات في المرحلة الغازية إما عن طريق الترشيح أو الكهروستاتيكية ويتم استخدام تقنيات القياس الطيفي أو الكيميائية الرطبة للتحليل [28].

4-4-1 مورفولوجيا السطح Surface morphology

تمتلك الجسيمات النانوية أشكالاً وبنى سطحية مختلفة تلعب دوراً رئيسياً في استغلال خصائصها. تشمل بعض الأشكال على شكل كروي ، مسطح ، أسطواني ، أنبوبي او مخروطي وغير منتظمة مع سطح مثل البلوري أو غير المتبلور مع التوحيد أو المخالفات على السطح. يتم تحديد السطح بشكل عام بواسطة تقنيات التصوير بالمجهر الإلكتروني مثل SEM (Scanning Electron Microscopy) و TEM (Tunling Electron Microscopy). تنترسب الجسيمات في الطور السائل على السطح ويتم تحليلها بينما يتم التقاط الجسيمات في الطور الغازي كهربائياً أو بالترشيح للتصوير باستخدام المجهر الإلكتروني [29].

5-4-1 شحنة السطح Surface Charge

تحدد شحنة السطح أو شحنة الجسيم النانوي تفاعلاته مع الهدف. بشكل عام ، يتم استخدام مقياس جهد زيتا لقياس الشحنات السطحية واستقرار تشتتها في محلول [29]. يستخدم محلل التنقل التفاضلي لتحديد شحنة الجسيمات النانوية في المرحلة الغازية.

6-4-1 التبلور Crystallization

هو دراسة ترتيب الذرات والجزيئات في المواد الصلبة البلورية. يتم إجراء دراسة البلورات للجسيمات النانوية بواسطة حيود الأشعة السينية أو حيود الإلكترون أو النيوترون لتحديد الترتيب الهيكلي [30].

5.1 تطبيقات المواد النانوية

Applications of nanomaterial's

فيما يلي بعض التطبيقات المهمة للجسيمات النانوية.

Cosmetic and sun screen

1-5-1 مستحضرات التجميل وواقبات الشمس

يفتقر واقي الشمس التقليدي للحماية من الأشعة فوق البنفسجية UV إلى الاستقرار على المدى الطويل أثناء الاستخدام. يوفر الواقي من الشمس بما في ذلك الجسيمات النانوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم مزايا عديدة. وجدت خاصية الحماية من الأشعة فوق البنفسجية لأكسيد التيتانيوم وجسيمات أكسيد الزنك

النانوية لأنها شفافة للضوء المرئي وكذلك تمتص وتعكس الأشعة فوق البنفسجية وجدت طريقها لاستخدامها في بعض واقيات الشمس. تستخدم بعض أحمر الشفاه جزيئات أكسيد الحديد النانوية كصبغة [31].

2-5-1 الإلكترونيات Electronics

إن الحاجة المتزايدة لشاشات العرض ذات الحجم الكبير والسطوع العالي في الأيام الأخيرة المستخدمة في شاشات الكمبيوتر والتلفزيون تشجع على استخدام الجسيمات النانوية في تقنية العرض. على سبيل المثال ، تستخدم تيلورايد الرصاص النانوي ، وكبريتيد الكاديوم ، وسيلينيد الزنك ، والكبريتيد ، في الصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LED (Light Emitted Diode للشاشات الحديثة [32].

أدى التطور في الإلكترونيات الاستهلاكية المحمولة مثل الهواتف المحمولة وأجهزة الكمبيوتر المحمولة إلى زيادة الطلب على بطاريات مدمجة وخفيفة الوزن وعالية السعة. الجسيمات النانوية هي الخيار الأمثل للوحات الفاصلة في البطاريات. يمكن تخزين طاقة أكبر بكثير مقارنة بالبطاريات التقليدية بسبب هيكلا الرغوي الهوائي. تتطلب البطاريات المصنوعة من النيكل البلوري النانوي وهيدرات المعادن ، نظرًا لمساحة سطحها الكبيرة ، إعادة شحن أقل وتستمر لفترة أطول [32].

تستخدم الزيادة في التوصيل الكهربائي للجسيمات النانوية للكشف عن غازات مثل NO_2 و NH_3 . ويرجع ذلك إلى زيادة مسام الجسيمات النانوية بسبب نقل الشحنة من الجسيمات النانوية إلى أكسيد النيتروجين لأن جزيئات الغاز تربطها ببعضها البعض مما يجعلها مستشعرات غاز أفضل [33].

3-5-1 المحفزات Catalysts

تحتوي الجسيمات النانوية على مساحة سطح عالية توفر نشاطاً تحفيزياً أعلى. نظرًا لنسبة السطح إلى الحجم الكبيرة جدًا ، تعمل الجسيمات النانوية كمحفز فعال في إنتاج المواد الكيميائية. أحد التطبيقات المهمة هو استخدام الجسيمات النانوية البلاتينية في المحولات المحفزة للسيارات لأنها تقلل من كمية البلاتين المطلوبة بسبب مساحة السطح العالية جدًا للجسيمات النانوية وبالتالي تقليل التكلفة بشكل كبير وتحسين الأداء. بعض التفاعلات الكيميائية على سبيل المثال ، يتم إجراء اختزال أكسيد النيكل إلى نيكل معدني Ni باستخدام الجسيمات النانوية [34].

4-5-1 الطب Medicine

حسنت تقنية النانو المجال الطبي باستخدام الجسيمات النانوية في توصيل الأدوية. يمكن توصيل الدواء إلى خلايا معينة باستخدام الجسيمات النانوية [34]. يتم تقليل إجمالي استهلاك الدواء والآثار الجانبية بشكل كبير عن طريق وضع الدواء في المنطقة المطلوبة بالجرعة المطلوبة. هذه الطريقة تقلل التكلفة والآثار الجانبية. يمكن إجراء إعادة إنتاج الأنسجة التالفة وإصلاحها بمساعدة تقنية النانو. يمكن استبدال العلاجات التقليدية مثل الغرسات الاصطناعية وزرع الأعضاء بهندسة الأنسجة. أحد الأمثلة على ذلك هو نمو العظام بواسطة الأنابيب النانوية الكربونية [35]. استخدام الذهب في الطب ليس بالشيء الجديد. في الأيورفيدا ، وهو نظام طبيهندي ، يستخدم الذهب في العديد من الممارسات. وصفة واحدة شائعة هي استخدام الذهب لتقوية الذاكرة. لتعزيز اللياقة العقلية للطفل ، يتم تضمين الذهب في بعض التطبيقات الطبية [36].

5-5-1 البناء Building

حسنت تقنية النانو عمليات البناء بجعلها أسرع ، وغير مكلفة وأكثر أماناً. على سبيل المثال ، عندما يتم خلط SiO_2 (nanosilica) بالخرسانة العادية ، يمكن للجسيمات النانوية تحسين خصائصها الميكانيكية ، وكذلك تحسين المتانة. تزيد إضافة جزيئات الهيماتيت Fe_2O_3 النانوية من قوة الخرسانة. الصلب هو أكثر المواد المتاحة والمستخدمة على نطاق واسع في البناء. يمكن تحسين خصائص الفولاذ باستخدام تقنية النانو في الفولاذ ، على سبيل المثال في بناء الجسور ، فإن استخدام الفولاذ بحجم النانو يوفر كابلات فولاذية أقوى [37]. مادة البناء المهمة الأخرى هي الزجاج. يتم إجراء بحث مكثف حول تطبيق تقنية النانو في زجاج البناء.

نظراً لأن جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية لها خصائص تعقيم ومضادة للبكتريا وتحفز التفاعل الكيميائي القوي الذي يحطم المركب العضوي المتطاير VOV والملوثات العضوية ، فإنه يتم استخدامه لطلاء الزجاج [38]. يوفر استخدام تقنية النانو حجماً أفضل للضوء والحرارة التي تخترق النوافذ. يتم الحصول على الدهانات التي تتمتع بقدرات الشفاء الذاتي ومقاومة التآكل والعزل عن طريق إضافة الجسيمات النانوية إلى الدهانات. تعمل الخاصية المقاومة للماء لهذه الدهانات على مقاومة الماء وبالتالي يمكن استخدامها لتغليف الأنابيب المعدنية لتوفير الحماية من هجوم المياه المالحة. تعمل إضافة الجسيمات النانوية في الدهانات أيضاً على تحسين أدائها من خلال جعلها أخف وزناً بخصائص محسنة [39] ، لذلك عند استخدامها على سبيل المثال في الطائرات ، قد تقلل من وزنها الإجمالي وكمية الطلاء المطلوبة ، وهو أمر ملائم للبيئة وكذلك شركة لتحسين توفير التكاليف.

6-5-1 الطاقة المتجددة ومعالجة البيئة Renewable energy and environmental process

جعلت الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة للجسيمات النانوية خياراً مثالياً لاستخدامها في الوقت الحاضر في المعالجة البيئية لتحسين الأداء في قطاع الطاقة المتجددة. تحدث الجسيمات النانوية في الطبيعة نفسها ووجد أن بعضها يعالج البيئة [40].

يتم استخدام المعالجة البيئية باستخدام الجسيمات النانوية أو المعالجة النانوية بنجاح لمعالجة أو تطهير الهواء والماء والتربة لأكثر من عقد [41]. تعد المعالجة النانوية أحد الحلول الفعالة لأنها توفر معالجة في الموقع تلغي الحاجة إلى ضخ المياه الجوفية للمعالجة والحاجة إلى الحفر للوصول إلى الوجهة المستهدفة. يتم حقن الجسيمات النانوية في الموقع المطلوب ويتم حملها على طول تدفق المياه الجوفية وتطهير المياه عن طريق تجميد الملوثات. الآلية العامة التي تنطوي على إزالة التلوث هي تفاعلات الأكسدة والاختزال.

تستخدم الجسيمات النانوية لمعالجة المياه السطحية عن طريق التطهير والتنقية والتحلية. من المرجح أن تكون بعض الملوثات عبارة عن معادن ثقيلة ومسببات الأمراض والملوثات العضوية. لقد ثبت أنه فعال ويلغي الحاجة إلى المواد الكيميائية التي قد تنتج في بعض الأحيان نواتج تفاعل ثانوي.

يعد الانسكاب النفطي أحد المشكلات الرئيسية في جميع أنحاء العالم حيث قد ينتشر على مسافات طويلة جداً. يعد تنظيفها بالطرق التقليدية أمراً صعباً ويستغرق وقتاً طويلاً مما يجعل الموقف أسوأ لأنه قد ينتشر أكثر. تستخدم الجسيمات النانوية أيضاً لتنظيف انسكابات النفط وقد ثبت أيضاً أنها طريقة فعالة.

الاستخدام الرئيسي للجسيمات النانوية هو معالجة مياه الصرف الصحي البلدية والصناعية. يرجع استبدال الجسيمات النانوية للمواد الكيميائية التقليدية إلى تكلفة أقل وكفاءة أعلى وكمية أقل مطلوبة للمعالجة. الترشيح النانوي هو نظام ترشيح غشائي حديث لتنقية المياه يستخدم على نطاق واسع في صناعات الأغذية والألبان.

تلوث التربة هو أيضاً مصدر قلق متزايد. يتم تنظيف التربة الملوثة أو معالجتها باستخدام الجسيمات النانوية عن طريق حقن الجسيمات النانوية في مواقع مستهدفة محددة للتلوث بالمعادن الثقيلة، والنفايات الصناعية السامة، وما إلى ذلك.

تستخدم كمحفز نانوي في التفاعلات الغازية. المنطقة الأكثر استخدامًا هي المداخل الصناعية لتقليل مستوى الملوثات إلى الحدود المقررة أو الإزالة الكاملة التي تقلل من تلوث الهواء [41].

6.1 أشباه الموصلات واصنافها

Semiconductor and its classification

تحدد الطريقة الفيزيائية التي تتجمع بها الذرات معًا لتشكل بنية بلورية خصائص المادة [42].

علاوة على ذلك ، توجد اختلافات كبيرة في الخصائص بين المواد البلورية وغير البلورية التي لها نفس التركيب. يمكن تصنيف بنية أشباه الموصلات إلى مجموعتين حسب ترتيب ذراتها:

1. بلوري.

2. غير بلوري (غير متبلور)

يتميز كل نوع بحجم المنطقة المرتبة داخل المادة.

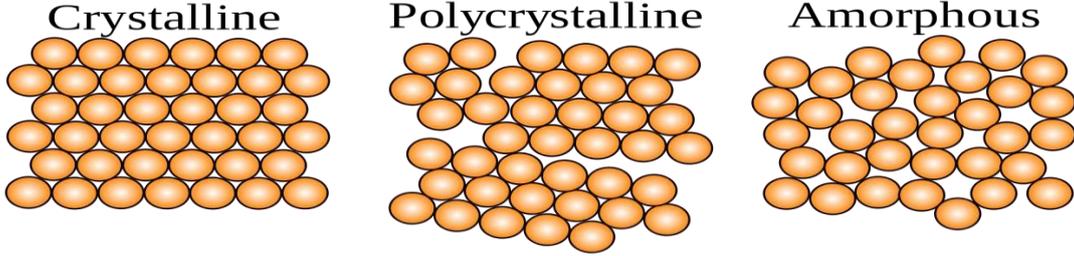
يتكون شبه الموصل البلوري من ترتيب ثلاثي الأبعاد للذرات بترتيب منتظم ومحدد وطويل المدى. لديهم تركيبية متجانسة ذات شكل هندسي مميز. وهي بشكل عام متباينة الخواص [43] هناك نوعان من مجموعة الذرات المرتبة في أشباه الموصلات البلورية: الأول هو أشباه الموصلات البلورية المفردة. في هذا النوع هناك دورية للشبكة التي تمتد من خلال المادة. لذلك ، تتمتع هذه المواد بدرجة عالية من الترتيب ، وبالتالي لها ترتيب بعيد المدى (LRO) في ثلاثة أبعاد [44] كما هو موضح في الشكل (4-1).

النوع الثاني هو كريستالات أشباه الموصلات يتكون هذا الهيكل من العديد من البلورات المفردة الصغيرة المعروفة باسم الحبيبات أو البلورات التي يتم فصلها بحدود حبيبية تحتوي كل منها على مجموعة دورية من الذرات وتعتبر لتمرير ترتيب طويل المدى، بينما الحبيبات في الحالة متعددة البلورات تمتلك ترتيب قصير المدى (SRO) مع مواقع حبيبات عشوائية وتغليف بالشكل والاتجاه [44] كما هو موضح في الشكل (4-1).

تم إنتاج ودراسة أغشية أشباه الموصلات الرقيقة في شكل متعدد البلورات لعدة عقود ، ويتم إنتاج معظم مواد أشباه الموصلات الجديدة في شكل متعدد البلورات قبل الانتقال إلى بلورة مفردة [45].

في أشباه الموصلات غير المتبلورة ، يتم ترتيب الذرات بترتيب غير منتظم وقصير المدى. فهي ليست متجانسة في تكوينها. أهم الخواص ليس لديها نقطة انصهار حادة [46].

شكل 1-4 يمثل الاصناف المختلفة من أشباه الموصلات.



الشكل 1-4: يمثل اصناف المواد النانوية المختلفة [46].

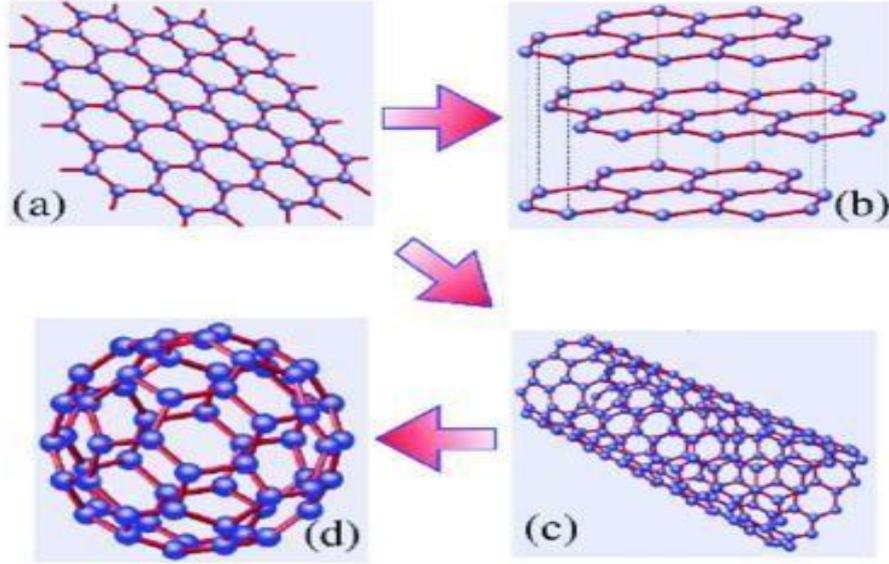
7.1 أوكسيد الكرافين

Graphene-Oxide

أوكسيد جرافين هو الاسم الذي يطلق على طبقة واحدة من الكرافيت ، تتكون من ذرات كربون هجينة sp^2 مرتبة في شبكة خلية نحل ، وتتكون من شبكتين فرعيتين مثلثتين متداخلتين A و B الشكل 1-5 وهي البنية الأساسية للكربون المتأصلات ذات الأبعاد الأخرى المشابهة للفوليرين والأنابيب النانوية الكربونية [47]. يعتبر الكرافين ، بصفته لوح كربون ثنائي الأبعاد ، مادة ممتازة لها خصائص استثنائية مثل المساحة السطحية العالية ، والضوضاء الكهربائية القليلة وخصائص النقل الفريدة [47]. يتمتع الكرافين بكفاءة أعلى بالإضافة إلى هيكله الفريد ثنائي الأبعاد وله خصائص كيميائية فريدة مثل الخصائص الكهربائية والضوئية والميكانيكية المتميزة.

نظرًا لخصائصه الممتازة ، فقد تم استخدام الكرافين بشكل شائع في عدد من الطرق ، مثل توليد الطاقة ، والإلكترونيات ، وترانزستور تأثير المجال [47]. وقد ثبت أيضًا أن الكرافين استخدامات محتملة في الكشف عن الجزيئات ، سواء التجريبية أو النظرية. يمكن اختيار الكرافين كمادة جديدة للامتصاص بسبب أبعاده المنخفضة ومساحة السطح الواسعة [48].

الكرافين عبارة عن شبة موصلات ذو فجوة صفرية مع نطاقات التكافؤ والتوصيل التي تلامس زاوية منطقة بريليون في نقاط ديرالك. يعتمد تطوير الإلكترونيات القائمة على الكرافين على القدرة على فتح فجوة نطاق مضبوطة ، وقد تم تطوير أساليب مختلفة لتصنيع جهاز الكرافين عالي الأداء من خلال هندسة فجوات النطاق الخاصة بهم لتحسين خصائصه الشبه الموصلة [49].

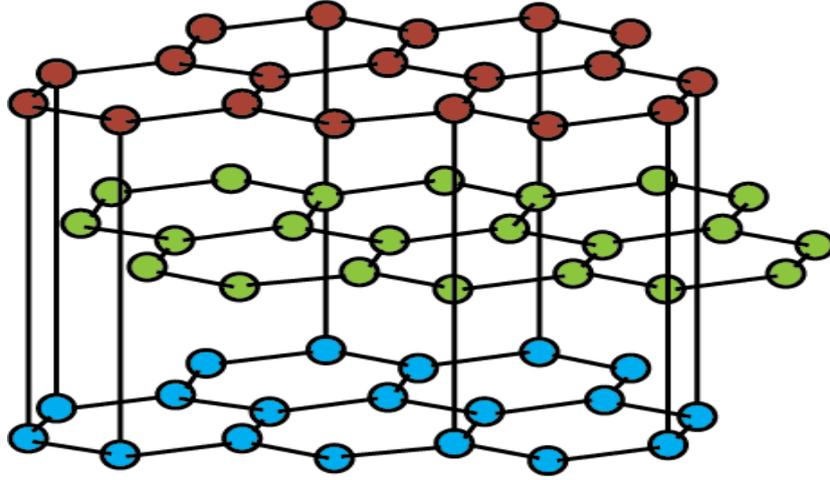


الشكل 5-1: بين الكرافيين ومشتقاته الأساسية a يمثل الكرافيين، b يمثل الكرافيت، c نانوتيوب، d الفولرين [49].

Graphite

8.1 الكرافيت

الكرافيت هو أحد صور الكربون، و هو مادة ذات هيكل سداسي الطبقات حيث يكون التباعد بين طبقاته 335 نانوميتر أو أكثر و يكون ذا تهجين sp^2 ثلاث أو اصر مترابطة من ذرات الكربون [50]. يصنف الكرافيت الى فئتين هما : فئة خام الكرافيت الموجودة أصلاً في القشرة الأرضية، و فئة الكرافيت المصنوع Graphite synthetic والذي يصنع عمليا من فحم الكوك، يكون الكرافيت بفئتيه على شكل طبقات أفقية ممتدة ذات سمك رقيق Thin Layers Horizontal لذلك فهو يقع ضمن صنف المواد ثنائية البعد، حيث تتشكل هذه الطبقات الرقيقة بواسطة الأواصر التساهمية التي تربط ذرات الكربون مع بعضها مكونة مجموعات كاربونية سداسية منتظمة، يحصل الكرافيت على اهتمام علماء تكنولوجيا النانو وذلك بسبب خاصيتين مهمتين هما : القوة Strength، و التوصيلية الكهربائية العالية Electrical Conductivity و ذلك لكون ذراته ذات أواصر تساهمية بثلاثة من إلكترونات التكافؤ بينما يبقى الإلكترون الرابع حراً و يكون التأصر بين طبقات الكرافيت هو قوى فاندرفالز van der Waals مما يجعل فصل طبقاته بسهولة [51]. يستخدم الكرافيت في تصنيع أقلام الرصاص كما أنه يستخدم في العديد من القطاعات الصناعية و بشكل رئيسي مثل الأجهزة الكهربائية، البطاريات، الأقطاب الكهربائية و صناعة أفران القوس الكهربائي المستخدمة في صهر الفلزات، بالإضافة الى استخدامه في مواد التشحيم [52]. يوضح الشكل 6-1 تركيب مادة الكرافيت.



الشكل 6-1: يمثل التركيب الهندسي للكرافيت [52].

9.1 تحضير أكسيد الكرافين بواسطة طريقة همر التقليدية والمعدلة.

Preparation graphene-oxide by modify and formal Hummer method

طريقة همر التقليدية هي إحدى الطرق الكيميائية لتحضير أكسيد الكرافين، و يتم ذلك بإضافة برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ الى خليط من الكرافيت و نترات الصوديوم $NaNO_3$ و حامض الكبريتيك H_2SO_4 ، تعد هذه الطريقة من الطرق السائدة لتحضير كميات كبيرة من أكسيد الكرافين [53]. اما طريقة همر المعدلة، تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع لتحضير كميات كبيرة من أكسيد الكرافين، ففي هذه الطريقة يتم إضافة 1gm من مسحوق الكرافيت النقي و الناعم و 1gm من نترات الصوديوم و 6gm من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ مع إضافة 46ml من حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 في حمام ثلجي لمدة ساعتين و بعد الإضافة يرفع الحمام الثلجي، بعد ذلك يحرك المزيج باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic stirrer و لمدة ثلاثة أيام بدرجة حرارة المختبر، لوحظ تغير لون المزيج من اللون الأخضر الى اللون البني. فيما بعد أضيف 6ml من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بشكل بطيء و 200ml من الماء المقطر حيث لوحظ تغير لون المزيج من اللون البني الى اللون الأصفر و هذا يشير الى تكون أكسيد الكرافين. بعد ذلك، يتم فصل أكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي Centrifuge عند 6000 rpm. بعدها يتم غسله و تنقيته باستخدام حامض الهيدروكلوريك HCL و الماء المقطر [54].

10.1 الخواص البصرية والانتقالات المباشرة وغير المباشرة للمواد

Optical properties and direct and indirect transitions for semiconductours

يعد الامتصاص البصري أهم عملية لتوضيح اليات انتقال الكترونات التكافوء خلال حزم الطاقة . والتي تتضمن انتقال الإلكترونات من التكافؤ إلى نطاق التوصيل ، والذي يتجلى من خلال الارتفاع السريع في الامتصاص ويمكن استخدامه لتحديد فجوة الطاقة في أشباه الموصلات [55].

تمتص أشباه الموصلات الفوتون من الحزمة الساقطة ، ويعتمد الامتصاص على طاقة الفوتون $h\nu$ ؛ حيث h هو ثابت بلانك ، ν هو تردد الفوتون الساقط ، الامتصاص المرتبط بالانتقال الإلكتروني بين VB و CB في المادة بدءًا من حافة الامتصاص التي تتوافق مع الحد الأدنى من فرق الطاقة E_g optical بين الحد الأدنى من CB وأعلى الحد الأقصى من VB. إذا كانت طاقة الفوتون $h\nu$ مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة $E_g^{(optical)}$ ، فيمكن للفوتون أن يتفاعل مع إلكترون التكافؤ ، ويرفع الإلكترون إلى C.B ويخلق زوجًا من الثقوب الإلكترونية. الطول الموجي الأقصى λ_c للفوتون الساقط الذي يخلق زوج ثقب الإلكترون المعرف في المعادله 1-1 [55].

$$\lambda(\text{nm}) = hc/E_g (\text{eV}) = 1240/E_g (\text{eV}) \quad 1-1$$

حسب معادلة Tauc هناك نوعان من الانتقالات البصرية [56]

$$\alpha h\nu = B'(h\nu - E_g)^r \quad 1-2$$

الأول هو الانتقال المباشر يحدث الانتقال المباشر بشكل عام بين قمة نطاق التكافؤ وقاع نطاق التوصيل الانتقال الرأسي عند نفس متجه الموجة $\Delta k=0$ للحفاظ على الزخم. يشير الانتقال المباشر المسموح به إلى ذلك الانتقال الذي يحدث بين أعلى نطاق التكافؤ وأسفل نطاق التوصيل عندما يكون التغيير في متجه الموجة يساوي صفرًا ، كما هو موضح في الشكل 1-7 يمثل الانتقالات المباشرة وغير المباشرة.

$$\alpha h\nu = B'(h\nu - E_g)^{1/2} \quad 1-3$$

حيث B ' يتناسب عكسيا مع فجوة الطاقة وطاقة الفوتون.

إذا حدث الانتقال بين حالات نفس متجه الموجة ، ولكن متجه الموجة لا يساوي الصفر ، فإن الانتقال يسمى الانتقال المباشر المحظور كما هو موضح في الشكل 1-7 ، فإنه يخضع لعلاقة التالية [57] .

$$\alpha hv = B'(hv - E_g)^{3/2} \quad 1-4$$

أما الية الانتقال غير المباشر ، في الانتقال غير المباشر ، يوجد فرق كبير في الزخم بين النقاط التي يحدث الانتقال إليها في نطاق التكافؤ والتوصيل. هذا يعني أن الحدود الدنيا لنطاق التوصيل ليست بنفس قيمة k مثل الحد الأقصى لنطاق التكافؤ ، إذن ، فإن مساعدة الفونون ضرورية للحفاظ على الزخم ، لذلك:

$$hv = E_g \pm E_p \quad 1-5$$

حيث E_p هي طاقة الفونون الممتص أو المنبعث [58].

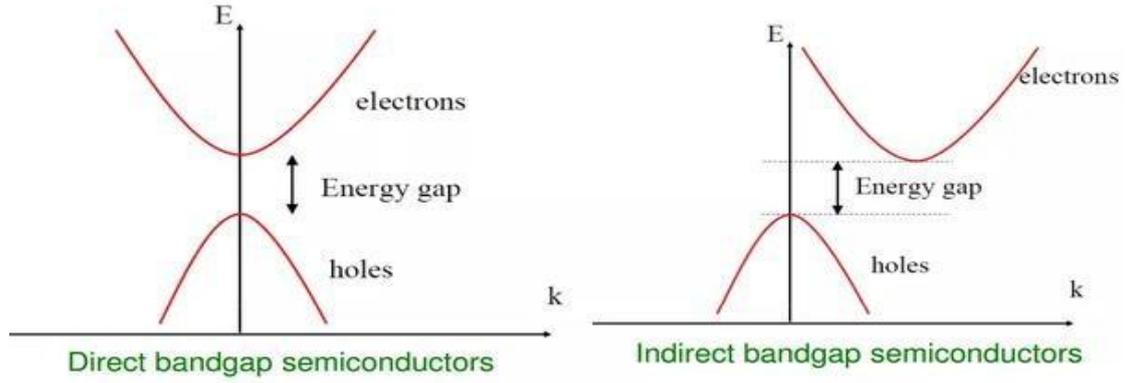
بالنسبة للانتقال غير المباشر المسموح به ، يحدث الانتقال من أعلى نطاق التكافؤ إلى أسفل نطاق التوصيل

$$\alpha hv = B'(hv - E_g)^2 \quad 1-6$$

بينما تحدث التحولات غير المباشرة المحظورة من أي نقطة بالقرب من قمة VB إلى أي نقطة غير قاع C.B ، كما هو موضح في الشكل 1-7

$$\alpha hv = B'(hv - E_g)^3 \quad 1-7$$

تجريبيا ، من الممكن التفريق بين العمليات المباشرة وغير المباشرة من خلال مستوى معاملات امتصاص α ؛ تأخذ α قيماً من 10^4 إلى 10^5 سم⁻¹ للانتقالات المباشرة 10 إلى 10^3 سم⁻¹ للانتقالات غير المباشرة عند حافة الامتصاص [58].

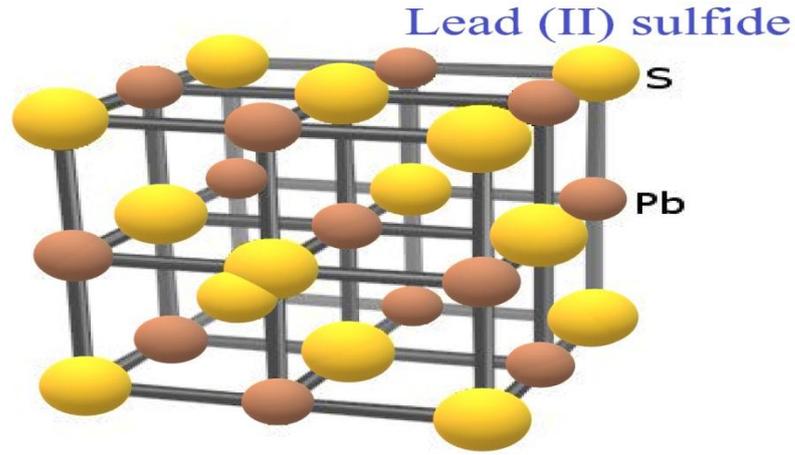


الشكل 7-1: يمثل الانتقالات المباشرة وغير المباشرة خلال حزم الطاقة [59].

11.1 كبريتيد الرصاص

Lead Sulfide

يعتبر كبريتيد الرصاص من المركبات المهمة منذ العصور القديمة واعتبر كمصدر معدني رئيسي لخامة الرصاص. وكثيرا ما يتم التعرف عليه بسهولة في الطبيعة بمكعبات كرسطالية صغيرة والمميزه غالبا من الرصاص. تعد الاغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المادة الأكثر دراسة على نطاق واسع، وقد تم تصميم العديد من الطرق لصناعة البلورات النانوية ذات الاشكال المختلفة لدراسة بعض الخصائص البصرية والتركيبية [59]. كما يعد كبريتيد الرصاص احد اشباه الموصلات غير الشفافة المركبة من عنصرين، العنصر الأول هو الرصاص ورمزه Pb من العمود الرابع والعنصر الثاني هو الكبريت ورمزه S من العمود السادس. تعتبر مادة كبريتيد الرصاص من المواد السامة بسبب وجود معدن الرصاص الثقيل في تكوينه. كما ان له قابلية الذوبان في الحوامض وهو لا يذوب في الكحول او هيدروكسيد البوتاسيوم [60]. شكل 8-1 يمثل البنية البلورية لكبريتيد الرصاص.



شكل 1-8: التركيب الهندسي لكبريتيد الرصاص [60]

الجدول (1-1): يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لمركب كبريتيد الرصاص [60].

الخاصية	الوحدة	القيمة
قطر بور	نانو متر	18
فجوة الطاقة	الالكترون فولط	0.41
الكثافة	غرام/سنتيمتر ³	7.6
ثابت العزل	---	169
البنية البلورية	---	مكعب
ثابت الشبكة	انكستروم	5.936

12.1 مميزات حزمة الليزر

LASER beam properties

تتميز حزمة الليزر بأربع مميزات أساسية هي [61]:

1. أحادي الطول الموجي Monochromatic : تعني إن حزمة الليزر تمتلك طولاً موجي

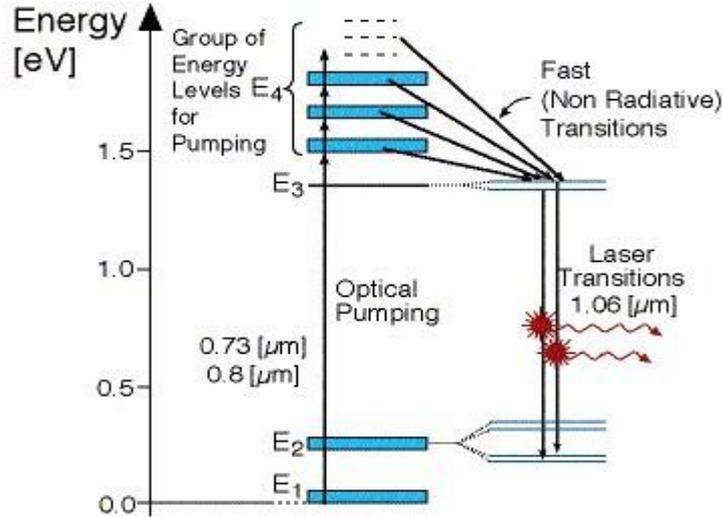
واحداً فقط أي تردداً منفرداً!

2. الاتجاهية Directionality : و هي أنتشار الحزمة باتجاه واحد و لمسافات طويلة دون أنفراجها عن محورها أي أنفراج قليل جدا.
3. التشاكة Coherency : يعني إن الفرق بين أي نقطتين على موجة حزمة الليزر يكون ثابتا عند حركة الحزمة".
- . السطوع Brightness : هو مقدار الطاقة المنبعثة في وحدة الزمن و لوحدة المساحة من السطح و لوحدة زاوية مجسمة [62].

13.1 منظومة ليزر النديميوم-ياك

ND-YAG LASER systems

يعد ليزر Nd-YAG أحد أهم ليزرات الحالة الصلبة أكتشف عام 1964. يكون الوسط الفعال له بلورة ال YAG و هي عبارة عن اليتريوم- المنيوم- كارنيت Yttrium-Aluminum-Garnet المطعم بأيونات النديميوم Nd^{+3} بنسبة تطعيم لا تتجاوز 5.1%، يكون لون البلورة الوردي الفاتح ذات الطبيعة الشفافة. تتميز بلورة الياك بمقاومة عالية ضد التلف، و صلادة ضد الكسر، و نوعية بصرية عالية. يعمل ليزر Nd-YAG بنظام المستويات الرباعية و بنمط عمل نبضي و مستمر، يتم ضخ الوسط الفعال باستخدام المصباح الوميضي Flash Lamp إذ يتم تسليط جهد كهربائي بين طرفي المصباح فينتج اشعة ضوئية تمتصها البلورة لتنتهيج، أو باستخدام ليزر أشباه الموصلات (دايود ليزر). يبعث ليزر Nd-YAG حزمة بطول موجي 1064 nm يقع في المنطقة تحت الحمراء القريبة من الطيف المرئي [12]. الشدة العالية لنبضة الليزر تكون كفاءة لمضاعفة التردد وتولد الطول الموجي 532nm أو توافقيات أعلى 355nm و ذلك يعود الى أن مضاعفة التردد تؤدي الى تنصيف الطول الموجي. يوضح الشكل 1-9 مخطط مستويات الطاقة لليزر [12]. ND-YAG



الشكل 1-9 : مخطط مستويات الطاقة لليزر [12]Nd-YAG.

14.1 تطبيقات متراكبة كبريتيد الرصاص/اوكسيد الكرافين المختزل في مجال البيئة الخضراء

Application of PbS/rGO nanocomposite in green environmental field

تعتبر الصبغات أحد المواد العضوية الملوثة للمصادر المائية وذلك بسبب استخدامها على نطاق واسع في مختلف الصناعات ، فهي تستخدم في الصباغة ، الصناعات النسيجية ، في الوان التصوير الفوتوغرافي ، بالإضافة الى استخدامها في العديد من مختلف المجالات الواسعة [63]، تم استخدام عدة تقنيات لإزالة الصبغة العضوية من المياه ، منها تقنية الامتزاز Adsorption حيث تعتبر طريقة مفضلة بسبب انخفاض التكلفة وسهولة التشغيل [64]. الامتزاز هو ظاهرة تجمع مادة سائلة أو غازية بشكل جزيئات أو ذرات لمادة محددة يطلق عليها المادة الممتزة Adsorbate على سطح مادة أخرى صلبة يطلق عليها المادة المازة Adsorbent.

15.1 الامتزاز وانواعه

Adsorption and its types

يعرف الامتزاز هو تفاعل جزيء الغاز او سائل او مائع مع سطح المادة الصلبة او المادة النانوية. و تشير العديد من الدراسات الى ان عملية الامتزاز يمكن تصنيفها الى نوعين حيث ان حدوث هذه العملية يعتمد على طبيعة المادة الممتزة و السطح الماز [65] ، فإذا كان الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة و السطح الماز من خلال اواصر فاندرفالز Vander waals الضعيفة فيسمى بالامتزاز الفيزيائي Physical Adsorption، ويعرف على أنه قوى تجاذب فيزيائية تحصل بين السطح الماز و الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح، و يكتب أيضا " للاختصار physisorption كما ان الامتزاز الفيزيائي له طاقة تنشيط قليلة لا تتجاوز 40KJ/mol، و يحدث هذا النوع من الامتزاز بكفاءة عند درجة حرارة اعتيادية [66] . أما اذا كان الارتباط بين الجزيئات بأواصر كيميائية قوية فيسمى بالامتزاز الكيميائي Chemical Adsorption ، و يدعى بهذا الاسم و ذلك لكون السطوح فيه تميل الى تكوين اواصر تساهمية، كيميائية، أو أيونية أو خليط منها مع الذرات و الجزيئات والايونات للمادة التي يتم امتزازها [67] . و تحصل هذه العملية على سطح المادة الصلبة بشكل كبير، و يعد هذا النوع من الامتزاز الخطوة الأولى للتفاعل الكيميائي لذا فهو يحتاج الى طاقة تنشيط عالية. يحصل الامتزاز الكيميائي على سطح معين تحت ظروف معينة من ضغط و درجة حرارة، لذا يتميز هذا النوع من الامتزاز بالانتقائية Selectivity. يكون المحتوى الحراري لهذا النوع من الامتزاز اعلى بكثير من الامتزاز الفيزيائي إذ يكون حوالي 80 KJ/mol [67].

16.1 العوامل المؤثرة على الامتزاز

Parameters effect on adsorption

- **درجة الحرارة Temperature:** يتأثر كل من مدى و معدل الامتزاز بدرجة الحرارة، حيث يزداد معدله عند ارتفاع درجة الحرارة و ينخفض عند انخفاض درجة الحرارة. حيث ان الامتزاز يتناسب طرديا مع ارتفاع درجة الحرارة.
- **طبيعة المادة Nature material:** تعتمد كفاءة الامتزاز على الخواص الكيميائية و الفيزيائية، و بشكل أساسي على التركيب الكيميائي و المساحة السطحية للسطح الماز فيما يتعلق بوجود المجاميع القاعدية أو الحامضية، إذ أن المساحة السطحية لها دور كبير في عملية

الامتزاز. فكلما ازدادت المساحة السطحية بنقصان حجم دقائق المادة المازة كلما زاد عدد المواقع الفعالة على السطح الماز مما يؤدي الى زيادة في سعة الامتزاز.

• **نوعية المادة Type of matter**: تؤثر طبيعة المادة الممتزة على عملية الامتزاز، حيث يزداد الامتزاز بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة. كما تتأثر عملية الامتزاز بالخواص الكيميائية للمادة الممتزة من حيث وجود المجاميع الفعالة في تركيب المادة من عدم وجودها. فضلاً عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة، إذ كلما قلت ذوبانية المادة الممتزة في المحلول كلما ازدادت سعة الامتزاز.

• **تأثير زمن الاتزان Time of stability**: و يقصد به الفترة الزمنية التي لا وجود بعدها انخفاض في تركيز المحلول، أو هو الزمن الذي يحدث خلاله التوازن بين المادة الممتزة و المادة المازة.

• **تركيز المادة الممتزة Matter concentration**: تزداد كمية المادة الممتزة مع زيادة التركيز، مما يؤدي الى زيادة سعة الامتزاز نتيجة لزيادة معدل انتشار و انتقال الكتلة على السطح الماز.

17.1 الدراسات السابقة

Previous study

• في سنة 2011 قام **Sandip V. Bhatt and et al.** باستخدام طريقة التخليق الكيميائي لتحضير مركب كبريتيد الرصاص وتشخيص خواص التركيبية والطيفية. تم استخدام تحليلات حيود الاشعة السينية لتحديد البنية البلورية البلورية للمركب. بينت النتائج ان المركب ذو بنية بلورية مكعبة متعددة التبلور ذات ثابت شبيكي 5.93 انكستروم. اما الحجم الحبيبي يتراوح بين 27 الى 45 نانوميتر. تم تحديد طول موجة الامتصاص بواسطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية. بينت الحسابات البصرية ان النظام يمتلك ازاحة زرقاء ضمن الطيف الكهرومغناطيسي عند الطول الموجي 382 نانوميتر [68].

• في سنة 2012 **Surajit Ghosh and et al.** بتصميم متراكبة نانوية من اوكسيد الكرافين المختزل وكبريتيد الرصاص لتصميم متحسس ذو استجابة ضوئية. تم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية لتحديد معاملات ميللر للمترابكة (PbS/rGO). وجد ان معاملات ميللر المحسوبة هي 111، 200، 220، 311، 222، 420، 331 و 400. وجد ان معامل ميللر 200 وعند زاوية حيود 26 درجة تمثل تركيب اوكسيد الكرافين. حسابات التيار-فولطية بينت النظام هو نوع P من المادة شبة

الموصلة. اي ان ناقلات الشحنة في هذه الحالة هي الفجوات. حسابات الاستجابة البصرية بينت ان طول موجة الاستجابة هي بحدود 808 نانومتر، وهذه النتيجة بينت امكانية استخدام المترابكة ضمن مديات المنطقة تحت الحمراء القريبة من الطيف المرئي لكشف غاز اول اوكسيد الكربون [69].

• في سنة 2012 *K. Giribabu and et al.* باستخدام طريقة الترسيب الحراري لتخليق جسيمات كبريتيد الرصاص النانوية. تم تشخيص المجاميع الفعالة للمركب بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء. اظهرت القياسات ان مجاميع كبريتيد الرصاص تقع ضمن المدى 1379-420 سنتيمتر⁻¹. تحليلات حيود الاشعة السينية اظهرت ان النظام ذو تبلورية متعددة وان معدل الحجم الحبيبي يتراوح بين 80-150 نانومتر [70].

• في سنة 2016 *Mahmood Ghoranneviss et al.* بدراسة تاثير درجة الحرارة على الخواص التركيبية لكبريتيد الرصاص ومترابكة مع اوكسيد الكرافين المختزل. تم تحليل الخواص التركيبية للانظمة بواسطة قياسات حيود الاشعة السينية. تم تشخيص البنية البلورية للمترابكة وكانت ذو تركيب مكعبي متمركز الجسم. اظهرت النتائج النهائية ان الحجم الحبيبي ودرجة التبلور تتناسب طرديا مع درجة حرارة [71].

• قام *Nasser Saad Al Din and et al.* في سنة 2016 بدراسة الخواص بعض الخواص الفيزيائية لمركب كبريتيد الرصاص النانوي. تتضمن الخواص الفيزيائية الخواص البصرية والتركيبية. تم تشخيص الخواص التركيبية بواسطة حيود الاشعة السينية. اما الخواص البصرية من خلال تحليل طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية. تم تحضير العينات بواسطة التفاعل بالحمام المائي الكيماوي. تم تشخيص المستويات البلورية بواسطة تحليل بيانات الاشعة السينية وهي 111، 200، 220، 222، 400 و311. قيم المستويات البلورية المستخلصة متوافقة مع ورقة القياسات المرجعية

المسافة بين المستويات البلورية تتراوح بالقيم 30.3-41.3 انكستروم. قيم الحجم الحبيبي للمركب والمستخلص بواسطة معادلة شيرر تتراوح 7-25 نانومتر. فجوة الطاقة البصرية بينت ان النظام يمتلك ازاحة باتجاه المنطقة الحمراء من الطيف. قيم فجوة الطاقة المحسوبة تتراوح بين 32.2-88.1 إلكترون فولط [72].

• في سنة 2016 قام *Ramin Yousefi and et al.* وجماعته بدراسة تحضير مترابكة اوكسيد الكرافين المختزل لكبريتيد الرصاص وتأثير درجة الحرارة على خواص التركيبية والطيفية. تم تشخيص الخواص التركيبية بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء وتحديد المجاميع الفعالة من

خلالها. تم تشخيص المجاميع $C=O$, $S=O$, $C=C$ وذات قيم عدد موجي 1017، 1445 و 2913. تم تحديد طول موجة الامتصاص بواسطة جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. اعظم طول موجي للامتصاص كانت بالقيمة 550 نانوميتر. وتم التوصل الى نتيجة ان المترابطة المحضرة تصلح للتطبيق في مجال الخلايا الشمسية الصديقة للبيئة [73].

- في سنة 2017 قام *Sandip Kumar and et al.* وجماعته بتحضير وتشخيص اوكسيد الكرافين المختزل والمطعم بذرات النيكل النانوية لغرض استخدامة كمتحسس. تم تشخيص البنية البلورية من خلال جهاز حيود الاشعة السينية. تم تشخيص اوكسيد الكرافين المختزل عند القمة 002 وبزاوية حيود 29.10 درجة. حسابات طيف الاشعة تحت الحمراء تم من خلالها تشخيص المجاميع الفعالة لاوكسيد الكرافيين $C-O$, $C=C$, $C=O$. عند القمم 1625، 1053 و 1737 سنتمتر⁻¹. القمة الحادة في طيف الاشعة تحت الحمراء عند القيمة 3250 سنتمتر⁻¹ تعود لمجموعة الهيدروكسيد. اظهرت نتائج التحسيسية وقياسات التيار-فولطية ان النماذج المحضره لها القابلية للكشف عن دواء الدوبامين والمورفين [74]

- قام *Mohammed A. Al-Seady and et al.* في سنة 2020 بدراسة خواص التحسس للغازات السامة بواسطة اشربة الكرافيين النانوية باستخدام نموذج نظري. تم دراسة خواص طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية وبينت ان تفاعل غاز اول اوكسيد الكربون يؤدي الى زحف واضح في الطيف. حسابات التحسس للغازات تحت الدراسة اظهرت تحسس عالي لغاز اول اوكسيد الكربون اعلى من شريط البورون نترأيد [75].

- في 2021 قام *Mohammed A. Al-Seady and et al.* من استخدام حسابات نظرية دالة الكثافة لحساب وخصائص الحالة الارضية لنظام النانو النقي والالومنيوم المطعم الكرافين / نيتريد البورون. يوفر حساب الحالة الارضية بنية الاسترخاء والطاقة المدارية الجزيئية وعملية المتزاز ونقل الشحنة. استخدمت الدالة الوظيفية الهجينة B3LYP ومجموعة الأساس G-6 31. حسابات اطوال الرابطة لنظام النانو النقي والمطعم متفق تقريبا مع القياسات التجريبية. تظهر حسابات طاقة المتزاز ابعث منخفضة للطاقة أثناء التفاعل بين جزيء الغاز وسطح أنظمة النانو. أيضا ، تظهر النتيجة أن نوع المتزاز كان فيزيائيا". لم تتأثر الطاقة المدارية الجزيئية أثناء عملية التفاعل. يُظهر حساب نقل الشحنة أن جزيء غاز ثاني أكسيد الكربون يعمل كمانح في نظام الكرافين النقي ، اما أنظمة الكرافيين المطعم بالالمنيوم ونيتريد البورون النقي والمطعم فان جزيء الغاز يعمل كمستقبل [76].

18.1 الهدف من الدراسة.

Aim of present study

تهدف الدراسة الحالية الى تصميم متراكبة نانوية مكونة من كبريتيد الرصاص/او كسيد الكرافين المختزل باستخدام الليزر النبضي بعد ان يتم تحضير اوكسيد الكرافين بطريقة هامرز. ومن ثم دراسة الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي المصنع لغرض تطبيقها في مجال التطبيق البيئية لإزالة الصبغات غير المرغوب بها.

1.2 حيود الأشعة السينية

X-Ray Diffraction

حيود الأشعة السينية (XRD) هو أحد الأساليب التجريبية المستخدمة على نطاق واسع لتحديد البنية البلورية ومعلومات الشبيكة. الأشعة السينية هي إشعاعات كهرومغناطيسية لها نفس طبيعة الضوء ولكنها ذات طاقة أكبر وطول موجي أصغر. الأشعة السينية المستخدمة في علم البلورات لها طول موجي يبلغ حوالي (1) انكستروم وهو ما يمكن مقارنته بالأبعاد الذرية. تم اكتشاف العلاقة التي تصف الزاوية التي ينحرف عندها شعاع من الأشعة السينية بطول موجي معين عن سطح بلوري بواسطة William H. Bragg و W. Lawrence Bragg وتُعرف باسم قانون Bragg [77]

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = m\lambda \quad (2-1)$$

حيث (λ) هو الطول الموجي للأشعة السينية (1.5406) Å.

(θ) هو زاوية حيود براك لذروة XRD بالدرجة (زاوية التشتت).

(m) هو عدد صحيح يمثل رتبة الحيود.

(d_{hkl}) هي المسافة بين المستويات (أي الذرات أو الأيونات أو الجزيئات). يتم تقدير الحجم البلوري من العرض الكامل بنصف الحد الأقصى (FWHM) لخط الحيود الأكثر كثافة بواسطة صيغة ديبيي شيرر على النحو التالي [78]:

$$D_S = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-2)$$

حيث، (D_S) هو الحجم البلوري Crystaline size

(β) هو (FWHM) بالراديان

(K) هو عامل الشكل ويساوي 1 للشكل الكروي.

تم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري لأغشية المركب النانوي PbS/ rGO المحضرة بطريقة التنشيط بالليزر النبضي، حيث تم فحص العينات باستخدام جهاز (XR- DIFRACTOMETER/ 6000) نوع (Shimadzu) والموضح في الشكل (2-1) ذو المواصفات Target: Cu, Wavelength: 1.5406Å, Voltage: 40Kv, Range(2 θ): 20 - 80 deg. أن التركيب البلوري للأغشية الرقيقة يتم التعرف عليه باستخدام فحوصات حيود الأشعة السينية

(XRD) ، حيث أن متوسط حجم البلورة للمادة يلعب دوراً مهماً في خواص المادة و يمكن أيجاده من معادلة ديبياي – شيرر [89].



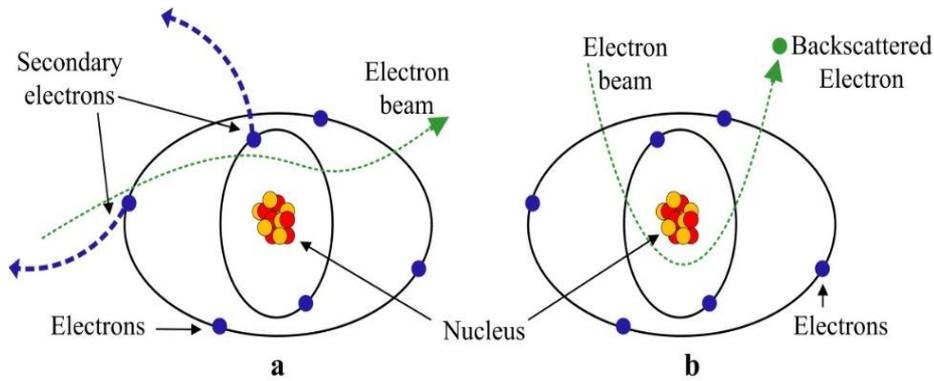
الشكل (2-1): يبين منظومه قياس حيود الاشعة السينية.

2.2 المسح بالمجهر الإلكتروني

Scanning Electron Microscopy (SEM)

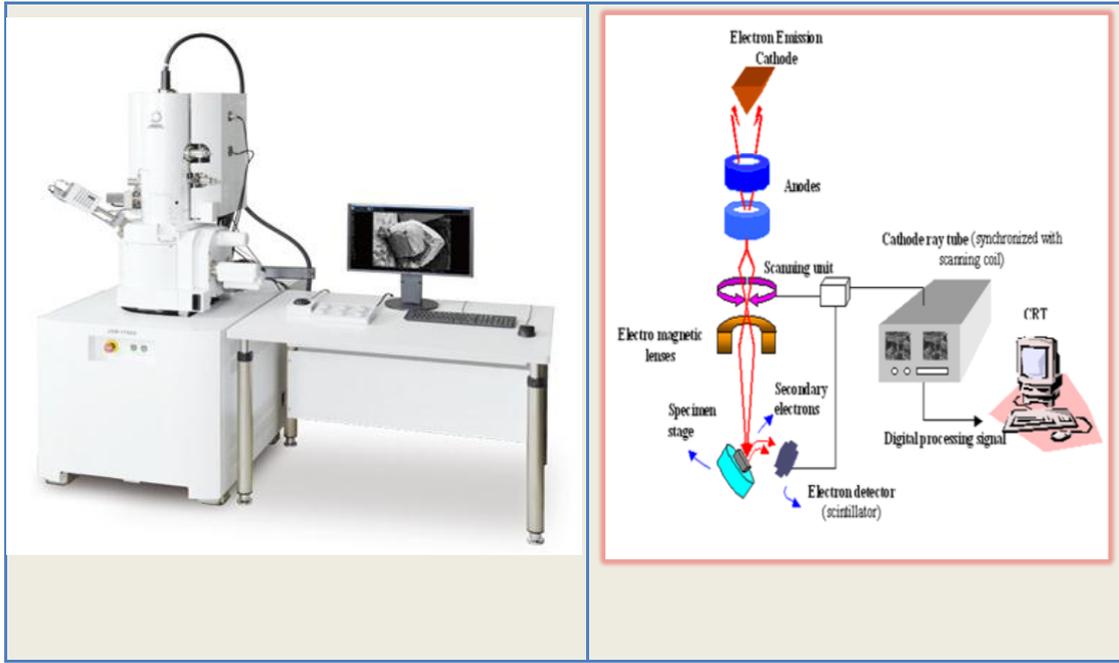
يستخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حزمة مركزة من الإلكترونات عالية الطاقة لتوليد مجموعة متنوعة من الإشارات على سطح العينات الصلبة. تكشف الإشارات المستمدة من الإلكترونات معلومات حول العينة بما في ذلك الشكل الخارجي والتركيب الكيميائي والتركيب البلوري واتجاه المواد المكونة للعينة. في معظم التطبيقات ، يتم جمع البيانات على مساحة محددة من سطح العينة ، ويتم إنشاء صورة ثنائية الأبعاد تعرض الاختلافات المكانية في هذه الخصائص [79]. يمكن تصوير المساحات التي يتراوح عرضها من (1) سم تقريباً إلى (5) ميكرون في وضع المسح باستخدام تقنيات SEM التقليدية (يتراوح التكبير من (20) X إلى حوالي (30000) X ، ودقة مكانية من (50) إلى (100) نانومتر. إن SEM قادر أيضاً على إجراء تحليلات لمواقع النقاط المختارة على العينة ؛ هذا النهج مفيد بشكل خاص في تحديد التركيبات الكيميائية نوعياً وكمياً. حمل الإلكترونات المتسارعة في SEM كميات كبيرة من الطاقة الحركية ، وتتبدد هذه الطاقة كمجموعة متنوعة من الإشارات التي تنتجها تفاعلات عينة الإلكترون عندما تتباطأ الإلكترونات الساقطة في العينة الصلبة. تتضمن هذه

الإشارات الإلكترونية الثانوية التي تنتج صور SEM التي تُستخدم لتحديد الهياكل البلورية وتوجهات المعادن ، والفوتونات الأشعة السينية المميزة التي تُستخدم لتحليل العناصر. الأشعة السينية ، الضوء المرئي ، التلألؤ الكاثودي ، والحرارة [80]. تُستخدم الإلكترونات الثانوية والإلكترونات المتناثرة الشكل 2.2 بشكل شائع في عينات التصوير: الإلكترونات الثانوية هي الأكثر قيمة لإظهار التشكل والتضاريس على العينات ، والإلكترونات المتناثرة هي الأكثر قيمة لتوضيح التناقضات في التركيب في عينات متعددة الأطوار أي للتمييز السريع في الطور يعتبر تحليل SEM "غير مدمر" ؛ أي أن الأشعة السينية الناتجة عن تفاعلات الإلكترون لا تؤدي إلى فقدان حجم العينة ، لذلك من الممكن تحليل نفس المواد بشكل متكرر [81].



شكل (2-2): يمثل الكبريت، والإلكترونات الثانوية [81].

جهاز الماسح الإلكتروني هو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور عينة عن طريق مسح تلك العينة مع شعاع من الإلكترونات بدلاً من موجات الضوء، وتحرر هذه الإلكترونات بمصدر انبعاث مجال Electron Gun يتم فيه مسح العينة وفقاً لأنماط متعرجة و تتسارع في ارتفاع تدرج المجال الكهربائي. توجد أعمدة فراغ عالية من الإلكترونات الأولية تثبت بواسطة العدسات الإلكترونية لتحضير شعاع المسح الضوئي الضيق الذي يقصف المادة، و نتيجة لذلك تنشأ إلكترونات ثانوية و إلكترونات استطارة خلفية من كل بقعة على الجسم، و بما أن طاقة هذه الإلكترونات الثانوية صغيرة جداً فإن تلك المتولدة في المنطقة العميقة من العينة يتم امتصاصها بسرعة من خلال العينة نفسها بينما تنبعث تلك المتولدة في أعلى السطح من العينة فقط، و هذا يعني أن الإلكترونات الثانوية حساسة جداً للأسطح. يوضح الشكل (2-3) صورة المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة المستخدم في البحث ذي المواصفات (type - S - 1640 HITACHI company Japan) حيث تقوم كواشف هذا الجهاز باستلام الإلكترونات المتحررة و تحويلها إلى صورة ضوئية يمكن رؤيتها على شاشة أو صورة رقمية و بذلك تنتج صورة ثلاثية الأبعاد [88].



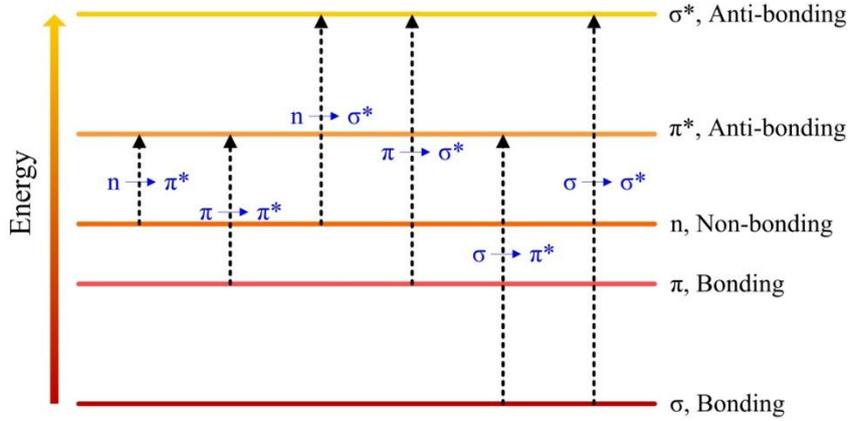
الشكل (2-3): يبين منظومة جهاز المسح بالمجهر الإلكتروني.

3.2 طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية

UV-Visible Spectrum

التحليل الطيفي لامتناص الأشعة فوق البنفسجية المرئية هو قياس امتصاص الضوء بواسطة عينة في المنطقة الطيفية المرئية فوق البنفسجية للطيف الكهرومغناطيسي. يمكن أن يحدث هذا الامتصاص أو التوهين عندما يمر الضوء عبر عينة سائلة شفافة ، أو عندما ينعكس الضوء من سطح العينة. يتم استخدام الاختلاف في الضوء الساقط والضوء النافذ لتحديد الامتصاص الفعلي [82]. عندما تمتص ذرة أو جزيء الطاقة ، يتم ترقية الإلكترونات من حالتها الأساسية إلى حالة الإثارة. يمكن للجزيئات فقط امتصاص الطاقة المشعة في وحدات محددة ، أو كوانتا ، والتي تتوافق مع فرق الطاقة بين الحالة الأرضية والحالة المثارة [82]. ترتبط الخصائص البصرية لأشباه الموصلات بالتأثير الجوهري. استناداً إلى الموقع الجوهري لأعلى نطاق التكافؤ (V.B.) وأسفل نطاق التوصيل (CB) في بنية النطاق ، يحدث توليد زوج ثقب الإلكترون بشكل مباشر أو غير مباشر. الفيلم الرقيق PbS عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة ضيقة النطاق ذات انتقال مباشر. في النطاق الجزيئي ، تصبح المدارات الجزيئية المملوءة وغير المملوءة متقاربة جداً في تركيب كبريتيد الرصاص، يمثل الشكل (2-4) الانتقال الإلكتروني المحتمل. تمتص العديد من الجزيئات الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي. الامتصاص البصري هي أهم عملية والتي تتضمن انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة

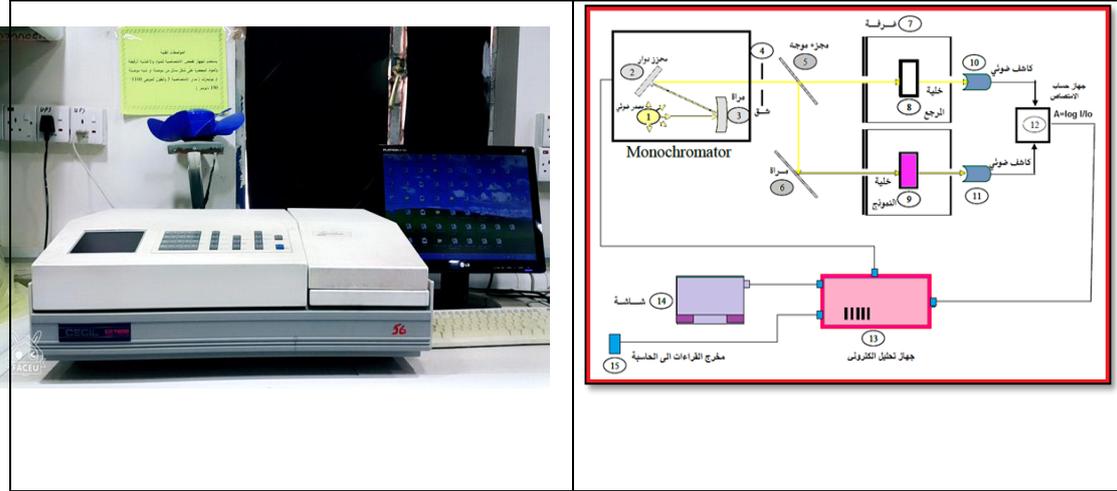
التوصيل ، والذي يتجلى من خلال الارتفاع السريع في الامتصاص ويمكن استخدامه لتحديد فجوة الطاقة في أشباه الموصلات [83].



شكل (2-4): يمثل الانتقالات المسموحة والغير مسموحة لطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية [83].

تمتص أشباه الموصلات الفوتون من الحزمة الساقطة ، ويعتمد الامتصاص على طاقة الفوتون ($h\nu$) ، حيث (h) هو ثابت بلانك ، (ν) هو تردد الفوتون الساقط ، ويرتبط الامتصاص بالانتقال الإلكتروني بين HOMO و LUMO في المادة بدءاً من حافة الامتصاص التي تتوافق مع فرق الطاقة الأدنى (E_g) بين أدنى حد أدنى من HOMO وأعلى حد من LUMO. إذا كانت طاقة الفوتون ($h\nu$) مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة (E_g) ، فيمكن للفوتون أن يتفاعل مع إلكترون التكافؤ ، ويرفع الإلكترون إلى LUMO ويخلق زوجاً من الثقوب الإلكترونية. يُعرّف الطول الموجي الأقصى (λ_{max}) للفوتون الساقط الذي يخلق زوج فجوه - الإلكترون [84]:

تم قياس أطياف الامتصاص لمحاليل المركب النانوي PbS/rGO باستخدام UV-Visible spectroscopy ذي الحزمة الطيفية المزدوجة، نوع (CECIL CE 7200) (ENGLAND) ، حيث تم وضع المحاليل في حاوية من الكوارتز بعد إجراء عملية المعايرة و تصفير الجهاز. بعد ذلك، تم استخدام معادلات (Excel) لإيجاد المعلمات البصرية باستخدام جهاز الحاسوب، و هي الامتصاصية، و فجوة الطاقة البصرية. و يوضح الشكل (2-5) الجهاز المستخدم في البحث. إن غالبية الاجهزة التي تستخدم بطرق التحليل الطيفي بمجال الأشعة المرئية يتم استخدامها نفسها بطرق التحليل الطيفي بمجال الأشعة فوق البنفسجية لذلك في العادة يتم دراستهما معا، كما أن الضوء المرئي يسلك سلوك الضوء فوق البنفسجي بكثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينشأ عن أمتصاصه إثارة إلكترونية بالجزيئات ، ويغطي هذان الطيفان المجال من (190-1100 نانومتر) [90].

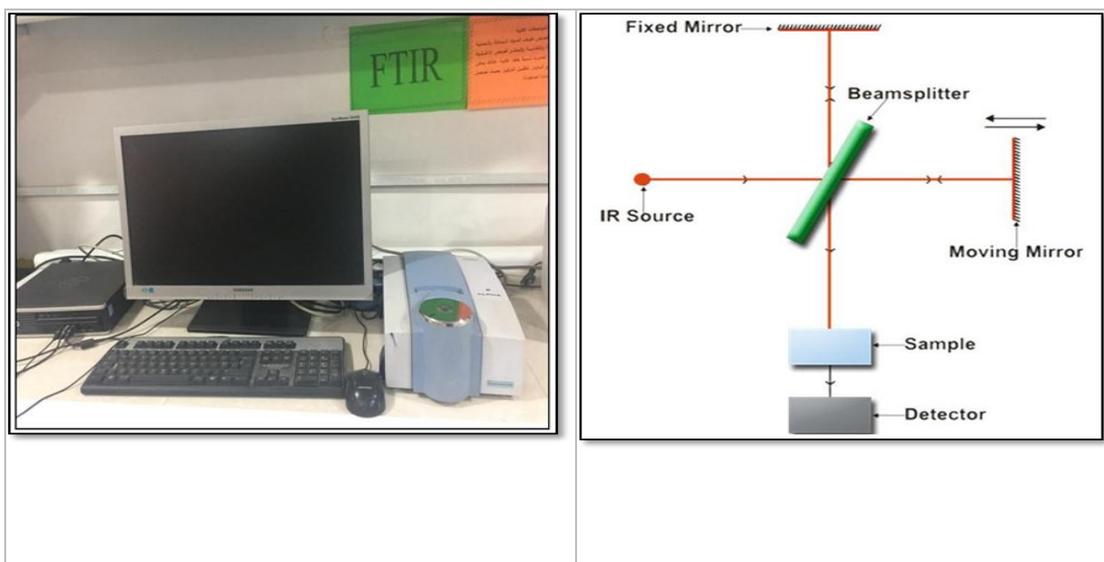


شكل (2-5): يبين منظومة قياس خواص طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

4.2 طيف الأشعة تحت الحمراء.

Infrared Spectrum

التذبذبات العادية المصاحبة للتغيرات في حالات ثنائية القطب نشطة وتظهر في نطاق الأشعة تحت الحمراء. يتم حساب اهتزاز الجزيء من خلال الأنماط العادية لمذبذب توافقي بسيط لامتناهات الطاقة وانبعائها. طيف الأشعة تحت الحمراء IR هو إشعاع كهرومغناطيسي في النطاق (1-5) * 10³ سم⁻¹ [85].¹ يمتص النظام المكون من N الذرات طاقة تسمح له بالاهتزاز بثلاث درجات من الحرية لكل من الانتقال والدوران ، ودرجات (3N-6) من الحرية لجزيئات الحلقة للاهتزاز. تذبذبات النظام لها نوعان من النطاقات ، الأساسية وشبه الأساسية [86]. تتأثر الروابط الكيميائية للنظام النموذجية بتغير حالات ثنائي القطب الكهربائي بين الذرات المكونة للجزيئية في حالات ثنائية القطب ، وتصنف على أنها تمدد ، وتشوه ، واهتزاز ، والتواء ، وانتقالية ، وانحناء تذبذبات وفقاً للقوة العالية. على الرغم من النطاقات غير الأساسية ، إلا أن النطاقات المفرطة والصلدة ذات الشدة المنخفضة [86]. يكون تحليل الاهتزاز صحيحاً فقط عندما يكون المشتق الأول للطاقة فيما يتعلق بإزاحة الذرات صفراً. كذلك ، فإن التحليل في حالات الانتقال ونقطة السرج ذات الترتيب الأعلى يكون صالحاً [87]. استخدم جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء لتشخيص المجاميع الوظيفية في العينات المحضرة، حيث تم فحص العينات باستخدام جهاز (نوع ALPHA ، Germany) ، في درجة حرارة الغرفة عن طريق وضع بعض قطرات في الجهاز، ويعمل الجهاز ضمن المدى (4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹). الشكل (2-6) يوضح جهاز FT-IR [91].



الشكل (2-6): يبين منظومة قياس طيف الأشعة تحت الحمراء.

5.2 المواد المستخدمة

Materials.

تم ادراج الأجهزة المختبرية المستخدمة لانجاز العمل في الجدول 1-2 ومكانها والشركة المصنعة. اما جدول 2-2 فيبين المواد التي استخدمت في الدراسة الحالية ودرجة نقاوة المواد والشركة المصنعة

جدول (2-1): يبين مواصفات الاجهزه المستخدمة وجهه تصنيعها.

Instrument	Company's	Work place
Q-Swached Nd – YAG laser	China	Collage of science for woman, Babylon University
UV-Vis Spectrophotometer	Japan	Collage of science for woman, Babylon University
X- Ray Diffraction (XRD)	Japan	Islamic republic of Iran
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	Germany	Collage of science for woman, Babylon University

Energy Dispersive X-ray (EDX)	Japan	The University of Shahid Bahshte ,Tehran , Iran
Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM)	Japan	The University of Shahid Bahshte ,Tehran , Iran
Ultracentrifuge	Taiwan	Collage of science for woman, Babylon University
Magnetic stirrer	Iraqi	Collage of science for woman, Babylon University
Oven	China	Collage of science for woman, Babylon University
Ultrasonic Bath	China	Collage of science for woman, Babylon University

جدول (2-2): يبين المواد المستخدمة في الدراسة ودرجة نقاوتها والدولة المصنعة.

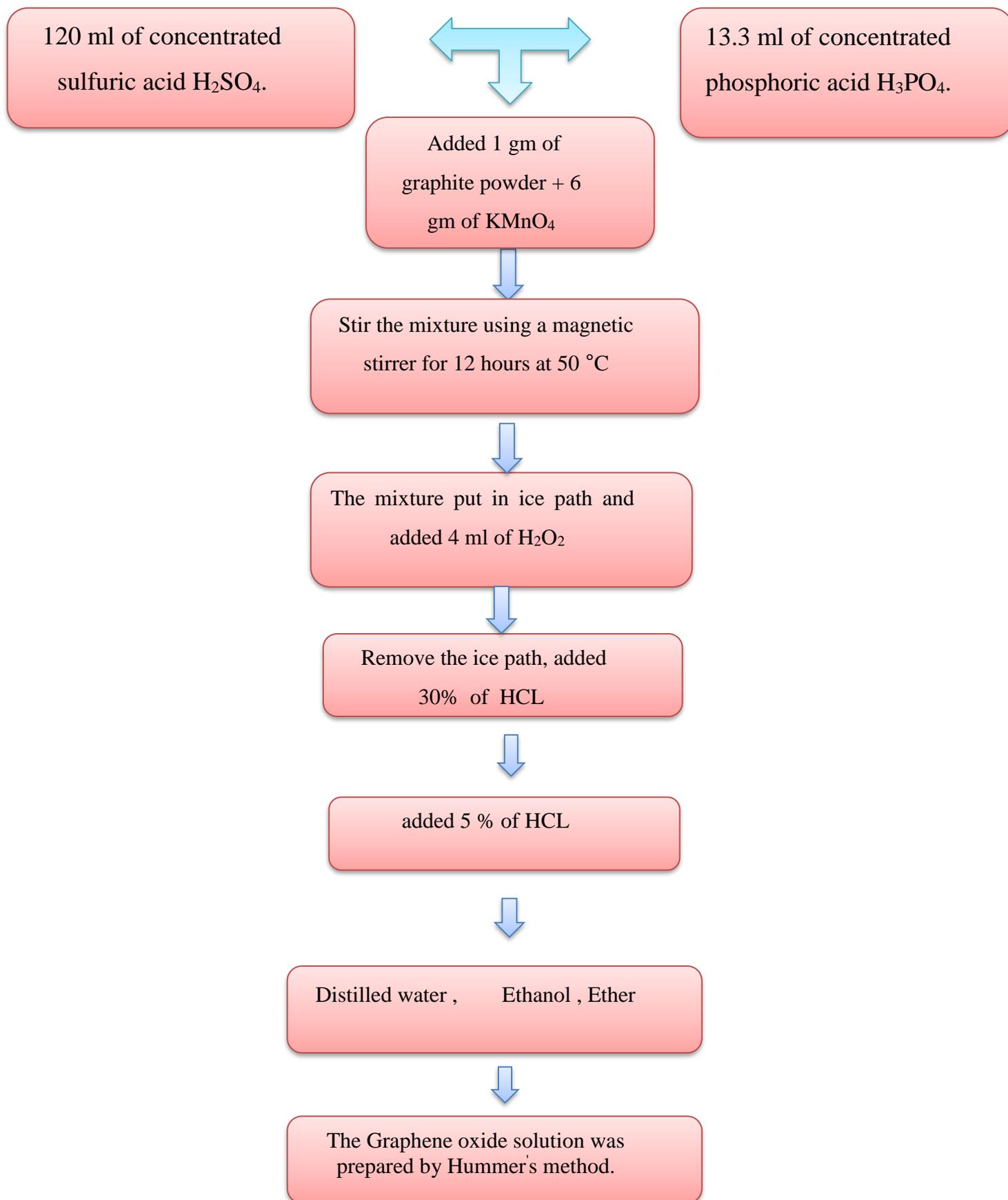
Material.	Chemical formula	Company	Purity%
Graphite powder	G	China	99.99
Potassium Permanganate	KMnO ₄	Fluka – German	99.99
Sulfuric Acid	H ₂ SO ₄	Germany	99.99
Phosphoric Acid	H ₃ PO ₄	Germany	99.99
Hydrochloric Acid	HCL	Mumbai	99.99
Hydrogen Peroxide	H ₂ O ₂	Spain	99.99
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Germany	99.99
Ether	CH ₃ - CH ₂ - O - CH ₂ - CH ₃	Spanish	99.99
Distilled water	H ₂ O	Iraqi	99.99
Lead Sulfide	PbS	Sigma	99.99

Methylene Blue	MB	Sigma	99.99
----------------	----	-------	-------

6.2 طريقة تحضير اوكسيد الكرافين

Method for preparing graphene-oxide

تم تحضير اوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هامرز المعدلة و التي تعد من أكثر الطرق انتشارا في إنتاج كميات كبيرة من اوكسيد الكرافين، حيث تم إضافة (1 gm) من مسحوق الكرافيت النقي و الناعم، و (6gm) من برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ ، و (120ml) من حامض الكبريتيك المركز H_2SO_4 ، و (13.3 ml) من حامض الفسفوريك H_3PO_4 ، و تحريك المزيج باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic stirrer عند (50 درجة سيليزيه) و لمدة (12) ساعة، أثناء التحريك نلاحظ تغير لون المزيج من اللون الأسود الى اللون الأخضر المزرق و باستمرار التحريك نلاحظ تغير لون المزيج الى اللون البني، بعد ذلك تم إضافة (4 ml) من بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 بشكل بطيء في حمام ثلجي، نلاحظ تغير لون المزيج من اللون البني الى اللون الأصفر بعدها تم ازالة الحمام الثلجي، تغير اللون يشير الى تكون أوكسيد الكرافين، بعد ذلك يتم فصل أوكسيد الكرافين باستخدام جهاز الطرد المركزي عند 8000 rpm لمدة 12 min، حيث تم الغسل لأول مرة باستخدام (30%) من حامض HCL و غسله (2-3 times) ، بعدها تم استخدام (5%) من حامض HCL و غسله (2-3 times) ايضا، بعد ذلك تم استخدام الماء المقطر بشكل متكرر (3-6 times) حتى يصبح الرقم الهيدروجيني للمحلول محايدا 6 – 7 ، بعدها تم الغسل باستخدام الإيثانول مرتين، ثم تم الغسل باستخدام 40 ml من الايثر و لمرة واحدة، بعد ذلك تم ترشيح المعلق الناتج باستخدام ورق الترشيح Filter paper و تجفيفه عند درجة حرارة الغرفة للحصول على مسحوق أوكسيد الكرافين. يوضح الشكل (2-7) مخططا لتحضير أوكسيد الكرافين (GO) .



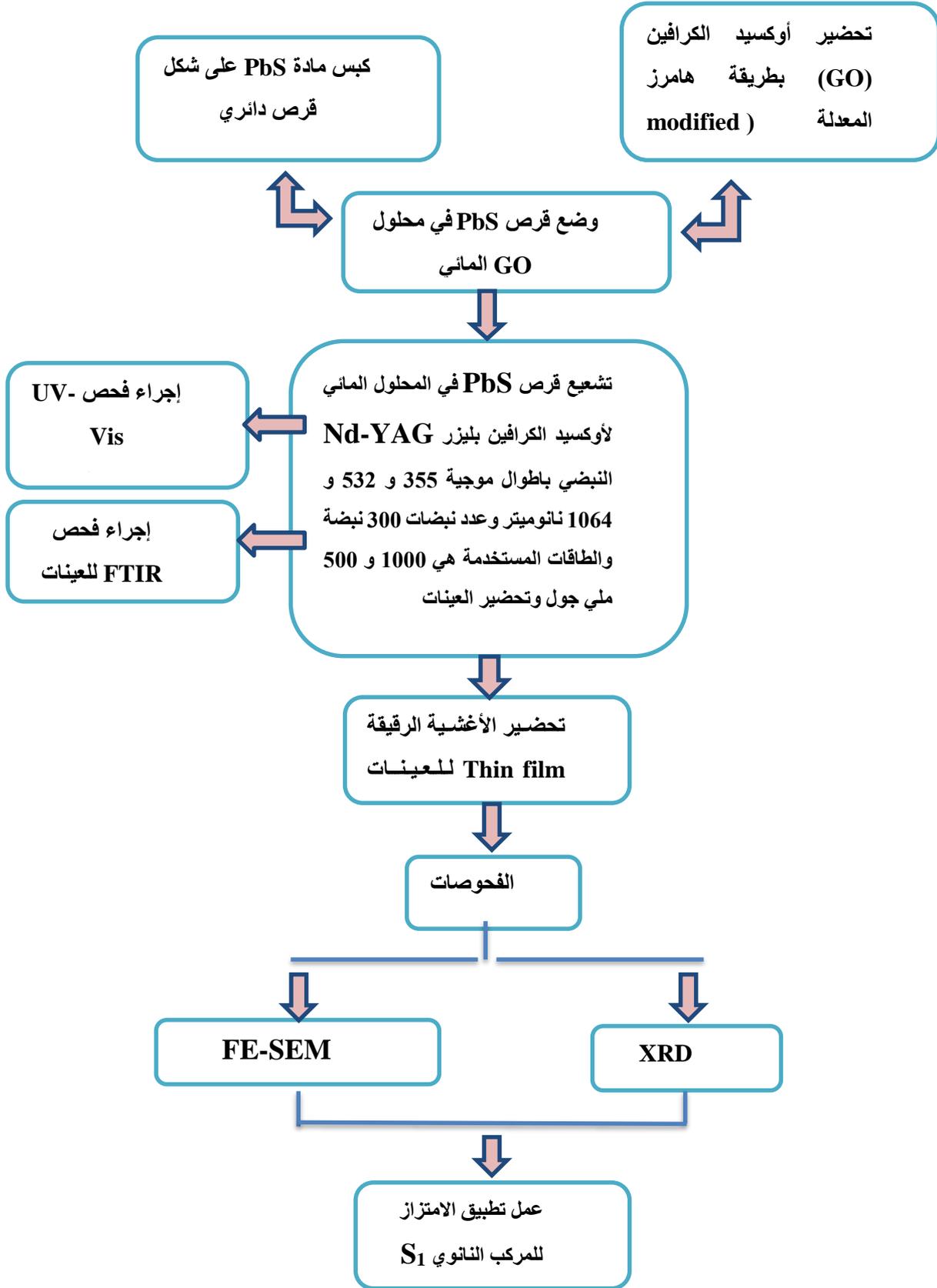
الشكل (2-7) : مخطط يوضح تحضير أوكسيد الكرافين [88].

7.2 تحضير المركب PbS / r GO النانوي

Preparation PbS/rGO composite

في هذه الفقرة سنقوم بأدراج الخطوات الأساسية لتحضير المترابكة النانوية قيد الدراسة. في بداية العمل تحضير محلول اوكسيد الكرافين بواسطة طريقة هممر. تم وزن (60mg) من مسحوق أوكسيد الكرافين (GO) المحضر حسب الطريقة المذكورة أنفاً في الفقرة (6-2) و اذابته في (60ml) من الماء المقطر و وضعه في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (30min) لغرض الحصول على محلول متجانس. اما قرص ال (PbS) فتم تحضيره باخذ (8gm) منه وضغطه بواسطة جهاز الانضغاطية. بعد انتهاء عملية الكبس يتم وضع العينة في فرن حراري لغرض تجفيفها. بعد ذلك يتم استخدام منظومة التنشيطية بالليزر النبضي لاستئصال المواد النانوية من سطح المترابكة قيد الدراسة. تتم عملية تحضير المترابكة بوضع قرص ال (PbS) في محلول اوكسيد الكرافين بحجم (3ml). يتم تسليط ترددات مختلفة بمديات (1,3,6 Hz) وطاقات تشغيل مقدارها (200, 500, 1000 mJ) واطوال موجية (1064, 532, 355 nm).

الشكل ادناه يبين مخطط العمل الخاص بدراستنا.



الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Introduction

(1.3) المقدمة

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج الفحوصات البصرية من خلال جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية UV - Vis و التركيبية من خلال اجهزة FTIR ، XRD ، FE-SEM ، و EDX للمركب النانوي PbS/rGO و المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في طور السائل (PLAL) و مناقشتها .

(2.3) نتائج اطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية

UV-Visible Absorption Spectra

تمت دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية - الأشعة فوق البنفسجية لأوكسيد الكرافين و المحضر بطريقة هامرز المعدلة و المذكورة ضمن الفقرة (9-1) ، و يوضح الشكل (1 - 3) مراحل تكون أوكسيد الكرافين . يوضح الشكل (3 - 2) طيف الامتصاص للمحلول المائي لأوكسيد الكرافين ، حيث تبين وجود قمة امتصاص عائدة الى GO عند (230 nm) تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$) و هو ناتج عن وجود الأصرة C-C and C=C [92]

تم تحليل اطياف الامتصاص للعينات PbS/rGO المحضرة بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي باستخدام ليزر Nd - YAG ذي تردد 6 Hz ، و عرض نبضة 10nsec ، و عدد نبضات 300 pulses ، وبطاقة 200 ملي جول باطوال موجية مختلفة (532, S1=332, S2= 1064 و S3= 210 نانومتر) على التوالي. و يوضح الشكل (3 - 3) اطياف الامتصاص للعينات (S1,S2,S3) المحضرة ، حيث نلاحظ أنه لجميع العينات نفس قمه الامتصاص (210 نانومتر) وهذه القمة تعود الى GO وتعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$) [93] نلاحظ ايضا كلما زاد الطول الموجي تزداد شدة الامتصاص لجميع العينات و ذلك بسبب زيادة معدل الاستئصال (Ablation mass) مع زيادة الطول الموجي مما يؤدي الى زيادة تركيز عدد الجزيئات الموجودة بطريق الشعاع و بالتالي تزداد شدة الامتصاصية و هذا يتوافق مع قانون بير - لامبرت [94]. و نلاحظ حدوث ازاحة زرقاء (Blue shift) لجميع العينات بسبب الاطوال الموجية المختلفة المستخدمة للليزر النبضي مقارنة مع PbS bulk with $E_g=0.41$ eV . اذ بلغت قيمة حافة الامتصاص للعينات (S1,S2,S3) 250,250.4,

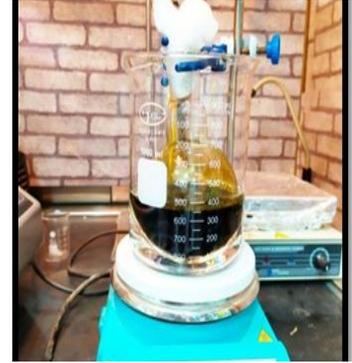
(260) نانو متر على التوالي بسبب حدوث ظاهرة الحصر الكمي القوية (distinct quantum confinement) والنتيجة من تأثير الاطوال الموجية لليزر النبضي ذي الطاقة العالية والذي يدل على صغر المادة النانوية لكبريتيد الرصاص داخل المركب النانوي PbS/rGO وهو موافق لما جاء في المصدر [95].



c: صورة توضح عملية الغسل
للعالق باستخدام HCL



b: صورة توضح إضافة H_2O_2 بعد
أزالة الحمام الثلجي



a: صورة توضح إضافة
الكرافيت $H_3PO_4 + H_2SO_4 + KMnO_4$ الى

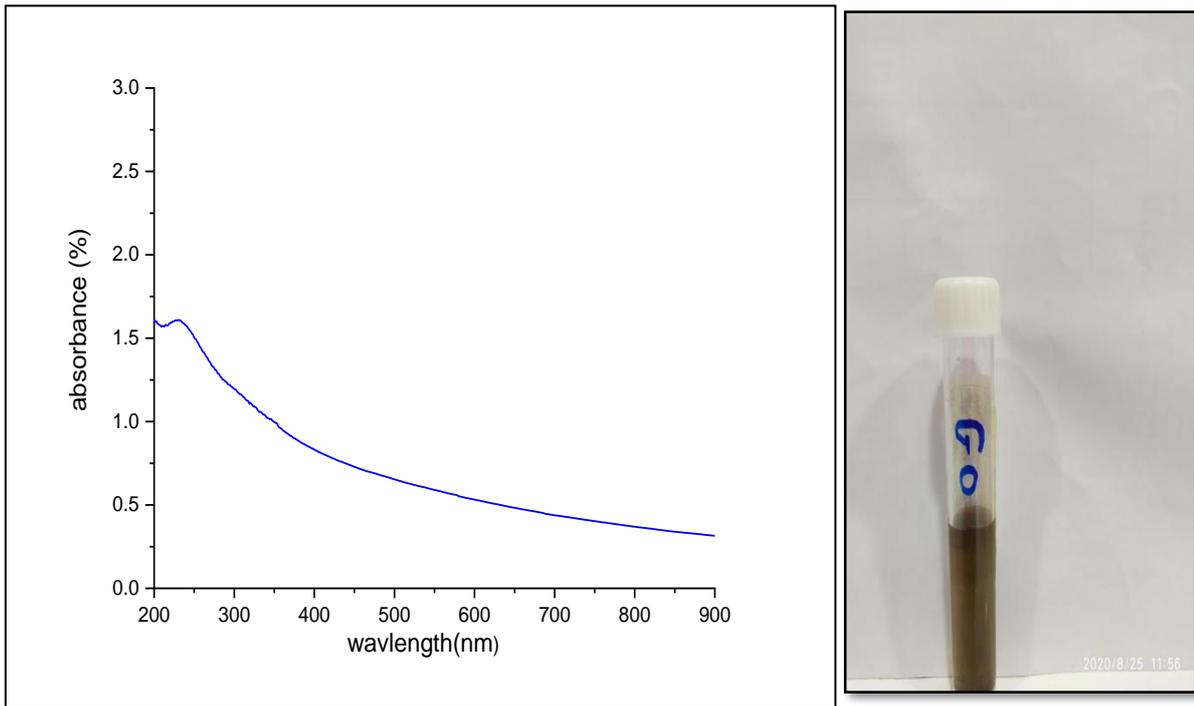


e: صورة توضح مسحوق
GO بعد الترشيح و التجفيف

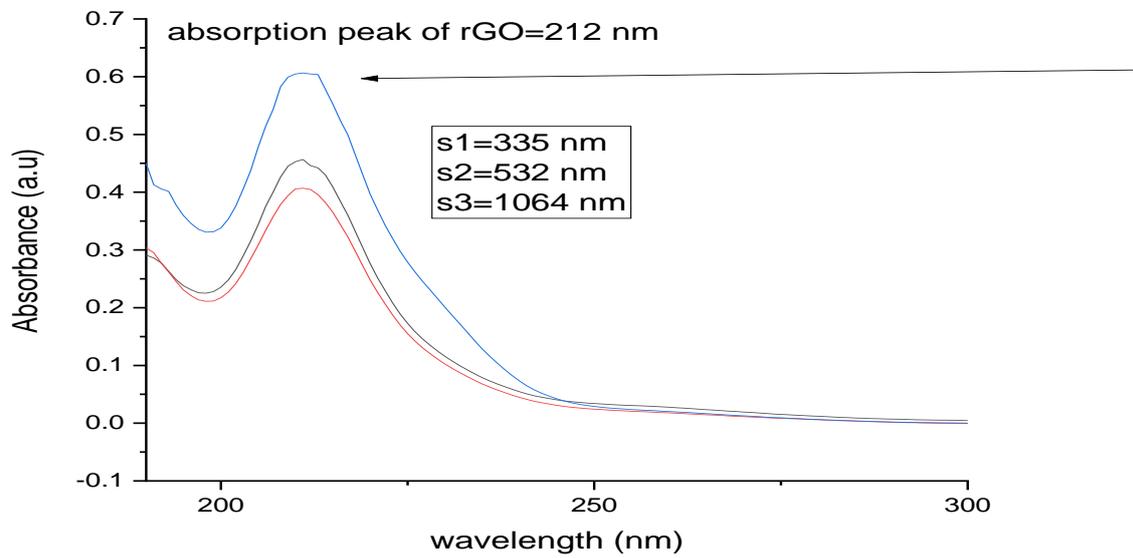


d: صورة توضح عملية الغسل
للعالق باستخدام الماء مع ملاحظة
PH

الشكل (3-1) : مراحل تحضير أكسيد الكرافين GO .

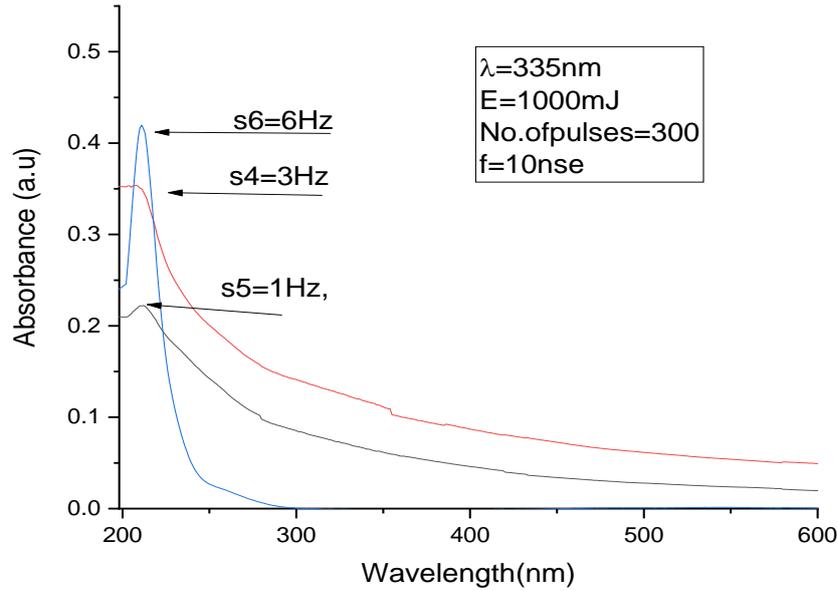


الشكل (3-2) : طيف امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية لمحلول GO.



الشكل (3-3) : أطيف الامتصاص للعينات المحضرة S1, S2, S3.

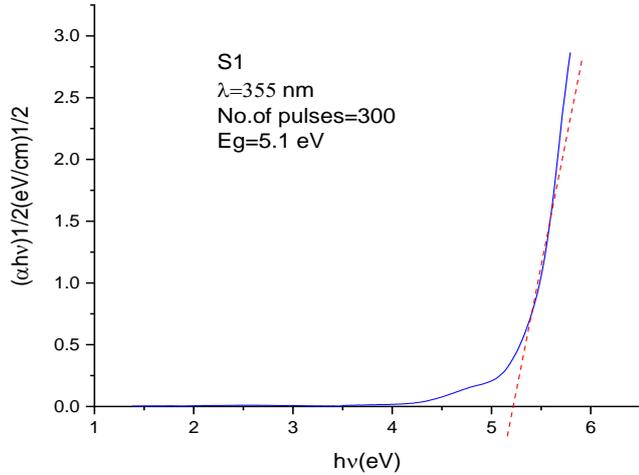
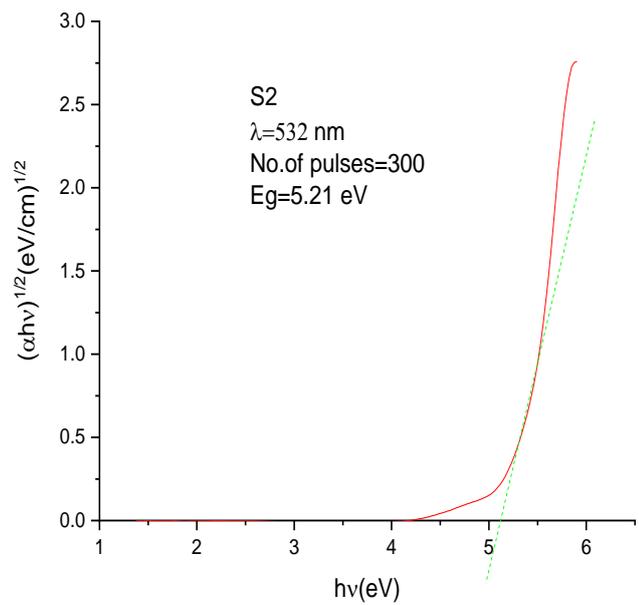
اما الشكل (3-4) يوضح أطياف الامتصاص للمركب النانوي PbS/rGO المحضر بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي باستخدام ليزر Nd – YAG ذي عرض نبضة 10nsec، وعدد نبضات 300 pulses، وبطاقة 1000 ملي جول وبترددات مختلفة $S_4=1\text{Hz}, S_5=3\text{Hz}$ ($S_6=6\text{Hz}$). حيث نلاحظ أنه لجميع العينات نفس قمة الامتصاص تقريبا (210) والتي تعود الى GO و تعزى الى الانتقال الإلكتروني ($\pi - \pi^*$) وهو موافق لما جاء في المصدر [96].



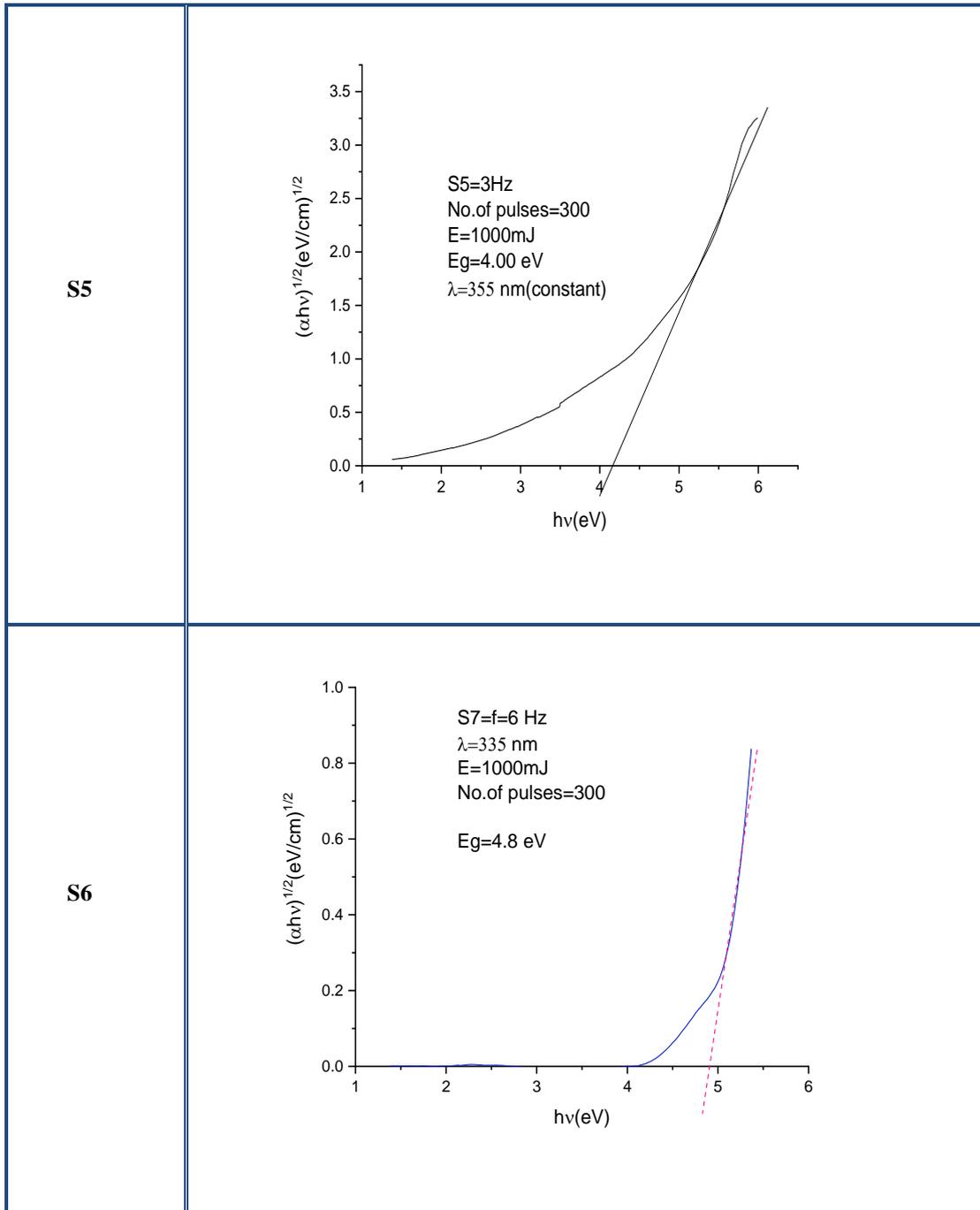
الشكل (3-4) : أطياف الامتصاص للعينات المحضرة S4,S5,S6

ونلاحظ حدوث ازاحة زرقاء (Blue shift) لجميع العينات بسبب الترددات المختلفة المستخدمة لليزر النبضي مقارنة مع PbS bulk with $E_g=0.41\text{ eV}$. اذ بلغت قيمة حافة الامتصاص للعينات (S4,S5,S6) (245, 300, 337.4) نانو متر على التوالي بسبب حدوث ظاهرة الحصر الكمي القوية (distinct quantum confinement) والنتيجة من تأثير الترددات لليزر النبضي ذي الطاقة العالية. وكذلك نستنتج ان كلما زاد التردد فان طيف الامتصاص يزحف باتجاه الازاحة الزرقاء (blue shift) والذي يعطي اشارة واضحة الى صغر الجسيمات النانوية التي تم الحصول عليها داخل المركب النانوي المحضر PbS/rGO.

لحساب فجوة الطاقة لجميع العينات المحضرة (S1, S2, S3, S4, S5 and S6) تم استخدام معادلة منحنى توك (Tauc plot) والتي ترسم العلاقة بين $(\alpha hv)^{1/2}$ للانتقال غير المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون الساقط (hv) كما موضح في الشكل (3-5):

رمز العينة	الشكل
S1	 <p>S1 $\lambda=355$ nm No. of pulses=300 $E_g=5.1$ eV</p>
S2	 <p>S2 $\lambda=532$ nm No. of pulses=300 $E_g=5.21$ eV</p>

<p style="text-align: center;">S3</p>	<p style="text-align: center;"> $(\alpha h\nu)^{1/2} (\text{eV/cm})^{1/2}$ s3 $\lambda=1064 \text{ nm}$ No. of pulses=300 $E=200 \text{ mJ}$ $E_g=5.1 \text{ eV}$ </p>
<p style="text-align: center;">S4</p>	<p style="text-align: center;"> $(\alpha h\nu)^{1/2} (\text{eV/cm})^{1/2}$ S4=1Hz $E=1000\text{mJ}$ No. of pulses=300 $E_g=3.46 \text{ eV}$ $\lambda=355 \text{ nm}$ </p>



الشكل (3-5) حساب فجوة الطاقة للعينات النانوية المحضرة بطريقة التشظية بالليزر

نلاحظ من الشكل اعلاه (3-5) ان لطول الموجي تأثير قليل جدا على فجوة الطاقة للعينات النانوية المحضرة S1,S2,S3 اذ بلغت 4.9, 5, 5.1 على التوالي. اما تأثير تردد الليزر النبضي واضح جدا على تحضير العينات النانوية للمركب PbS/rGO ، اذ لوحظ ان بزيادة التردد تزداد فجوة الطاقة وهو مقارب ما جاء في المصدر لاحظ الجدول (1-3). هذا يعني نحتاج الى وقت اقصر لعمود البلازما لنمو جسيمات كبريتيد الرصاص النانوية (PbSNPs)[97].

الجدول (3 - 1) قيم فجوة الطاقة البصرية للعينات المحضرة.

property	Sample No.	Absorption peak position (nm)	λ_E (absorption edge)(nm)	Intensity(a.u)	Eg(eV)
Wavelength (nm)	S1=355 nm	210.3	250	0.4564	5.10
	S2=532 nm	212	250.4	0.4084	5.00
	S3=1064 nm	212	260	0.6044	4.90
Laser pulse	S4=1Hz	212	337.4	0.2218	3.46
	S5=3Hz	211	300	0.3515	4
	S6=6Hz	212	245	0.4177	4.8

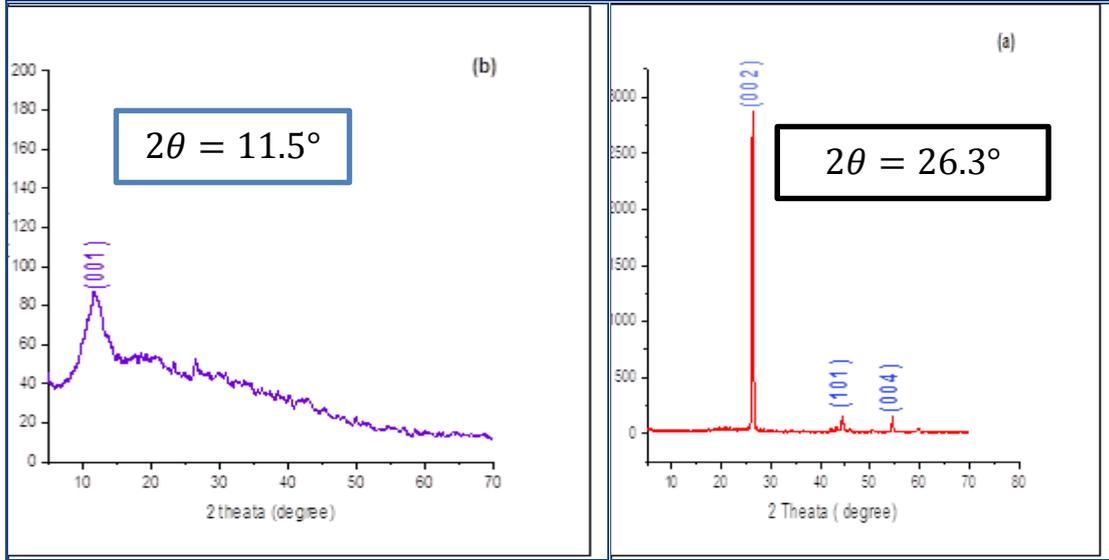
(3.3) نتائج قياسات حيود الأشعة السينية

Results of X-Ray Diffraction measurements

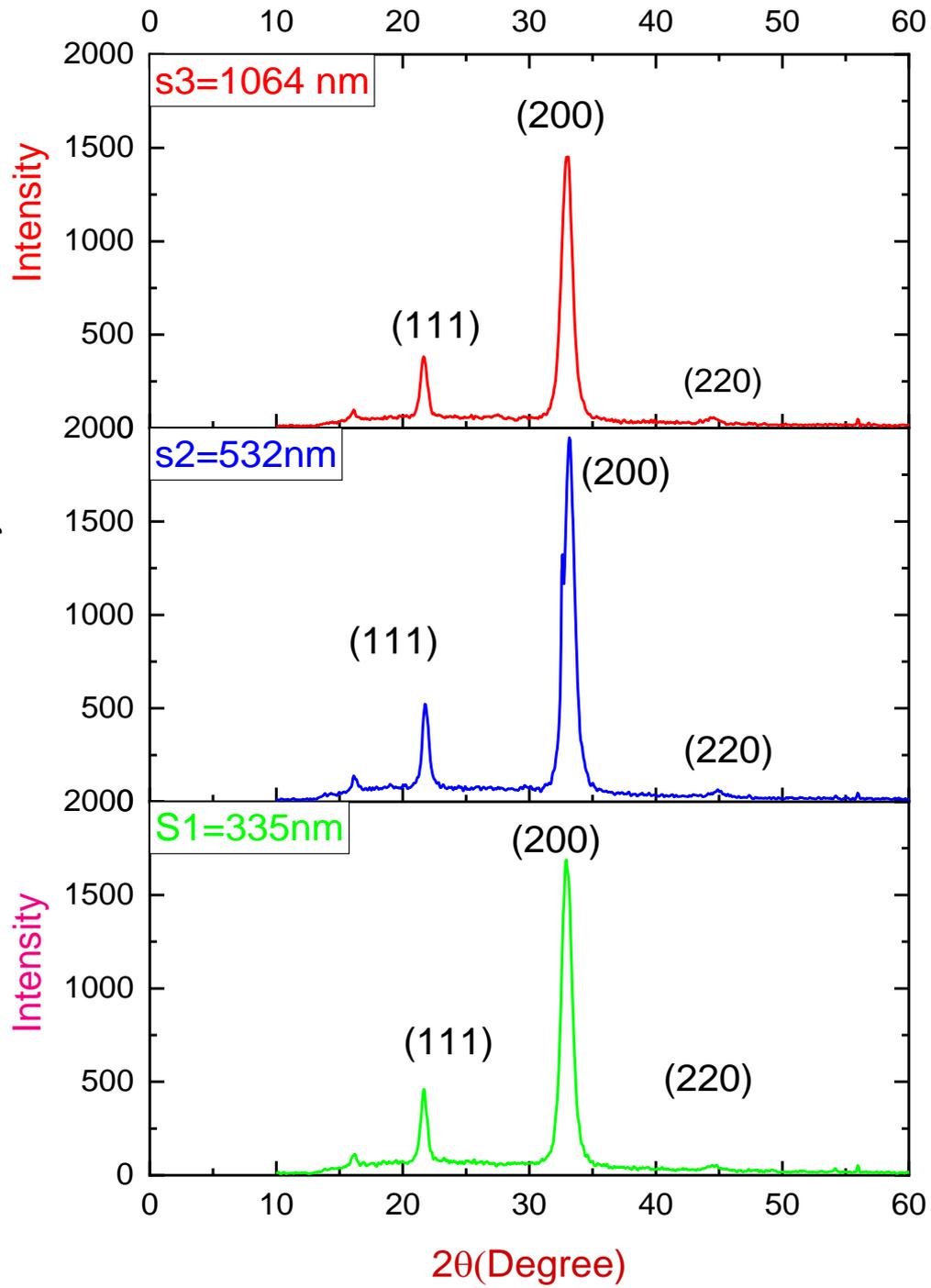
تم استخدام طيف حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري لكل من الكرافيت، وأكسيد الكرافين، وللعينات المحضرة (S1,S2,S3,S4,S5 and S6). يوضح الشكل (6-3,a) طيف حيود الأشعة السينية للكرافيت حيث أظهر حزمة بلورية حادة عند $2\theta = 26.300^\circ$ و المقابلة لمعامل ميلر (002) والمسافة بين المستويات البلورية كانت ($d= 3.3858 \text{ \AA}$)، كما أظهر طيف XRD حزمتين عند 54.6° , 44.38° و المقابلة لمعاملات ميلر (101)، (004) على التوالي [98]. وعند أكسدة الكرافيت الى أكسيد الكرافين ظهر طيف حيود الأشعة السينية له عند $2\theta = 11.5^\circ$ و المقابلة لمعامل ميلر (001) والمسافة بين المستويات البلورية كانت ($d= 6.64 \text{ \AA}$) واختفاء الحزمة عند $2\theta = 26.300$ [99]، وهذا يشير الى تكون أكسيد الكرافين، و كما هو موضح في الشكل (6-3,b). بالإضافة الى ذلك، يوضح الشكل (7-3)

(8-3) طيف حيود الأشعة السينية لعينات المركب النانوي الستة و المحضرة بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي ذو الأطوال الموجية (335, 532, 1064) نانومتر ومن ثم تثبيت الأطول الموجي ونسلط ترددات مختلفة (1Hz, 3Hz, 6 Hz) على التوالي حيث لوحظ ان للعينات S5, S6, S1, S2, S3, S4, قيم حيود عند $2\theta = 32.7^\circ, 33.3^\circ, 32.7^\circ, 33.1^\circ, 32.9^\circ, 32.9^\circ$ على التوالي و المقابلة لمؤشر ميلر (200) وقيم حيود $44.4^\circ, 44.6^\circ, 44.3^\circ, 45.1^\circ$ و المقابلة لمؤشر ميلر (220) ، وقيم حيود عند $21.9^\circ, 21.2^\circ, 21.5^\circ, 21.7^\circ$ و المقابلة لمؤشر ميلر (111) وقيم حيود عند $16.4^\circ, 16.2^\circ, 16^\circ, 16.2^\circ, 16^\circ$ كل هذه القيم الأربعة للعينات الستة تدل على تكون جسيمات Pbs النانوية بحجم صغير

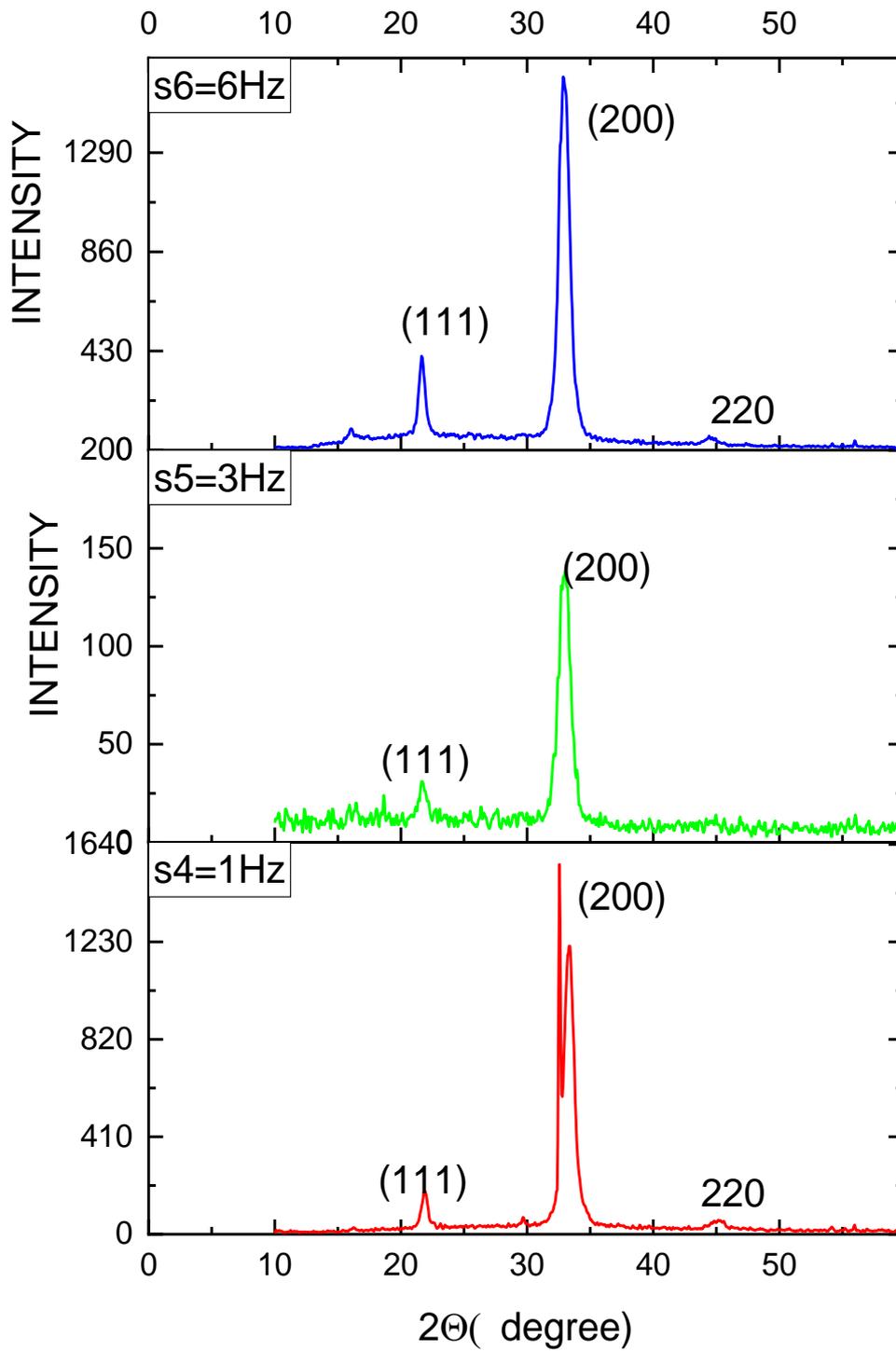
جدا $PbSNPs Q.D$ وهذا يتوافق مع ما جاء في البحثين [100][101]. ان عرض قمم الحيود للعينات النانوية الستة PbS/rGO تشير الى صغر جسيمات كبريتيد الرصاص النانوية المتكونة وتم حساب $Crystallite\ size$ للعينات الستة باستخدام معادلة شيرير وكانت (6.97,7.09,11.55,8.08,8.11,7.94) نانومتر على التوالي كما واضح في الجدول (2-3). ونلاحظ انه بزيادة الطول الموجي فان $Crystallite\ size$ يزداد زيادة بسيطة و يظهر أنه في كل العينات تم تحول GO الى rGO . بسبب اختفاء القمه عند $2\theta = 11.5^\circ$ الخاصه باوكسيد الكرافين



شكل (3-6) : أطيف XRD لكل من (a) مادة الكرافيت. (b) مادة أوكسيد الكرافين.



الشكل (3-7) : أطياف XRD لكل S1,S2,S3.



الشكل (3-8) : أطياف XRD لكل S4,S5,S6

جدول (2-3) : الحجم البلوري لكل من الكرافيت و أوكسيد الكرافين و العينات المحضرة.

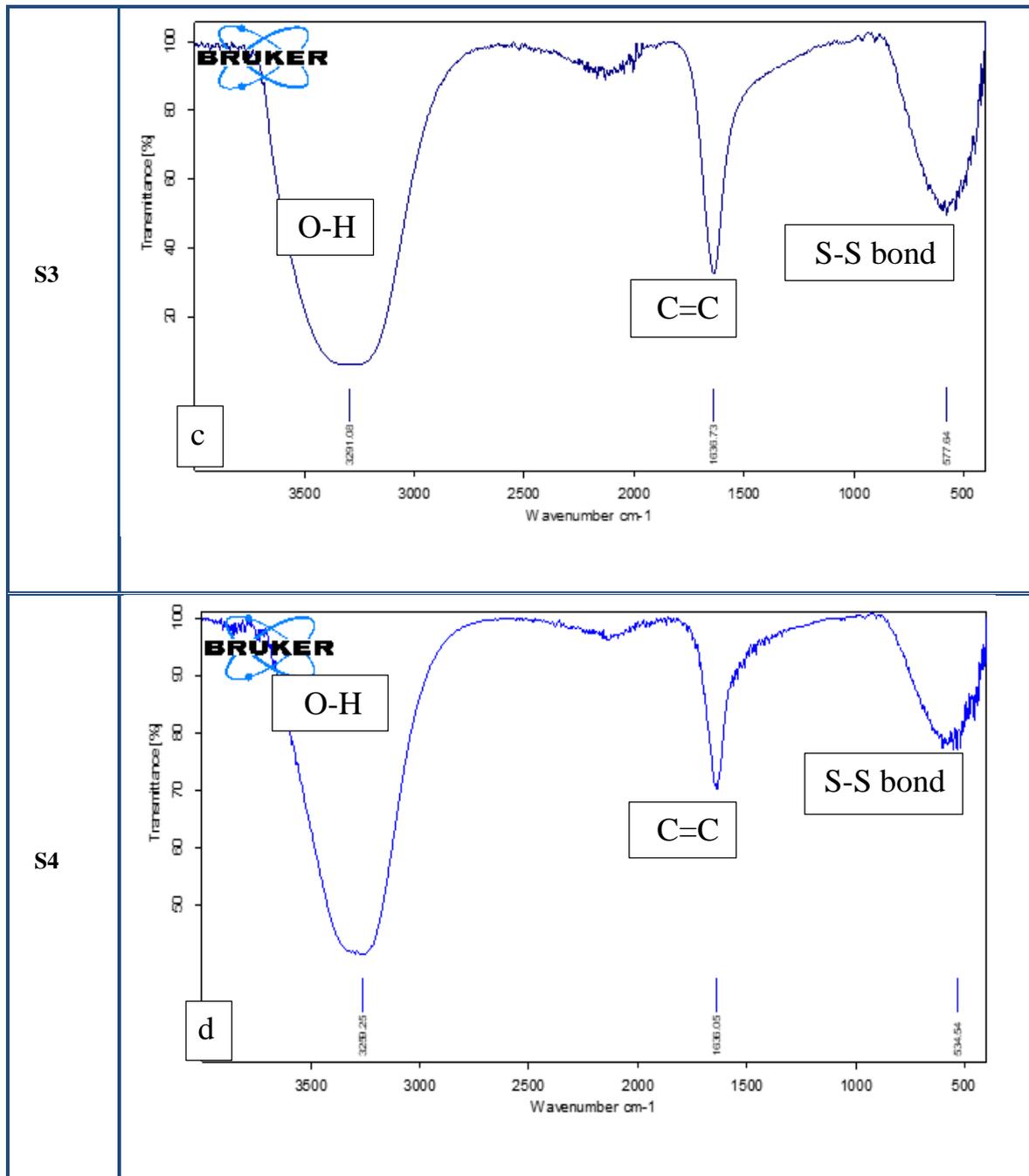
Samples	2 – theta (deg.)	C.S (nm)
GO	11.5	Sheet
S1	21.3,32.7	6.97
S2	21.6,33.3	7.09
S3	21.3,32.7	11.55
S4	21.9,33.1,45.1	8.09
S5	21.7,32.9,45.9	8.11
S6	21.9,32.9,44.7	7.94

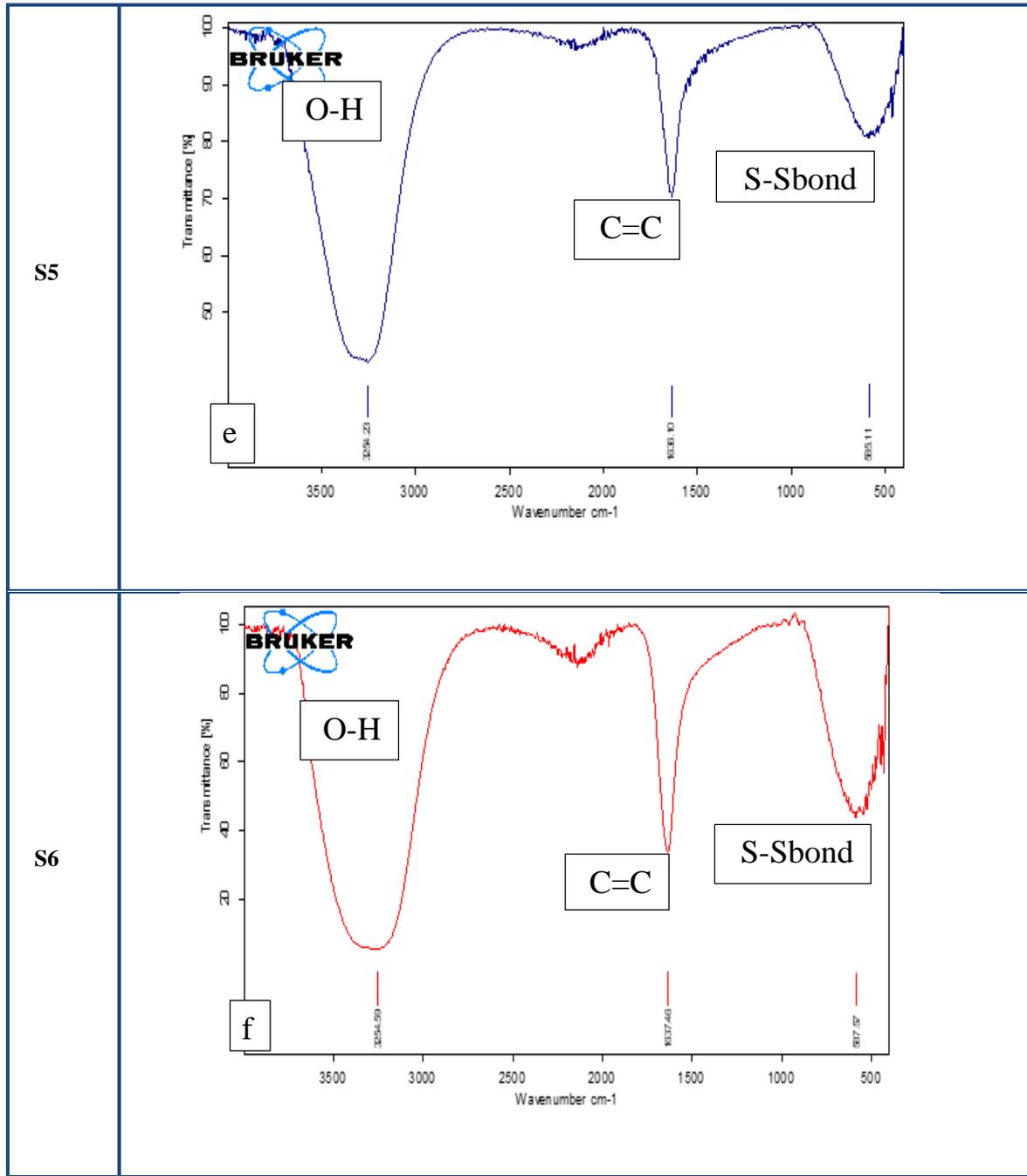
(4.3) نتائج قياسات الاشعة تحت الحمراء بتحويل فورير

Results of Fourier Transform Infrared Spectroscopy measurement (FTIR)

تم إجراء تحليل FTIR من اجل تحديد المجاميع الوظيفية الموجودة في كل من عينات *PbS/rGO* التي تم تحضيرها باستخدام التنشيطية بالليزر و يوضح الشكل (3 – 7, a,b,c,d,e,f) طيف ال FTIR لكل العينات، حيث اظهر وجود حزمة امتصاص في 1637.41, 1637.33, 1637.16 cm⁻¹ 1636.10, 1636.05, 1636.73, *S1,S2,S3,S4,S5,S6*، المقابلة الى (C = C) العطرية (الأوروماتية) وهو مقرب لما جاء في المصدر [102]. و أظهر كذلك ، حزمة امتصاص في 3291.06, 3268.01, 3268.31, 3259.25,3251.23,3251.59 cm⁻¹ (O – H) الهيدروكسيل] اما قمه الامتصاص cm⁻¹ 587.51 585.11, 531.15, 577.64, 591.11, 562.16, وهو مقارب الى ما جاء في البحث [70] S-S Bond

رمز العينة	الشكل
S1	<p>Figure a: IR spectrum of sample S1. The y-axis represents Transmittance [%] from 0 to 100, and the x-axis represents Wavenumber cm⁻¹ from 3500 to 500. The spectrum shows a broad O-H stretching peak at 3388.31 cm⁻¹, a sharp C=C stretching peak at 1637.20 cm⁻¹, and a sharp S-S bond stretching peak at 482.70 cm⁻¹. The plot is labeled 'a' and 'BRUKER'.</p>
S2	<p>Figure b: IR spectrum of sample S2. The y-axis represents Transmittance [%] from 0 to 100, and the x-axis represents Wavenumber cm⁻¹ from 3500 to 500. The spectrum shows a broad O-H stretching peak at 3388.01 cm⁻¹, a sharp C=C stretching peak at 1637.41 cm⁻¹, and a sharp S-S bond stretching peak at 494.42 cm⁻¹. The plot is labeled 'b' and 'BRUKER'.</p>

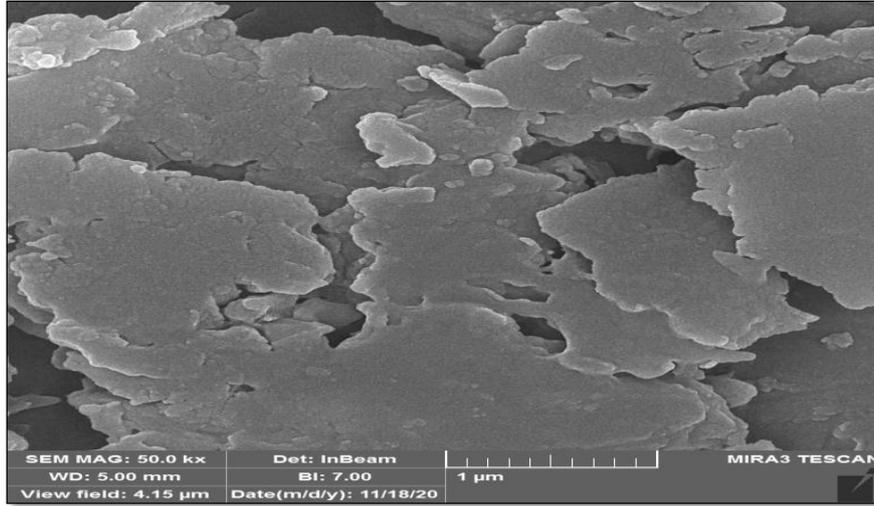




شكل (3-9): طيف الاشعة تحت الحمراء للنماذج قيد الدراسة.

(5.3) نتائج قياسات المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FESEM

تم استخدام جهاز FESEM للتعرف على الخصائص المورفولوجية لأوكسيد الكرافين و لجميع عينات المركب النانوي PbS/rGO المحضرة باستخدام اطوال موجية وترددات مختلفة . يوضح الشكل (3-10) صورة FESEM لأوكسيد الكرافين (GO) حيث تبين انه يمتلك شكلاً شبيهاً بالصفائح (sheet structure) و هذا يتفق مع المصدر [103].

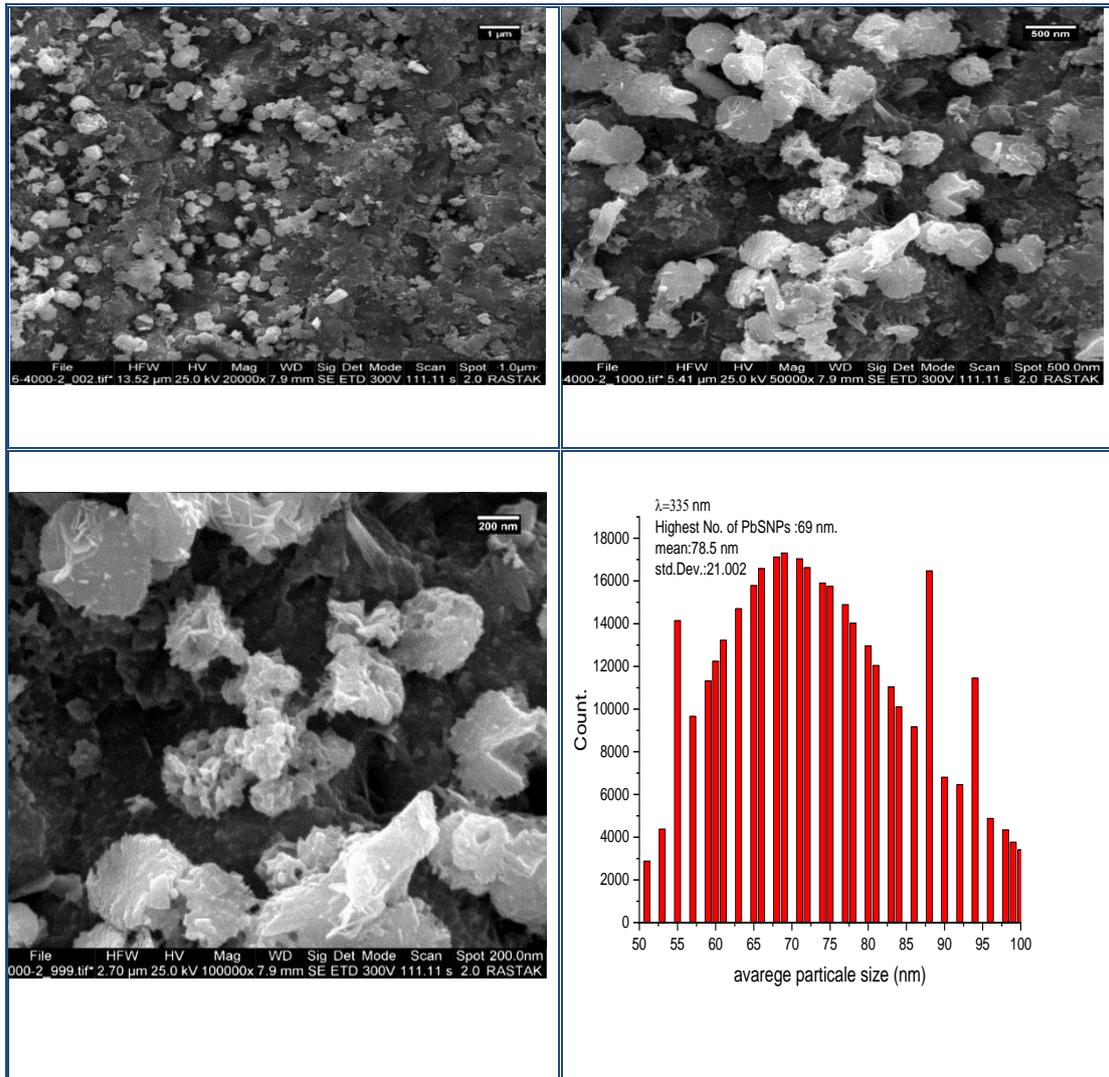


الشكل (3-10) : بوضوح صورة FESEM لأوكسيد الكرافين .

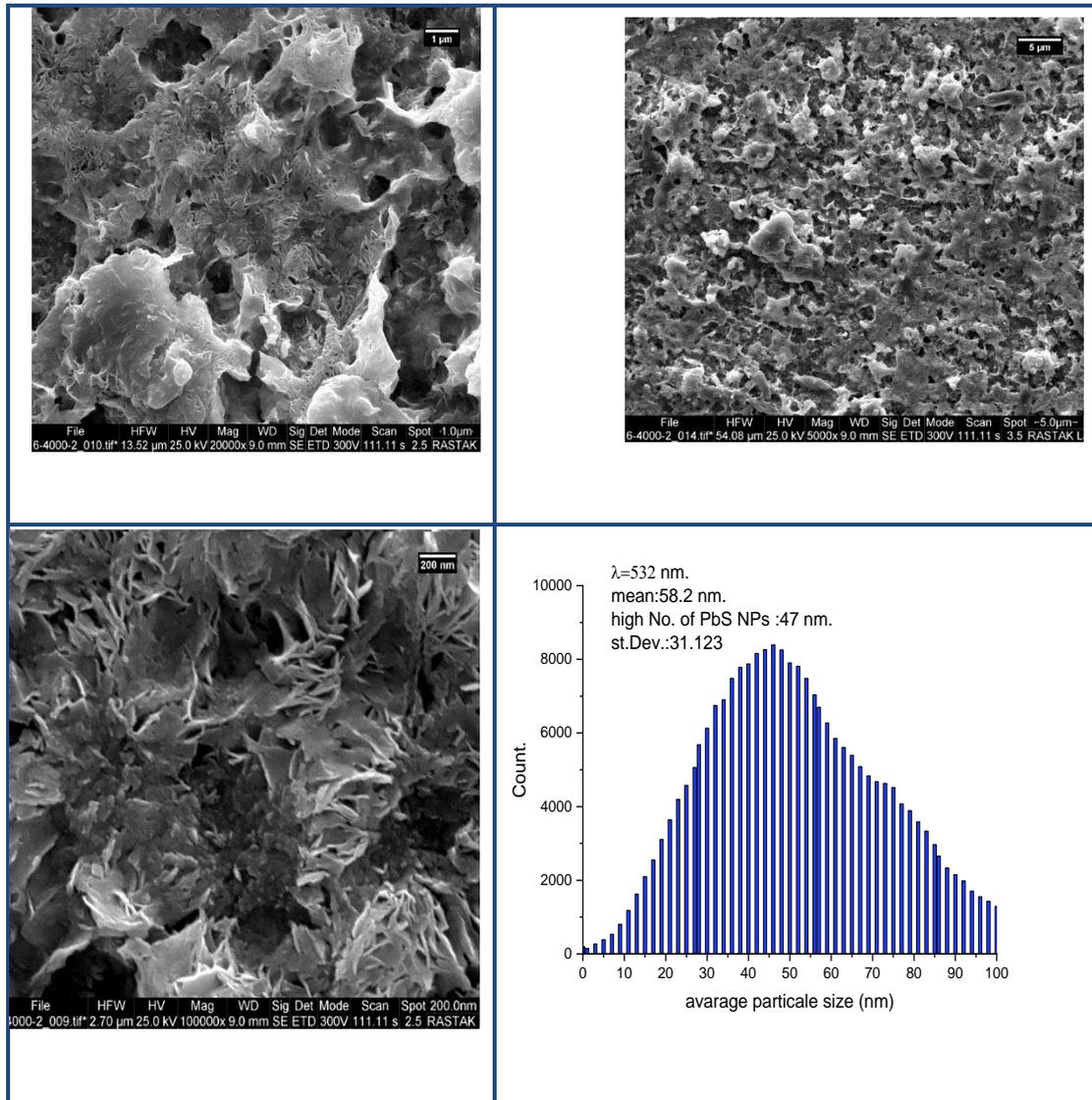
يوضح الشكل (3-11)، (3-12) و(3-13) صور SEM للمركب النانوي PbS/RGO التي تم تحضيرها باستخدام التنشيطية بالليزر النبضي في الماء باطوال موجية مختلفة وتثبيت كل من التردد والطاقة لكل نبضة للعينات s1, s2 and s3 على التوالي.

اظهرت النتائج للعينة S1 شكل (3-11) إن جسيمات PbS النانوية تكون موزعة بشكل تجمعات على صفائح GO اي أنها على الاغلب تأخذ شكلاً كروياً، وهذه الجسيمات النانوية تتكثرت على شكل عناقيد (Cluster) على سطح اوكسيد الكرافين المختزل كما هو واضح من الشكل (3-11). تم حساب معدل الحجم الحبيبي للعينة s1 باستخدام برنامج IMAGE J (histogram) حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=69$ nm. اما معدل (mean) جسيمات PbS النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 78.5 nm كما هو واضح بالشكل (3-11). اما النتائج للعينة S2، والموضحة في الشكل (3-12) اظهرت إن المركب النانوي PbS/rGO له مسامية عالية (porous) خاصه في المدى المايكروني اما في المدى النانوي تظهر وجود جسيمات نانوية كروية صغيرة جدا تعود الى PbS النانوية وسط شرائح اوكسيد الكرافين المختزل . حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=47$ nm. اما معدل (mean) جسيمات PbS النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 58.2 nm كما هو واضح بالشكل (3-12) حيث اعلى قيمة كانت عند $r=22$ nm . كذلك النتائج للعينة (3-13) اظهرت إن جسيمات PbS النانوية الكروية تكون متكتلة و موزعة على صفائح اوكسيد الكرافين المختزل rGO ، وهذه الجسيمات النانوية تكون جسم صلد على سطح الكرافين، حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=36$ nm. اما معدل (mean) جسيمات PbS

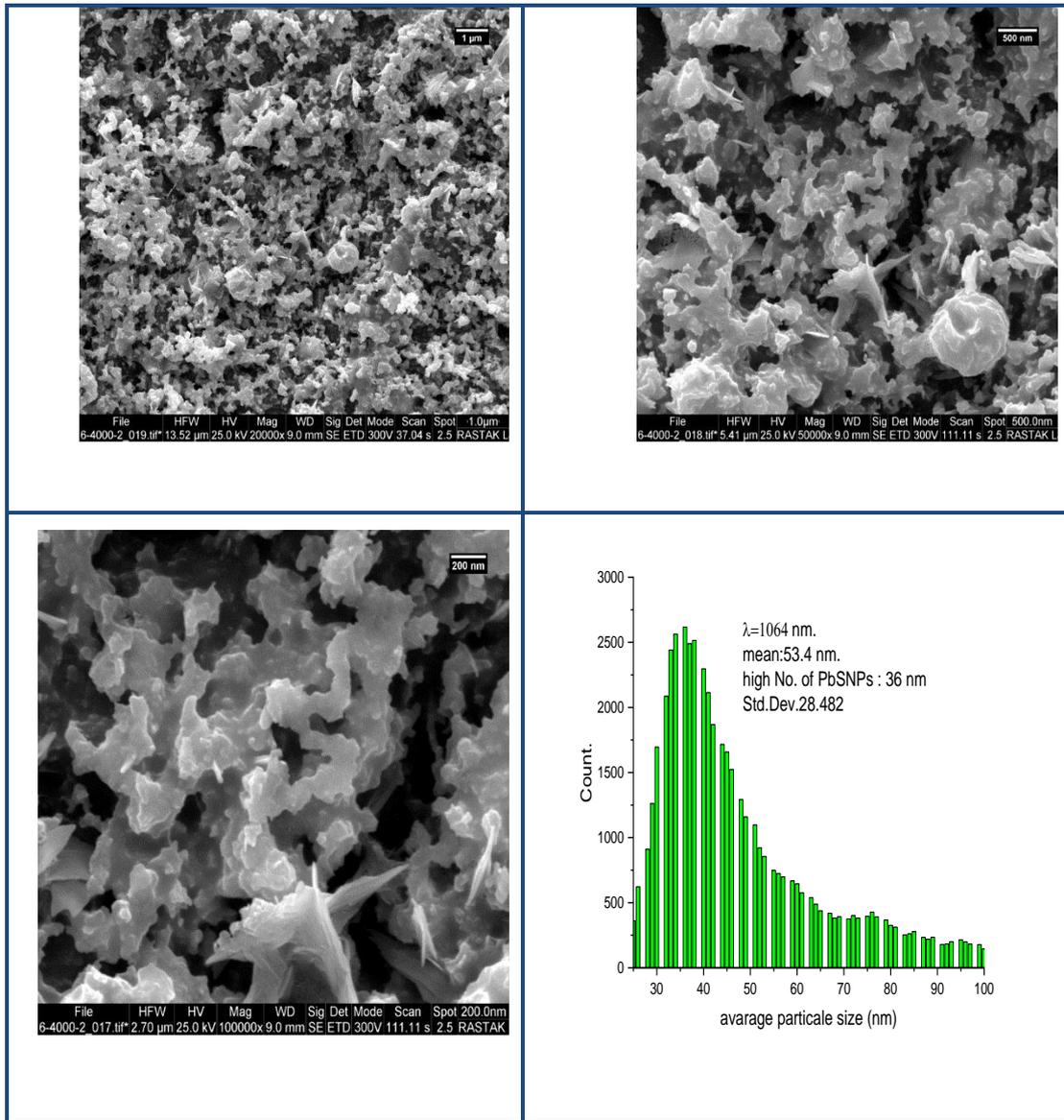
النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 53.4 nm كما هو واضح بالشكل (3-13).



شكل (3-11) FESEM لعينات S1



شكل (3-1 2) FESEM: لعينات S2



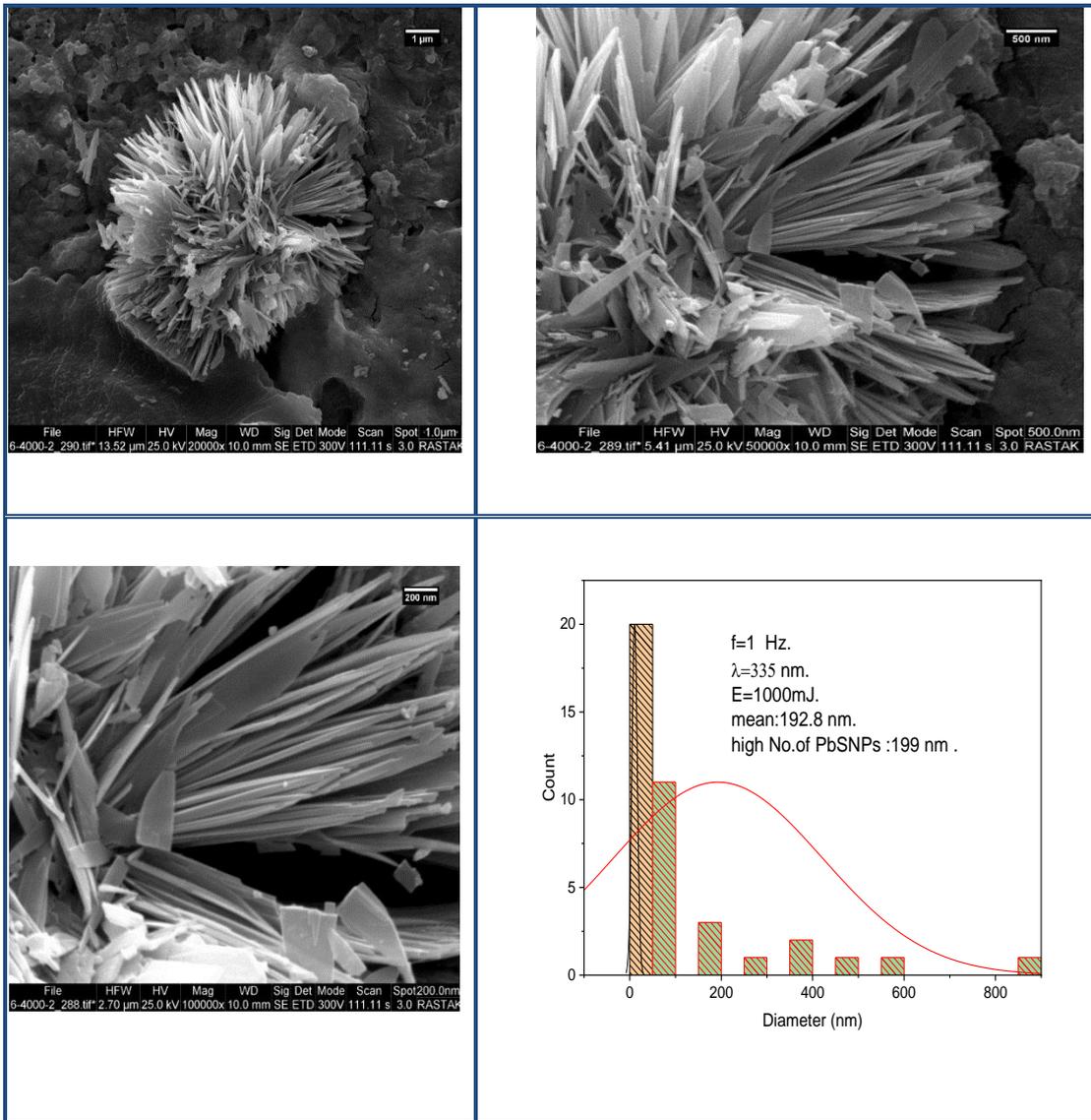
شكل (3-13) FESEM لعينات S3

نلاحظ ان الطول الموجي لليزر المستخدم بعملية الاستئصال يؤثر على معدل الحجم الحبيبي لجسيمات PbS النانوية داخل المركب النانوي PbS/rGO اذ بزيادة الطول الموجي فان معدل الحجم الحبيبي يقل من 78.5 nm الى 53.4 nm وكذلك تم الحصول على اصغر جسيم نانوي لمادة PbS داخل المركب النانوي المحضر PbS/rGO بحجم 36 nm باستخدام الطول الموجي 1064 nm وهذا يتفق مع ما جاء به الباحثين في المصدر [104].

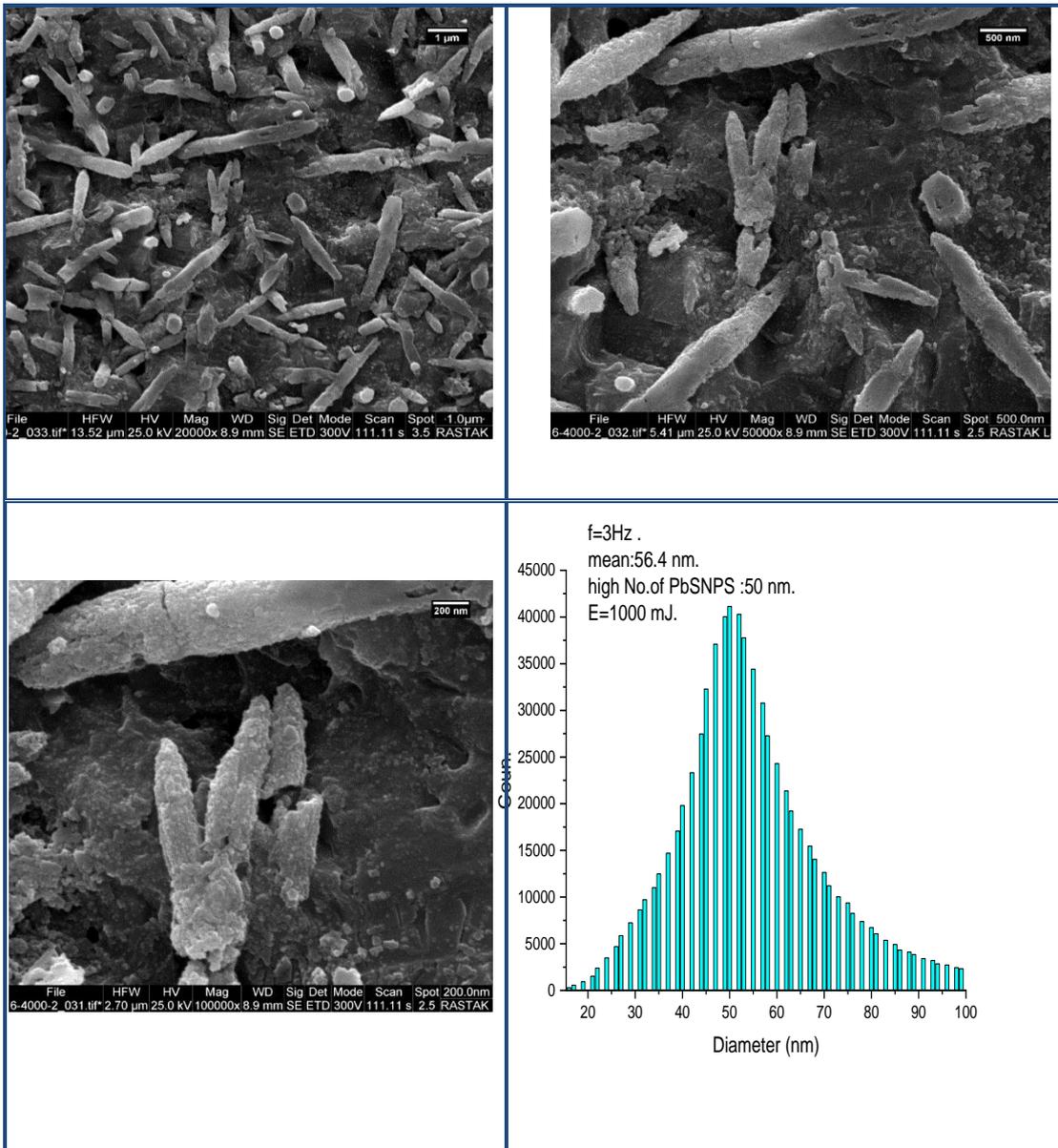
. اظهرت نتائج FESEM للعينة S4 شكل (3-14) ان جسيمات PbS النانوية تكون على شكل وردة (like) Flower موجودة على صفائح اوكسيد الكرافين المختزل (rGO,) كما هو واضح من الشكل (3-14). تم حساب معدل الحجم الحبيبي للعينة S4 ,حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=199$ nm. اما معدل (mean) جسيمات PbS النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 192.8 nm.

. اظهرت نتائج FESEM للعينة S5 شكل (3-15) إن جسيمات PbS النانوية الكروية متكتلة على شكل (Rods) و موزعة بشكل منتظم ومنتشر على ارضية اوكسيد الكرافين المختزل . تم حساب معدل الحجم الحبيبي للعينة S5 ، حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=50 \text{ nm}$ اما معدل (mean) لجسيمات PbS النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 56.4 nm ..

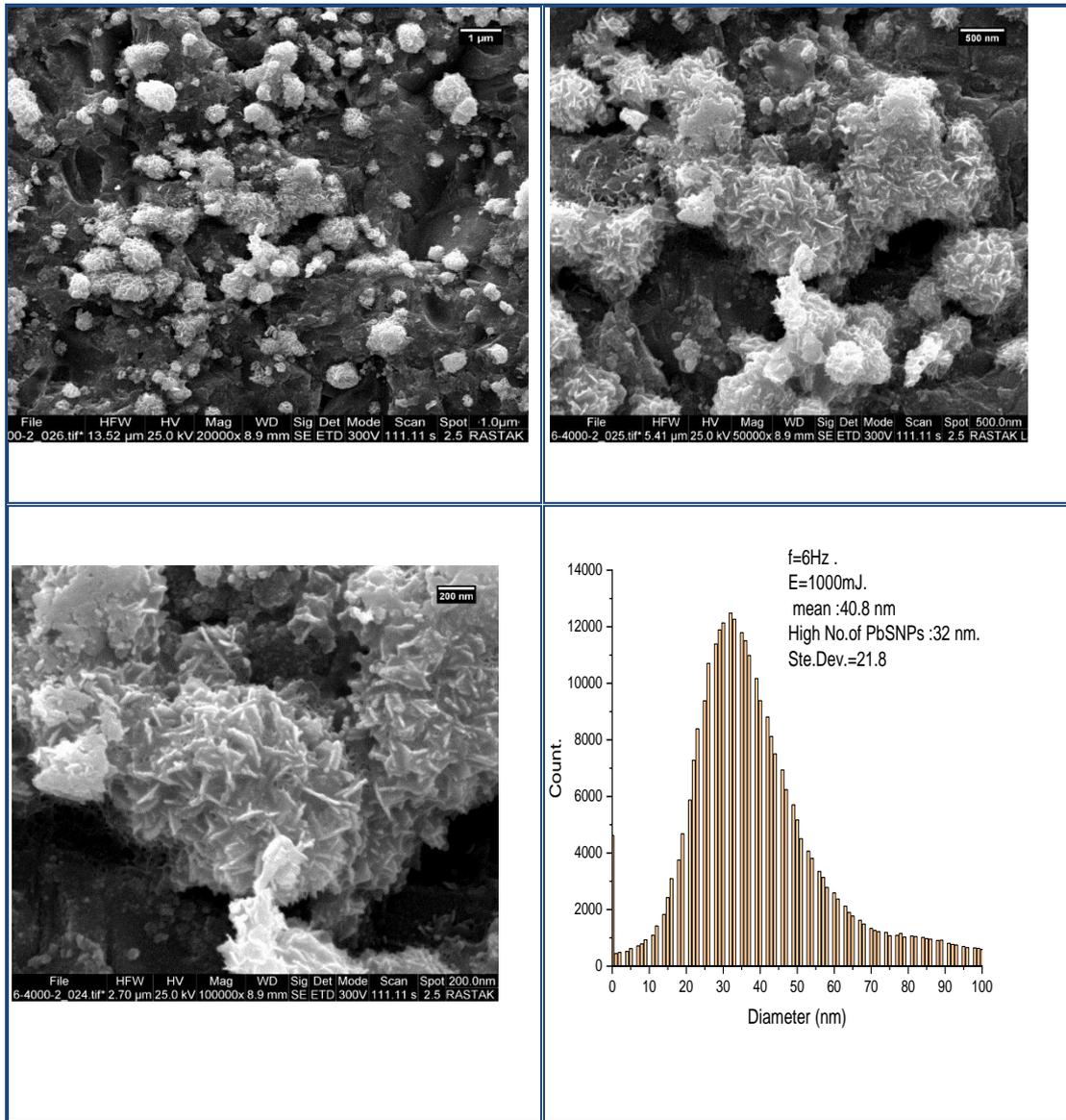
. اظهرت نتائج FESEM للعينة S6 شكل (3-16) إن جسيمات PbS النانوية لها شكل كروي وتتجمع مع بعضها البعض وتشكل اجسام اكبر ومنشرة بشكل منتظم على كل ارضية اوكسيد الكرافين المختزل . تم حساب معدل الحجم الحبيبي للعينة s6 باستخدام برنامج IMAGE J . حيث اعلى عدد لجسيمات PbS النانوية كانت عند $r=32 \text{ nm}$. اما معدل (mean) لجسيمات PbS النانوية المحضرة داخل المركب النانوي PbS/rGO بلغ 40.8 nm . نلاحظ انه كلما زاد التردد (pulse repetition rate) قل معدل الحجم الحبيبي لجسيمات PbS النانوية داخل المركب النانوي المحضر PbS/rGo وهذا يتفق مع ما جاء في المصدر [105]. وبالتالي فان تغيير الطول الموجي يمكن الحصول على اشكال متعددة (spherical , rods , flower-like) .



الشكل (3-14): FESEM لعينات S4



الشكل (3-15): FESEM لعينات S5.



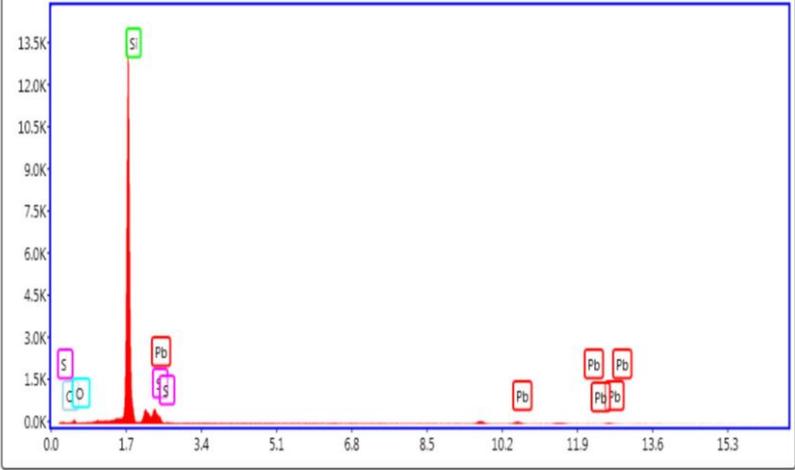
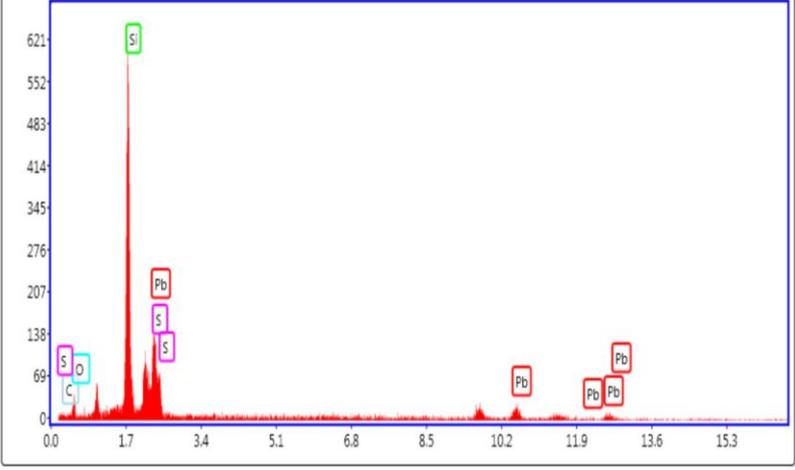
الشكل (3-16): FESEM لعينات S6.

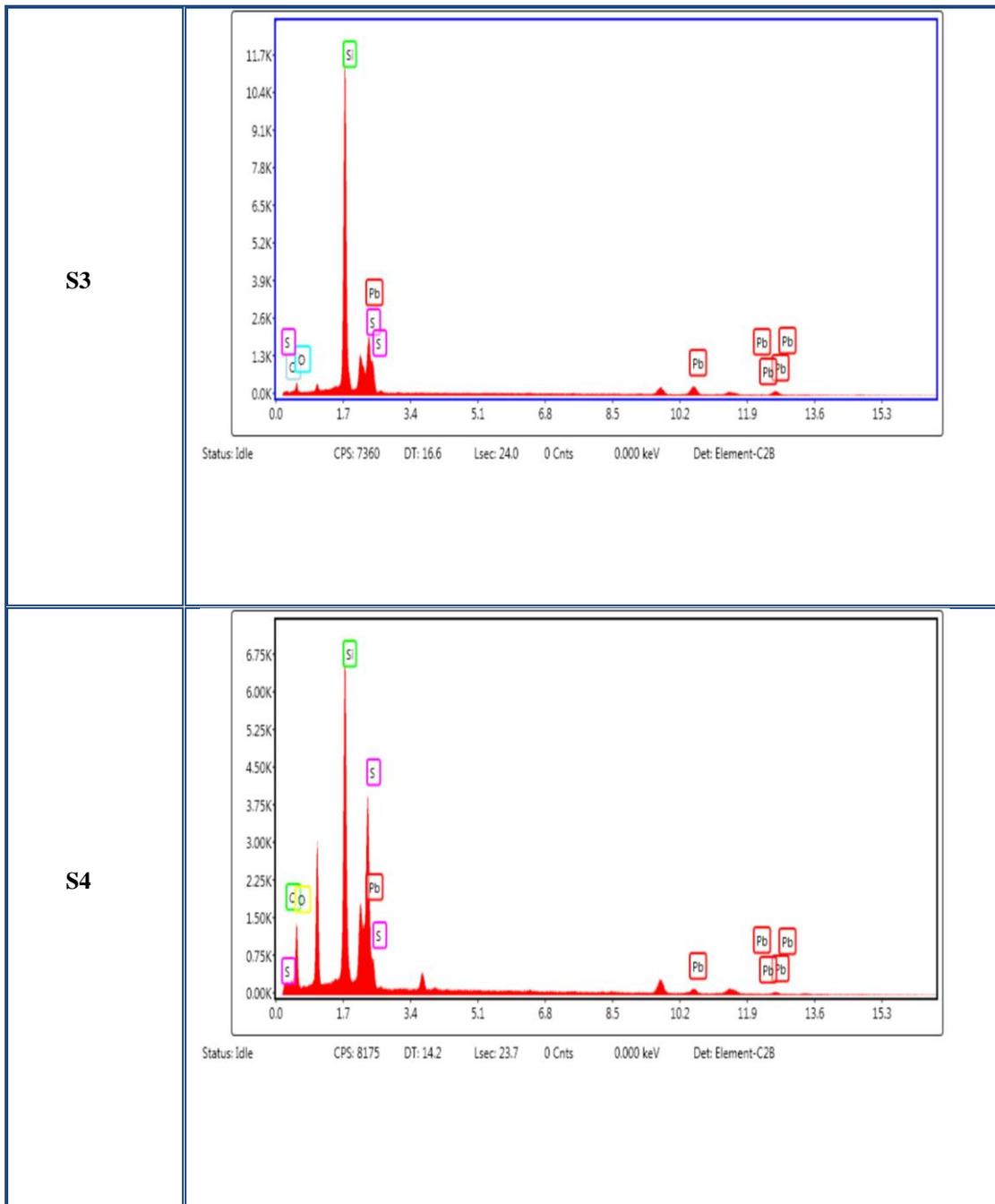
3-6 قياسات EDX للعينات المحضرة باستخدام الليزر النبضي

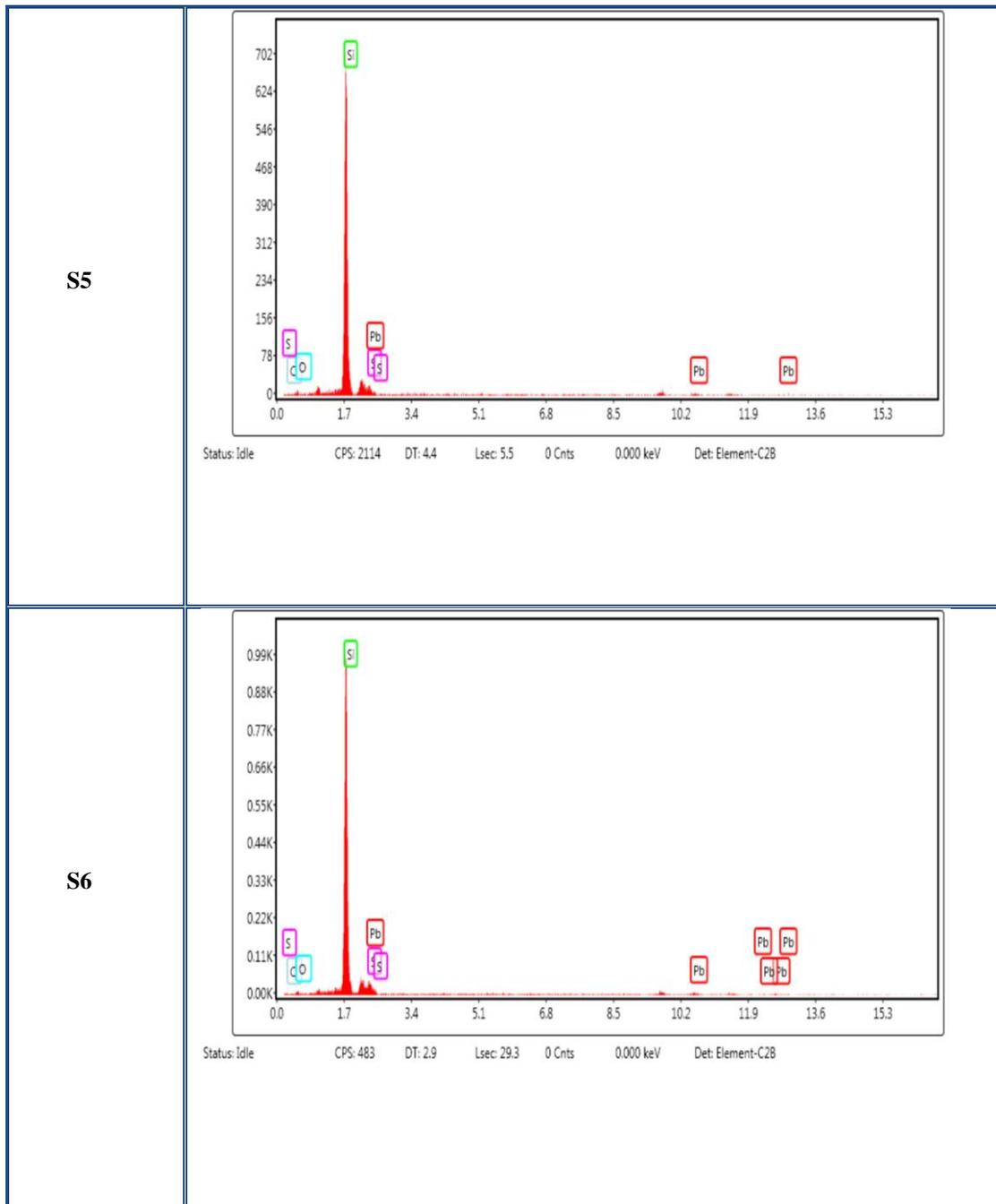
EDX (energy dispersive X-ray)

يتضح من الشكل (3-17) يوضح أطياف الـ EDX للعينات قيد الدراسة، ووجد ان كل العينات المحضرة تحتوي على الكربون، اوكسجين، كبريت، رصاص، ولا توجد اي شوائب في المركب النانوي المحضر عدا السليكون الذي تم الترسيب عليه لغرض اجراء الفحوصات التركيبية. ونلاحظ ان كل من عنصر الاوكسجين والكبريت و ارسااص يزداد بزيادة الطول الموجي وهذا يدل على ان الطول الموجي الاعلى يقتلع جسيمات اكثر وذلك لان الطول الموجي الاعلى يولد درع بلازما اقل (plasma shielding) وبالتالي فان الطول الموجي الاعلى له القابلية بالوصول الى الهدف وزيادة معدل الاستئصال وبالتالي زيادة عدد الجسيمات وهذه النتائج تتوافق مع نتائج UV-

Visible Spectroscopy. اما بزيادة التردد يقل كل من الاوكسجين والكبريت ويزداد تركيز الرصاص. اي ان للتردد دور كبير في عملية الاختزال (reduction).

رمز العينة	الشكل
S1	 <p>EDS spectrum for sample S1. The x-axis represents energy in keV (0.0 to 15.3) and the y-axis represents counts (0.0K to 13.5K). The spectrum shows a dominant peak for Silicon (Si) at approximately 1.7 keV. Other labeled peaks include Carbon (C), Oxygen (O), Sulfur (S), and Lead (Pb) at various energy levels. The spectrum was acquired with the detector set to Element-C28.</p> <p>Status: Idle CPS: 13251 DT: 19.8 Lsec: 25.9 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C28</p>
S2	 <p>EDS spectrum for sample S2. The x-axis represents energy in keV (0.0 to 15.3) and the y-axis represents counts (0 to 621). The spectrum shows a dominant peak for Silicon (Si) at approximately 1.7 keV. Other labeled peaks include Carbon (C), Oxygen (O), Sulfur (S), and Lead (Pb) at various energy levels. The spectrum was acquired with the detector set to Element-C28.</p> <p>Status: Idle CPS: 1957 DT: 6.1 Lsec: 12.1 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C28</p>





شكل (3-17): قياسات EDX للعينات المحضرة باستخدام الليزر النبضي

(3.7) تطبيق إزالة الصبغة من الماء باستخدام المركب النانوي PbSNPs/rGO

Application of removing dye from water using PbSNPs/rGO nanocomposite

تم تطبيق المركب النانوي **PbSNPs/rGO** لإزالة صبغة الميثيل الأزرق (MB) حيث تم إذابة (0.00319 g) من الصبغة في (10 ml) من الماء المقطر ، بعد ذلك تم إضافة (1 ml) من GO المذاب في الماء المقطر الى (1 ml) من الصبغة . تم فحص العينات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة المرئية – فوق البنفسجية. يوضح الشكل (18-3) تأثير إضافة المترابطة النانوية واوكسيد الكرافين وجسيمات الرصاص النانوية على خاصية الامتصاصية لصبغة الميثيل الأزرق. من خلال الشكل نلاحظ ان جسيمات الرصاص النانوية لها تأثير قليل على امتصاصية الصبغة بالعكس من ذلك أظهرت النتائج ان الكرافين واوكسايد المختزل لها التأثير الأكبر على تقليل الامتصاصية للصبغة. اما المترابطة قيد الدراسة فقد أظهرت نتائج الامتصاصية انها قد خفضت مقدار الامتصاصية للصبغة بمقدار النصف تقريبا من قيمتها الاصلية.

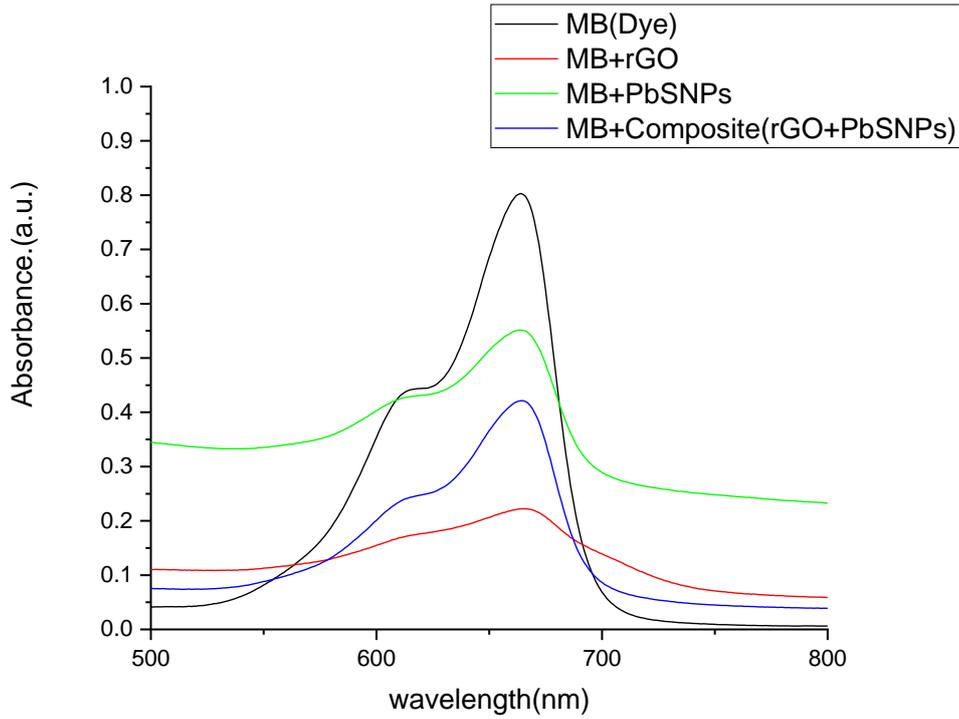
يمكن حساب كفاءة الإزالة وفقا للعلاقة الآتية [141] :

$$\text{Removal efficiency \%} = \frac{A^{\circ} - A^t}{A^{\circ}} \times 100 \quad (3 - 1)$$

حيث أن A° : تمثل شدة الامتصاصية للصبغة

A^t : الامتصاصية عند الزمن t.

قبل إضافة جسيمات الرصاص النانوية والمترابطة واوكسيد الكرافين المختزل كانت قيمة امتصاصية الصبغة بحدود 0.801 ونلاحظ قيمة شدة الامتصاص عالية. بعد الإضافة نلاحظ ان اقل قيمة امتصاصية تم الحصول عليها في حالة أوكسيد الكرافين المختزل عند شد امتصاص 0.22، بعد ذلك المترابطة عند شد امتصاص 0.42 وأخيرا جسيمات الرصاص النانوية التي لها تأثير قليل على الامتصاصية مقارنة بالانظمة الأخرى بمقدار 0.55. بتعويض قيم الامتصاصية لكل حالة في المعادلة اعلا نستنتج ان اعلى قيمة لكفاءة الازالة تم الحصول عليها هي للكرافين واوكسايد المختزل بمقدار 72.4% تليها المترابطة المحضرة بكفاءة إزالة 47.19%. اما جسيمات الرصاص النانوية ففعاليتها كانت اقل مقارنة بالنظامين السابقين بحدود 31.21%.



الشكل (3-18) طيف UV-Vis يوضح تأثير المركب النانوي PbSNPs/rGO على إزالة الصبغة.

Conclusions

(3.8) الاستنتاجات

1. تعد تقنية الأستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) تقنية جيدة و غير مكلفة و صديقة للبيئة لتحضير المركب النانوي **PbSNPs/rGO** بعد ان تم تحضير مسحوق أوكسيد الكرافين باستخدام طريقة هامرز المعدلة (modified Hummer's method) و هي طريقة شائعة و غير مكلفة أيضا. وتم تحضير المركب النانوي بشكل ناجح بتغيير الطول الموجي والتردد.

2. زيادة تردد الليزر أدى الى حصول إزاحة كبيرة جدا نحو الطول الموجي الاقصر لطيف الامتصاص لعينات المركب النانوي PbS/rGONPs (distinct blue shift) مع زيادة شدة الامتصاصية مقارنة مع (PbS Bulk). اما زيادة الطول الموجي فكان تأثيره بسيط جدا على الازاحة وادى الى الزيادة في شدة الامتصاص. وان تأثير التردد أفضل من تأثير الطول الموجي لأنها حققت أعلى إزاحة زرقاء و هذا مفيد جدا في تطبيق الخلايا الشمسية و إزالة الصبغات العضوية بواسطة التحلل الضوئي (Photocatalytic degradation) و متحسسات الغاز في منطقة الفوق بنفسجية .

3. ان زيادة تردد الليزر النبضي ادت الى زيادة فجوة الطاقة بسبب ظاهرة الحصر الكمي اما زيادة الطول الموجي ادى الى نقصان بسيط في فجوة الطاقة .

4. من الممكن استخدام الطول الموجي والتردد لليزر النبضي في تحويل أكسيد الكرافين الى أكسيد الكرافين المختزل بدلا من الطرق الكيميائية السابقة. و أكسيد الكرافين المختزل له خواص و تطبيقات أفضل من أكسيد الكرافين وهذا واضح من خلال نتائج XRD و EDX

5. الطول الموجي والتردد لليزر النبضي لم يؤثر على التركيب البلوري لكبريتيد الرصاص PbS بل ساعدت على أنتشار جزيئات PbS على شرائح أكسيد الكرافين المختزل (decoration)، بل كان تأثيرها واضحا على أكسيد الكرافين من خلال عملية Reduction.

6- تأثير التردد (6Hz) يعطي حصر كمي اعلى من بقية الترددات واعلى من تأثير الطول الموجي في الحصول على المركب النانوي وبالتالي الحصول على حجم جسيمات اقل (blue shift).

7- امكانية التحكم في حجم وشكل الجسيمات النانوية المحضرة باستخدام تأثير الطول الموجي والتردد، اذ تم الحصول على جسيمات على شكل وردة (flower like) وشكل الرود Rod عند التردد 1 Hz و 3Hz على التوالي .

8- ان استخدام الطول الموجي 1064 nm افضل من 335 nm و 532 nm وذلك لان الطول الموجي الاعلى يولد درع بلازما اقل (plasma shielding) وبالتالي فان الطول الموجي الاعلى له القابلية بالوصول الى الهدف وزيادة معدل الاستئصال وبالتالي زيادة عدد الجسيمات وهذه النتائج تتوافق مع نتائج Uv- visible spectroscopy .

9. امكانية توظيف المركب النانوي PbS/rGO للتخلص من الملوثات البيئية باستخدام تطبيق الامتزاز (Adsorption). إذ تكون كفاءة الامتزاز للمركب النانوي PbS/rGO (40%) و هي اعلى بالمقارنة مع كفاءة الامتزاز لمحلول اوكسيد الكرافين النقي (37%)، و بهذا يمكن استخدامه في إزالة صبغة الرودامين B من المحلول المائي .

Future studies (3.9) الدراسات المستقبلية

1. دراسة تأثير حامضية الوسط على المركب النانوي PbS/rGO المحضر بتقنية التشظية بالليزر (Pulsed Laser Ablation) PLA .

2. دراسة الخواص البصرية والتركيبية للمركب النانوي polymer/ PbS /rGO باستخدام الليزر النبضي (PLAL) .

3-دراسة تأثير فيتامين سي (Vitamin C) على المركب النانوي PbS /Rgo المحضر باستخدام الليزر النبضي .

3.تحضير ودراسة طيفية للمركب النانويPbS/ZnO/rGO باستخدام الليزر النبضي(PLAL).

المراجع

- [1] C. P. Poole Jr and F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [2] B. Bhushan, "Introduction to nanotechnology," in *Springer handbook of nanotechnology*, Springer, 2017, pp. 1–19.
- [3] A. D. Romig Jr *et al.*, "An introduction to nanotechnology policy: Opportunities and constraints for emerging and established economies," *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 74, no. 9, pp. 1634–1642, 2007.
- [4] C. Buzea and I. Pacheco, "Nanomaterials and their classification," in *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*, Springer, 2017, pp. 3–45.
- [5] T. Tervonen, I. Linkov, J. R. Figueira, J. Steevens, M. Chappell, and M. Merad, "Risk-based classification system of nanomaterials," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 757–766, 2009.
- [6] P. N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, and A. Barhoum, "Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market," in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, Elsevier, 2018, pp. 341–384.
- [7] M. Rizwan, A. Shoukat, A. Ayub, B. Razzaq, and M. B. Tahir, "Types and classification of nanomaterials," in *Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety*, Elsevier, 2021, pp. 31–54.
- [8] M. H. Islam, M. T. Y. Paul, O. S. Burheim, and B. G. Pollet, "Recent developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 59, p. 104711, 2019.
- [9] A. M. Ismail, A. A. Menazea, H. A. Kabary, A. E. El-Sherbiny, and A. Samy, "The influence of calcination temperature on structural and

- antimicrobial characteristics of zinc oxide nanoparticles synthesized by Sol–Gel method,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1196, pp. 332–337, 2019.
- [10] S. Tabesh, F. Davar, and M. R. Loghman-Estarki, “Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 441–449, 2018.
- [11] A. Barhoum, K. Pal, H. Rahier, H. Uludag, I. S. Kim, and M. Bechelany, “Nanofibers as new-generation materials: from spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications,” *Appl. Mater. Today*, vol. 17, pp. 1–35, 2019.
- [12] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, and A. Bousseksou, “Spin crossover nanomaterials: from fundamental concepts to devices,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 5, p. 1703862, 2018.
- [13] Y. M. Manawi, A. Samara, T. Al-Ansari, and M. A. Atieh, “A review of carbon nanomaterials’ synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, p. 822, 2018.
- [14] A. O. Basheer, M. M. Hanafiah, M. A. Alsaadi, W. Z. Wan Yaacob, and Y. Al-Douri, “Synthesis, Characterization, and Analysis of Hybrid Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition: Application for Aluminum Removal,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, p. 1305, 2020.
- [15] W. Hao, L. Niu, R. Gou, and C. Zhang, “Influence of Al and Al₂O₃ nanoparticles on the thermal decay of 1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazinane (RDX): reactive molecular dynamics simulations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 22, pp. 14067–14080, 2019.
- [16] M. Ding, G. Chen, W. Xu, C. Jia, and H. Luo, “Bio-inspired synthesis of nanomaterials and smart structures for electrochemical energy storage and conversion,” *Nano Mater. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 264–280, 2020.

- [17] S. Iravani and R. S. Varma, "Bacteria in heavy metal remediation and nanoparticle biosynthesis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 14, pp. 5395–5409, 2020.
- [18] A. A. Velásquez and J. P. Urquijo, "Synthesis and characterization of magnetite-maghemite nanoparticles in presence of polyethylene glycol obtained by mechanical milling," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 263, p. 114873, 2021.
- [19] B. Joseph *et al.*, "Insights into the biomechanical properties of plasma treated 3D printed PCL scaffolds decorated with gold nanoparticles," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 202, p. 108544, 2021.
- [20] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 6, pp. 1712–1740, 2019.
- [21] J. Liang *et al.*, "Magnetron sputtering enabled sustainable synthesis of nanomaterials for energy electrocatalysis," *Green Chem.*, vol. 23, no. 8, pp. 2834–2867, 2021.
- [22] D. V Smovzh, I. A. Kostogrud, S. Z. Sakhapov, A. V Zaikovskii, and S. A. Novopashin, "The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si-C electrode," *Carbon N. Y.*, vol. 112, pp. 97–102, 2017.
- [23] M. Seredych *et al.*, "High-temperature behavior and surface chemistry of carbide MXenes studied by thermal analysis," *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 9, pp. 3324–3332, 2019.
- [24] J. Fankhänel, B. Arash, and R. Rolfes, "Elastic interphase properties of nanoparticle/epoxy nanocomposites: A molecular dynamics study," *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, p. 107211, 2019.
- [25] A. Awad, H. Navarro, Y. Ding, and D. Wen, "Thermal-physical properties of nanoparticle-seeded nitrate molten salts," *Renew. Energy*, vol. 120, pp. 275–288, 2018.

- [26] A. Sukhanova, S. Bozrova, P. Sokolov, M. Berestovoy, A. Karaulov, and I. Nabiev, "Dependence of nanoparticle toxicity on their physical and chemical properties," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–21, 2018.
- [27] M. Ajdary *et al.*, "Health concerns of various nanoparticles: a review of their in vitro and in vivo toxicity," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, p. 634, 2018.
- [28] D. P. Ojha, M. B. Poudel, and H. J. Kim, "Investigation of electrochemical performance of a high surface area mesoporous Mn doped TiO₂ nanoparticle for a supercapacitor," *Mater. Lett.*, vol. 264, p. 127363, 2020.
- [29] T. Lunnoo, J. Assawakhajornsak, and T. Puangmali, "In silico study of gold nanoparticle uptake into a mammalian cell: interplay of size, shape, surface charge, and aggregation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 6, pp. 3801–3810, 2019.
- [30] N. Apriyani, N. N. Husna, Utari, Suharyana, and B. Purnama, "Centrifuge precipitation effect of structural property on cobalt ferrite aluminum nanoparticle," in *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2014, no. 1, p. 20137.
- [31] S. Z. Mousavi, S. Nafisi, and H. I. Maibach, "Fullerene nanoparticle in dermatological and cosmetic applications," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 13, no. 3, pp. 1071–1087, 2017.
- [32] P. Zhang, A. Venkataraman, and C. Papadopoulos, "Self-assembled gold nanoparticle–molecular electronic networks," *Phys. status solidi*, vol. 254, no. 9, p. 1700061, 2017.
- [33] J. Xu *et al.*, "Strong electronic coupling between ultrafine iridium–ruthenium nanoclusters and conductive, acid-stable tellurium nanoparticle support for efficient and durable oxygen evolution in acidic and neutral media," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 6, pp. 3571–3579,

- 2020.
- [34] L. Wang, L. Wang, X. Meng, and F. Xiao, “New strategies for the preparation of sinter-resistant metal-nanoparticle-based catalysts,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 50, p. 1901905, 2019.
- [35] M. Yadid, R. Feiner, and T. Dvir, “Gold nanoparticle-integrated scaffolds for tissue engineering and regenerative medicine,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 4, pp. 2198–2206, 2019.
- [36] M. Ghafari, F. Haghirsadat, S. Khanamani Falahati-pour, and J. Zavar Reza, “Development of a novel liposomal nanoparticle formulation of cisplatin to breast cancer therapy,” *J. Cell. Biochem.*, vol. 121, no. 7, pp. 3584–3592, 2020.
- [37] J. Guo *et al.*, “Modular Assembly of Red Blood Cell Superstructures from Metal–Organic Framework Nanoparticle-Based Building Blocks,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 10, p. 2005935, 2021.
- [38] N. Marro, F. Della Sala, and E. R. Kay, “Programmable dynamic covalent nanoparticle building blocks with complementary reactivity,” *Chem. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 372–383, 2020.
- [39] M. Kazemi, A. Kianifar, and H. Niazmand, “Nanoparticle loading effect on the performance of the paraffin thermal energy storage material for building applications,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 139, no. 6, pp. 3769–3775, 2020.
- [40] P. K. Rai *et al.*, “Nanoparticle-plant interaction: Implications in energy, environment, and agriculture,” *Environ. Int.*, vol. 119, pp. 1–19, 2018.
- [41] V. Zarei, M. Mirzaasadi, A. Davarpanah, A. Nasiri, M. Valizadeh, and M. J. S. Hosseini, “Environmental method for synthesizing amorphous silica oxide nanoparticles from a natural material,” *Processes*, vol. 9, no. 2, p. 334, 2021.
- [42] L. Zhang and M. Jaroniec, “Toward designing semiconductor-

- semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, pp. 2–17, 2018.
- [43] N. O. Lotter, D. J. Bradshaw, and A. R. Barnes, “Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics,” *Miner. Eng.*, vol. 96, pp. 177–184, 2016.
- [44] A. Locquet, F. Rogister, M. Sciamanna, P. Mégret, and M. Blondel, “Two types of synchronization in unidirectionally coupled chaotic external-cavity semiconductor lasers,” *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 4, p. 45203, 2001.
- [45] L. Wang, J. Zhao, H. Liu, and J. Huang, “Design, modification and application of semiconductor photocatalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 93, pp. 590–602, 2018.
- [46] D. A. Grier, “The innovation curve [Moore’s law in semiconductor industry],” *Computer (Long. Beach. Calif.)*, vol. 39, no. 2, pp. 8–10, 2006.
- [47] M. Wojtoniszak *et al.*, “Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 89, pp. 79–85, 2012.
- [48] R. Ding *et al.*, “A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 764, pp. 1039–1055, 2018.
- [49] L. Wei *et al.*, “Enhanced performance of the dye-sensitized solar cells by the introduction of graphene oxide into the TiO₂ photoanode,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 5, no. 1, pp. 54–62, 2018.
- [50] Q. Zhu, X. Qiu, and C. Ma, “Oxidation resistant SiC coating for graphite materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 9, pp. 1475–1484, 1999.
- [51] Y. Jiang, W. Wang, and H. Ru, “Oxidation protection of (ZrTa) B₂–SiC–Si coating for graphite materials,” *Surf. Eng.*, vol. 35, no. 4, pp.

- 317–324, 2019.
- [52] K. Sokolowski, M. Zambrzycki, A. Fraczek-Szczypta, and S. Blazewicz, “Ceramic coating formation during carbothermic reaction of polysiloxanes with carbon and graphite materials,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 238, p. 121908, 2019.
- [53] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W.-W. Liu, and C. H. Voon, “Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence,” *Procedia Eng.*, vol. 184, pp. 469–477, 2017.
- [54] M. J. Yoo and H. B. Park, “Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method,” *Carbon N. Y.*, vol. 141, pp. 515–522, 2019.
- [55] V. Sarritzu *et al.*, “Direct or indirect bandgap in hybrid lead halide perovskites?,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 6, no. 10, p. 1701254, 2018.
- [56] H.-H. Wu, Q. Meng, H. Huang, C. T. Liu, and X.-L. Wang, “Tuning the indirect–direct band gap transition in the MoS_{2-x}Se_x armchair nanotube by diameter modulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 5, pp. 3608–3613, 2018.
- [57] F. Lohof *et al.*, “Prospects and limitations of transition metal dichalcogenide laser gain materials,” *Nano Lett.*, vol. 19, no. 1, pp. 210–217, 2018.
- [58] J. Kunstmann *et al.*, “Momentum-space indirect interlayer excitons in transition-metal dichalcogenide van der Waals heterostructures,” *Nat. Phys.*, vol. 14, no. 8, pp. 801–805, 2018.
- [59] M. Ayoubi *et al.*, “Biochemical mechanisms of dose-dependent cytotoxicity and ROS-mediated apoptosis induced by lead sulfide/graphene oxide quantum dots for potential bioimaging applications,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [60] E. Akbay and T. G. Ölmez, “Sonochemical synthesis and loading of

- PbS nanoparticles into mesoporous silica,” *Mater. Lett.*, vol. 215, pp. 263–267, 2018.
- [61] X. Zhang, F. Zeng, S. Wang, J. Zhao, Q. Xue, and W. Dai, “Research on the shooting accuracy of ICF laser device based on radiation fluid,” in *AOPC 2017: Optical Spectroscopy and Imaging*, 2017, vol. 10461, p. 1046119.
- [62] M. Jelínek Jr, V. Kubeček, and S. Smetanin, “Generation of 120 ps, 1168 nm anti-Stokes pulses from the all-solid-state, self-mode-locked, parametric Raman CaCO₃ laser with intracavity pumping by 1338 nm Nd: YAG laser,” in *Photonics, Devices, and Systems VII*, 2017, vol. 10603, p. 106030Z.
- [63] Y. Huang, H. Cheng, C. Yang, H. Yao, C. Li, and L. Qu, “All-region-applicable, continuous power supply of graphene oxide composite,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 6, pp. 1848–1856, 2019.
- [64] H. Shayesteh, F. Raji, and A. R. Kelishami, “Influence of the alkyl chain length of surfactant on adsorption process: a case study,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 22, p. 100806, 2021.
- [65] R. R. Karri, J. N. Sahu, and B. C. Meikap, “Improving efficacy of Cr (VI) adsorption process on sustainable adsorbent derived from waste biomass (sugarcane bagasse) with help of ant colony optimization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 143, p. 111927, 2020.
- [66] S. Effendy, C. Xu, and S. Farooq, “Optimization of a pressure swing adsorption process for nitrogen rejection from natural gas,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 18, pp. 5417–5431, 2017.
- [67] A. Mittal, L. Kurup, and J. Mittal, “Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 243–248, 2007.
- [68] S. V Bhatt, M. P. Deshpande, S. H. Chaki, N. H. Patel, N. Pandey, and

- B. H. Soni, "Chemical synthesis and characterization of lead sulphide (PbS) nanoparticles," in *AIP Conference Proceedings*, 2011, vol. 1349, no. 1, pp. 281–282.
- [69] S. Ghosh, T. Pal, D. Joung, and S. I. Khondaker, "One pot synthesis of RGO/PbS nanocomposite and its near infrared photoresponse study," *Appl. Phys. A*, vol. 107, no. 4, pp. 995–1001, 2012.
- [70] K. Giribabu, R. Suresh, R. Manigandan, L. Vijayalakshmi, A. Stephen, and V. Narayanan, "Hydrothermal synthesis of lead sulphide nanoparticles and their electrochemical sensing property," in *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 584, pp. 276–279.
- [71] H. R. Azimi, M. Ghoranneviss, S. M. Elahi, and R. Yousefi, "Enhancing photovoltaic performance of PbS/rGO nanocomposites: The role of buffer layer of ZnS/rGO nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 128–132, 2017.
- [72] N. S. Al Din, N. Hussain, and N. Jandow, "Structural and optical studied of nano structured lead sulfide thin films prepared by the chemical bath deposition technique," in *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1758, no. 1, p. 20002.
- [73] R. Yousefi, M. R. Mahmoudian, A. Sa, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, and M. Azarang, "Effect of annealing temperature and graphene concentrations on photovoltaic and NIR-detector applications of PbS/rGO nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 15209–15216, 2016.
- [74] J. Xie, X. Yang, X. Xu, and C. Yang, "Microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported platinum nanocomposite with high electrocatalytic activity for methanol oxidation," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 12, pp. 466–474, 2017.
- [75] M. A. Mejbil, "Adsorption energy for CO gas molecule in graphene/boron-nitride nano-ribbon using first principle study,"

- Basic Educ. Coll. Mag. Educ. Humanit. Sci.*, no. 48, 2020.
- [76] M. A. Al-Seady, E. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. A. Kahewish, “Studying the adsorption energy of CO gas molecule in different nano-systems using density function theory,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 64, no. 5, pp. 2607–2612, 2021.
- [77] N. Soin, S. S. Roy, C. O’Kane, J. A. D. McLaughlin, T. H. Lim, and C. J. D. Hetherington, “Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 1, pp. 312–318, 2011.
- [78] W. R. Brant, S. Schmid, G. Du, Q. Gu, and N. Sharma, “A simple electrochemical cell for in-situ fundamental structural analysis using synchrotron X-ray powder diffraction,” *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 109–114, 2013.
- [79] G. Yu *et al.*, “Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 24, pp. 3209–3211, 1997.
- [80] L. Trakal, D. Bingöl, M. Pohořelý, M. Hruška, and M. Komárek, “Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications,” *Bioresour. Technol.*, vol. 171, pp. 442–451, 2014.
- [81] R. L. Frost, S. J. Van Der Gaast, M. Zbik, J. T. Kloprogge, and G. N. Paroz, “Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate—an XRD, SEM and Raman spectroscopic study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 20, no. 4–5, pp. 177–187, 2002.
- [82] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, and S. Huang, “Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides,” *Aip Adv.*, vol. 2, no. 3, p. 32146, 2012.

- [83] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018.
- [84] S. E. Root, M. A. Alkhadra, D. Rodriguez, A. D. Printz, and D. J. Lipomi, "Measuring the glass transition temperature of conjugated polymer films with ultraviolet–visible spectroscopy," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 7, pp. 2646–2654, 2017.
- [85] M. Åkerholm, B. Hinterstoisser, and L. Salmén, "Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy," *Carbohydr. Res.*, vol. 339, no. 3, pp. 569–578, 2004.
- [86] P. Djomgoue and D. Njopwouo, "FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 3, no. 04, p. 275, 2013.
- [87] F. Elmi, A. F. Movaghar, M. M. Elmi, H. Alinezhad, and N. Nikbakhsh, "Application of FT-IR spectroscopy on breast cancer serum analysis," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 187, pp. 87–91, 2017.
- [88] H. M. Aziz, M. H. K. Al-Mamoori, and L. H. Aboud, "Synthesis and Characterization of TiO₂-Rgo Nanocomposite by Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL-Method)," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1818, no. 1, p. 12206.
- [89] E. T. Enan, A. A. Ashour, S. Basha, N. H. Felemban, and S. M. F. G. El-Rab, "Antimicrobial activity of biosynthesized silver nanoparticles, amoxicillin, and glass-ionomer cement against *Streptococcus mutans* and *Staphylococcus aureus*," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 21, p. 215101, 2021.
- [90] G. F. Ramos *et al.*, "Triterpenoids mediate the antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of the stem bark of

- Reissantia indica,” *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 05, pp. 39–48, 2021.
- [91] S. J. K. Thangaswamy, M. A. Mir, and A. Muthu, “Green synthesis of mono and bimetallic alloy nanoparticles of gold and silver using aqueous extract of *Chlorella acidophila* for potential applications in sensors,” *Prep. Biochem. Biotechnol.*, pp. 1–10, 2021.
- [92] E. Kusiak-Nejman *et al.*, “Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis,” *Catal. Today*, vol. 357, pp. 630–637, 2020.
- [93] P. George and P. Chowdhury, “Complex dielectric transformation of UV-vis diffuse reflectance spectra for estimating optical band-gap energies and materials classification,” *Analyst*, vol. 144, no. 9, pp. 3005–3012, 2019.
- [94] A. Baladi and R. S. Mamoori, “Effect of laser wavelength and ablation time on pulsed laser ablation synthesis of Al nanoparticles in ethanol,” in *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 2012, vol. 5, pp. 58–65.
- [95] S. Wei, C. Guo, L. Wang, J. Xu, and H. Dong, “Bacterial synthesis of PbS nanocrystallites in one-step with l-cysteine serving as both sulfur source and capping ligand,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2021.
- [96] I. C. C. Assunção *et al.*, “Graphene Oxide Layer-by-Layer Films for Sensors and Devices,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1556, 2021.
- [97] T. Sharifi, D. Dorrani, and M. J. Torkamany, “Optimisation of GaAs nanocrystals synthesis by laser ablation in water,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 8, no. 6, pp. 808–817, 2013.
- [98] M. Yu, T. Yu, S. Chen, Z. Guo, and I. Seok, “A facile synthesis of Ag/TiO₂/rGO nanocomposites with enhanced visible light

- photocatalytic activity,” *ES Mater. Manuf.*, vol. 7, no. 6, pp. 64–69, 2020.
- [99] G. Cheng, Y. Zhang, H. Ke, T. Hao, and Y. Wang, “Hydrothermal synthesis of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced photocatalytic activity,” *Micro Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 932–934, 2014.
- [100] V. A. Ermakov *et al.*, “Three-dimensional superlattice of PbS quantum dots in flakes,” *ACS omega*, vol. 3, no. 2, pp. 2027–2032, 2018.
- [101] M. M. Tavakoli, A. Tayyebi, A. Simchi, H. Aashuri, M. Outokesh, and Z. Fan, “Physicochemical properties of hybrid graphene–lead sulfide quantum dots prepared by supercritical ethanol,” *J. nanoparticle Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–13, 2015.
- [102] M. S. Eluyemi *et al.*, “Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide thin films deposited by spray pyrolysis method,” *Graphene*, vol. 5, no. 3, pp. 143–154, 2016.
- [103] B. Paulchamy, G. Arthi, and B. D. Lignesh, “A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial,” *J Nanomed Nanotechnol*, vol. 6, no. 1, p. 1, 2015.
- [104] N. A. Yousif and S. M. H. Al-Jawad, “Influence of Laser wavelength on morphological and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in water,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1795, no. 1, p. 12056.
- [105] Y.-L. Wang, W. Xu, Y. Zhou, L.-Z. Chu, and G.-S. Fu, “Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation,” *Laser Part. beams*, vol. 25, no. 1, pp. 9–13, 2007.

Abstract

This study included three parts, the first part was the preparation of graphene oxide GO powder using the modified Hummer's method (Chemical Method). The second part included the preparation of the PbS/rGO nanocomposite using the Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL), where a PbS disc immersed in an aqueous solution of graphene oxide was irradiated using a Q-switched Nd-YAG laser that operates at a frequency of 6 Hz, energy per pulse 200 mJ, number of pulses of 300 pulses, and different wavelengths (335,532,1064) nm. The third part included the use of different frequencies (1,3,6) Hz, wavelength 335 nm, energy for each pulse 1000mJ, and the number of pulses 300 .

The results showed that the absorption peak of graphene oxide solution is equal to (230 nm), the higher the wavelength, the greater the absorption intensity for all samples. A blue shift was observed for all six samples due to the effect of the wavelength and frequency of the pulsed laser compared to PbS bulk with $E_g=0.41$ eV due to the occurrence of strong quantum confinement. The wavelength has a very small effect on the energy gap of the prepared samples S1, S2, S3 as they reached 5.1, 5, and 4.9, respectively. The effect of the pulsed laser frequency is very clear on the preparation of PbS/rGO nanocomposite, it was noticed that the increase in frequency increases the energy gap. It was found from the results of XRD that all six samples indicate the formation of PbS nanoparticles with a very small size(PbSNPs QD), It is noted that with increasing wavelength and frequency, the Crystallite size increases slightly except for a slight anomaly in sample S6 and it appears that in all samples GO has been converted to rGO.

As for the FTIR spectrum for all the six prepared samples, it showed the presence of an absorption band attributed to the presence of the aromatic (C = C) bond, as well as an absorption band attributed to the hydroxyl group (O - H) and an absorption peak due to the S-S Bond.

From the results of FESEM, we note that the wavelength of the laser used in the ablation process affects the average particle size of PbS nanoparticles inside the PbS/rGO nanocomposite, as by increasing the wavelength, the average particle size decreases from 78.5 nm to 53.4 nm, as well as the smallest PbS nanoparticle was obtained within the prepared PbS/rGO nanocomposite with a size of 36 nm using a wavelength of 1064 nm. FESEM results for sample S4 showed that PbS nanoparticles are in the form of a flower (flower-like) on the sheets of reduced graphene oxide (rGO), and therefore the wavelength change can obtain multiple shapes (spherical, rods, flower-like). We note that the higher the frequency (pulse repetition rate), the lower the grain size rate of PbS nanoparticles within the prepared PbS/rGO nanocomposite.

It is clear from the EDX results that all the prepared samples contain carbon, oxygen, sulfur, lead, and there are no impurities in the prepared nanocomposite except for the silicon that was deposited on it to conduct structural tests. We note that oxygen, sulfur, and lead increase with increasing wavelength, and this indicates that the higher wavelength removes more particles, and these results are consistent with the results of UV-Visible spectroscopy, As the frequency increases, oxygen and sulfur decreases, and lead concentration increases. That is, frequency plays a major role in the reduction process.

The PbS/rGO nanocomposite showed improved adsorption properties, as it showed higher removal efficiency (47%) compared to the removal efficiency of pure graphene oxide solution (72%). B of an aqueous solution.

