



مشخصه یابی نانولایه های نقره انباشته شده بر بستر نانولوله های کربنی چنددیواره عمودی (Ag/VA-MWCNTs) بوسیله طیفسنجی رامان

معرفت خدائی، فرشید^۱؛ برقی، سید مجید^۲

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران

۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، البرز

چکیده

در این پژوهش به منظور رشد عمودی نانولوله های کربنی از روش PECVD بر روی زیرلایه سیلیکونی و بواسطه کاتالیست نیکل استفاده کردیم. لایه نشانی نقره به روش کندوپاش DC در ضخامت های ۳۵، ۶۰، ۸۵ و ۱۰۰ نانومتر بر بستر نانولوله های کربنی صورت پذیرفت. ساختار به دست آمده را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و روش طیفسنجی رامان مورد شناسایی و تغییرات ساختاری و خواص الکتریکی را مورد بررسی قرار دادیم. کلمات کلیدی: نانولوله کربنی چنددیواره عمودی، لایه نشانی نقره، کندوپاش DC، طیفسنجی رامان.

مقدمه

علم نانو بعدی پدیده ها، ویژگی ها و نتیجه گیری از مواد را در ابعاد اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی و بطور کلی در اندازه هایی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر مطالعه می کند. در این ابعاد، به ویژه در کمتر از ۵ نانومتر، خواص ماده بطور قابل توجهی از آن ماده ای که ابعاد ذره ای بزرگتری دارد، متفاوت است به عنوان مثال: تاثیرات ابعاد کوانتومی نقش مهمی را بازی می کنند. نانومواد با ویژگی های منحصر به فرد همانند: نانوذرات نانولوله های کربنی، فولرن ها، نقاط کوانتومی، سیم های کوانتومی، نانوفیبرها و نانوکامپوزیت ها بطور کامل برای کاربردهای جدید بکار می روند (لوگوتدیدیس، ۲۰۱۲).

یک نوع از آلوتروپ های کربن، نانولوله های کربنی هستند که در سال ۱۹۹۱ به وسیله سومیو ایچیمیا و همکارانش، هنگام تبخیر شدن کربن در قوس الکتریکی کشف شد. نانولوله های کربنی خواص بسیار منحصر به فردی دارند که آن ها را برای بکارگیری در بسیاری از کاربردهای نانوفناوری، الکترونیک، اپتیک و حوزه های دیگر علم مواد مناسب می سازد (نراقی، ۲۰۱۱). یکی از موضوعات مورد علاقه در پیرایش نانولوله های کربنی افزودن نانوذرات به آن ها می باشد. معرفی نانوذرات فلزی به ماده کربنی ساختار الکترونی آن ها را اصلاح کرده و در نتیجه می توان ویژگی های الکترونیک نانولوله های کربنی را با تغییر اندازه و غلظت نانوذرات فلزی گنجانده شده کنترل کرد. اخیراً نانوذرات طلا، پلاتینیوم و نقره با استفاده از روشهایی نظیر اکسیداسیون شیمیایی، لایه نشانی الکترواستاتیک و یا جذب فیزیکی بر روی نانولوله های کربنی چند دیواره افزوده شده اند (کاپک، ۲۰۰۹).

نقره با خواصی همانند چکش خوری، بازتاب کنندگی و جلاء، رسانندگی الکتریکی بالا و آنتی باکتریال بودن با نشستن بر روی بستر نانولوله های کربنی می تواند به خواص آنها بیافزاید (وات، ۲۰۰۳؛ بلوال، ۲۰۰۷). تشکیل لایه های نقره بر روی نانولوله های کربنی هم کاربردهای مختلفی از قبیل: جذب گازهای مولکولی (باربریو و همکاران، ۲۰۱۴)، بهبود خواص گسیل میدانی (شنگ جویانگ و همکاران، ۲۰۱۳)، افزایش فعالیت های آنتی میکروبی (موهان و همکاران، ۲۰۱۱) و بیوسنسورها (جاگریتی و همکاران، ۲۰۱۲) را به دنبال داشته اند.

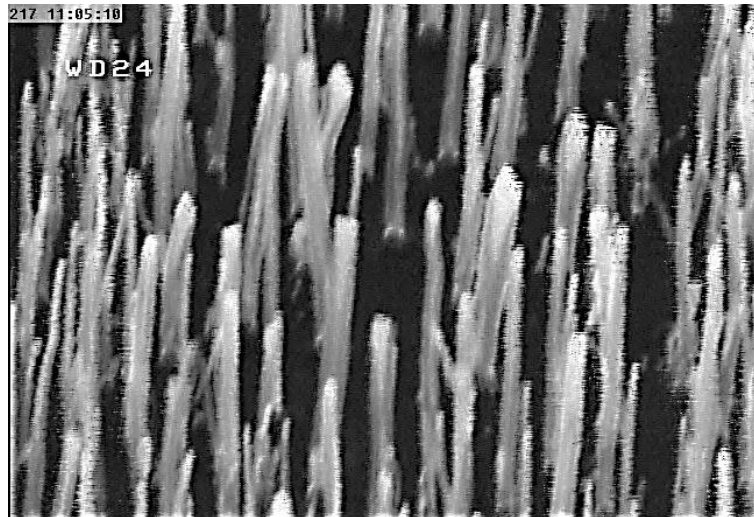
طیفسنجی رامان روش طیفسنجی بر اساس پراکندگی ناکشسان نور تک رنگ که معمولاً از یک منبع لیزر ناشی می شود، است. طیفسنجی رامان اطلاعاتی در زمینه خلوص، وجود نواقص و جهت گیری و نظم نانولوله ها در اختیار ما قرار می دهد و همچنین می تواند در تشخیص حضور نانولوله های کربنی چنددیواره در میان سایر آلوتروپ های کربن به ما کمک کند (لمن و همکاران، ۲۰۱۱).

مواد و روش آزمایش

در گام نخست، زیرلایه های سیلیکونی با ابعاد ۱cm×۱cm را به منظور فراهم شدن شرایط رشد مطلوب به روش تمیزکاری RCA از آلودگی ها پاک کردیم. بدین صورت که زیرلایه ها را با محلولی شامل یک واحد آمونیاک، یک واحد آب اکسیژنه و پنج واحد آب دیونیزه شده شستشو داده و با هوا خشک کردیم. در گام بعدی، به دلیل اینکه در روش لایه نشانی بخار شیمیایی با استفاده از پلاسما یافزاینده (PECVD) برای رشد نانولوله های کربنی وجود کاتالیست لازم است، لایه نازکی از نیکل به ضخامت ۹ نانومتر را در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد با استفاده از سیستم باریکه الکترونی به روی زیرلایه ها نشانیدیم. در ادامه نانولوله های کربنی توسط دستگاه DC-PECVD رشد یافتند، بدین شرح که: پس از رساندن خلأ دستگاه به 5×10^{-4} Torr، دمای نمونه ای داخل لوله ای کوارتز دستگاه را به 650°C رساندیم و به مدت ۱۵ دقیقه همراه با میدن گاز هیدروژن با فلوی ۲۰ sccm در همان دما ثابت نگه داشته شد تا جزایر نانومتری نیکل در آستانه ی تشکیل قرار بگیرند. وجود جایگاه های نانومتری در سطح کاتالیست برای رشد نانولوله ها لازم است. با روشن کردن پلاسما DC، این مرحله با پلاسما ی هیدروژن (با جریان ۳۰mA و ولتاژ ۵۰۰V) به مدت ۵ دقیقه در همان دمای 650°C ادامه یافت تا اتم های نیکل دارای انرژی جنبشی لازم برای ادغام با یکدیگر را بیابند و یون های نیکل با ورود به لایه های نیکل آمورف باعث بلوری شدن آن شود. بدین ترتیب در دما و شرایط پلاسمایی مناسب جزایر نانومتری به وجود می آیند. در مرحله پایانی نیز گاز



استیلن (C_2H_2) با فلوی ۴/۵ sccm به عنوان منبع کربن دهی وارد سیستم شد. جریان و ولتاژ در این حالت به ترتیب ۳۲ mA و ۶۰۰ V و زمان رشد مطلوب CNT ها ۲۵-۱۵ دقیقه بود. تصویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) یکی از نمونه‌ها را شکل ۱ نشان می‌دهد.



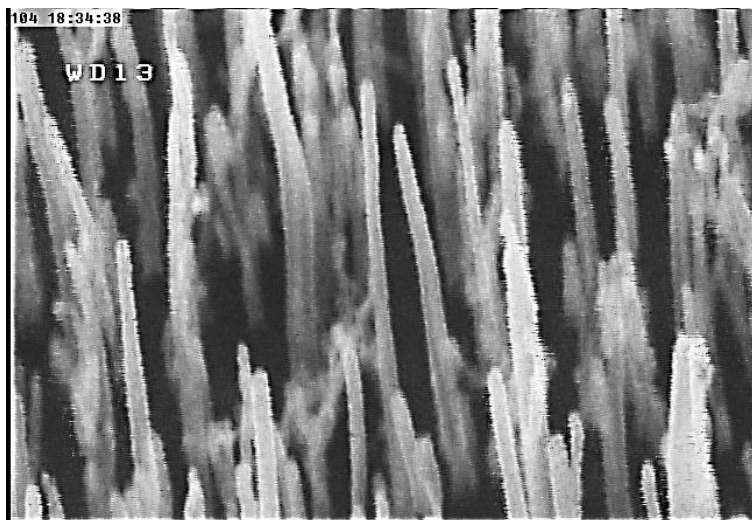
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ FESEM از نانولوله‌های کربنی رشد یافته.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود نقاط روشن در انتهای نانولوله‌های کربنی نشان‌دهنده وجود ذرات نیکل هستند که در طول رشد نانولوله بالا رفته‌اند و همچنین نشان‌دهنده مکانیزم رشد از روی کاتالیست (Tip Growth) می‌باشد. در آخرین گام سنتز نمونه، لایه‌نشانی نقره را با استفاده از دستگاه کندوپاش مغناطیسی با جریان مستقیم انجام دادیم. شرایط آزمایشی این مرحله در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- شرایط آزمایشی لایه‌نشانی نقره.

۶/۲×۱۰ ^{-۵}	فشار پایه (mbar)
۵×۱۰ ^{-۲}	فشار کاری (mbar)
۱۴	جریان (mA)
۶۰	ولتاژ (V)
۳۳	دما حین لایه‌نشانی (°C)
۸	فاصله زیر لایه تا هدف (cm)
۱۰۰، ۸۵، ۶۰، ۳۵	ضخامت لایه‌نشانی (nm)
آرگون	نوع گاز
نقره	ماده هدف

تصویر FESEM از نانولوله‌های کربنی پوشیده شده با نقره، با ضخامت لایه‌نشانی ۱۰۰ نانومتر، در شکل زیر آورده شده است.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ FESEM از نانولوله‌های کربنی پوشیده شده از نقره (با ضخامت لایه‌نشانی ۱۰۰ نانومتر).

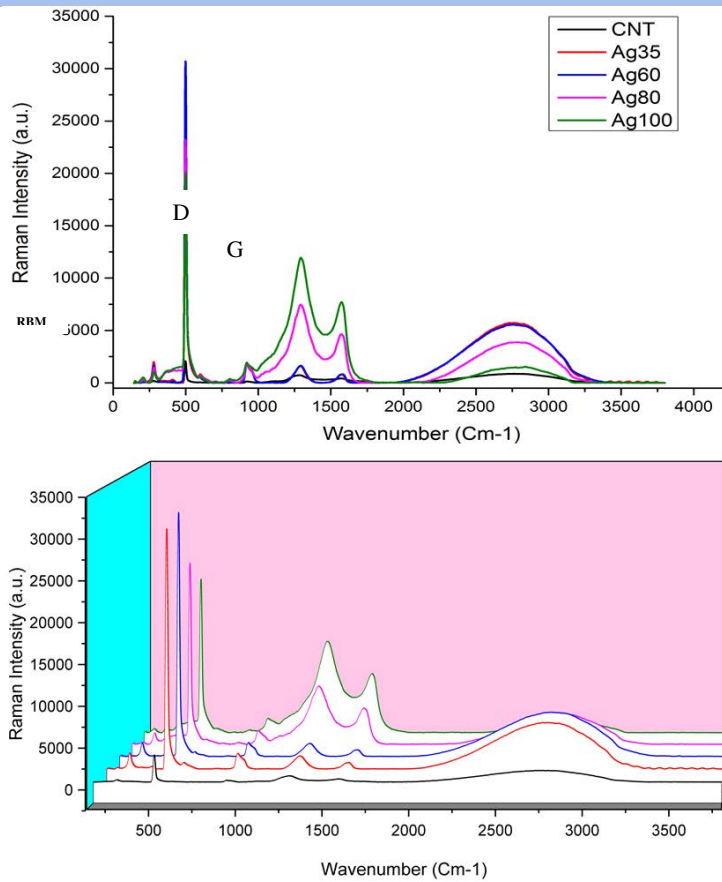
نتایج و بحث

به کمک تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ FESEM می‌توان در مورد مورفولوژی ساختار سنتز شده گفت که ساختار لوله‌ای شکل نانولوله‌های کربنی تا ضخامت لایه‌نشانی ۱۰۰ نانومتری نقره حفظ می‌شود و با افزایش ضخامت در لایه‌نشانی نقره بر قطر و ارتفاع نانولوله‌ها افزوده می‌شود.

طیف‌سنجی رامان نقش مهمی را در مطالعه و شناسایی مواد گرافیتی و ساختارهای کربنی با هیبرید sp^2 دارد. طیف رامان نانوساختارهای کربنی ویژگی‌های مختلفی دارند از جمله: ۱- باند G که گروهی از پیک‌ها در محدوده $1600-1550 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از کشش پیوند کربن-کربن در مواد گرافیتی و مربوط به ارتعاشات مماسی اتم‌های کربن هستند. این باند به طور معمول در تمام سیستم‌های کربنی sp^2 وجود دارد و معیار خوبی برای تعیین میزان گرافیتی بودن نمونه است. ۲- باند G' که در محدوده $2800-2500 \text{ cm}^{-1}$ نمایان می‌شود، همراه با باند G خصیصه گرافیتی مواد هیبریدی sp^2 می‌باشد. باند G' از یک فرایند پراکنش دوفونونی درجه دوم نشأت می‌گیرد و وابستگی فرکانسی زیادی با انرژی لیزر برانگیختگی دارد. این باند نشان‌دهنده وجود نظم در محدوده وسیعی از ماده است. ۳- باند D در محدوده 1340 cm^{-1} که حضور بی‌نظمی در ماده گرافیتی را نشان داده و به ارتعاشات نواقص شبکه گرافیتی نانولوله‌های کربنی مربوط می‌باشد (سایتو و همکاران، ۲۰۱۱؛ لمن و همکاران، ۲۰۱۱؛ درسل‌هاست و همکاران، ۲۰۱۰).

با مقایسه طیف‌های رامان مواد کربنی مختلف با هیبرید sp^2 می‌توان به نوع ساختار کربنی پی برد. به دلیل بالا بودن دمای ذوب گرافیت (بالای 4200 K) و چون هیچ ماده کربنی واقعی بدون نقص نیست، نسبت شدت باند D/G (I_D/I_G) متریک حساس به درجه بی‌نظمی مواد کربنی sp^2 در بازه گسترده‌ای از دما می‌باشد (سایتو و همکاران، ۲۰۱۱). همچنین انتظار می‌رود با کاهش نسبت I_D/I_G بار مؤثر سطح افزایش یافته و رسانندگی الکتریکی افزایش یابد (ویکتور و همکاران، ۲۰۰۳).

طیف‌سنجی رامان را با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی رامان آزمایشگاه مرکزی نانو دانشگاه تهران مدل SENTERRA انجام دادیم. این دستگاه مجهز به دیودهای لیزری انرژی بالا است که تابش‌های لیزری مرئی و غیرمرئی نزدیک به منطقه مادون قرمز را منتشر می‌کنند. طول موج لیزر این دستگاه 785 nm می‌باشد و محدوده طیفی $200-3500 \text{ cm}^{-1}$ را شامل می‌شود. این آنالیز را برای ۴ نمونه با لایه‌نشانی مختلف نقره و ۱ نمونه بدون این لایه‌نشانی مورد شناسایی قرار دادیم. نمودار طیف‌های گرفته شده بصورت دوبعدی و سه بعدی برای مشخص‌تر شدن تغییراتشان در شکل ۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پیکی که در 2800 cm^{-1} داریم مربوط به حالت تنفس شعاعی (RBM) می‌باشد که دال بر وجود نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ای با خلوص بالا، نقص پایین و لایه‌های داخلی بسیار باریک است. پیک بلندی که در طول موج 500 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط است به زیرلایه سیلیکون که می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. شدت پیک‌های مربوط به باند D و باند G با افزایش ضخامت لایه‌نشانی نقره بیشتر شده است. با توجه به طیف نانولوله کربنی (بدون لایه‌نشانی نقره) می‌توان دریافت که اضافه شدن نقره به ساختار نانولوله‌های کربنی میزان نواقص را در آن‌ها افزایش می‌دهد. آخرین پیک در محدوده 2700 cm^{-1} باند G' را نشان داده و می‌بینیم با افزایش ضخامت لایه نقره بر روی نانولوله‌های کربنی، شدت این پیک کاهش می‌یابد.



شکل ۳- طیف رامان نمونه‌ها، بصورت دوبعدی و سه بعدی.

۱ اطلاعات مربوط به موقعیت پیک‌های D و G، شدت هر یک از آنها و نسبت این شدت‌ها در جدول ۲ آورده شده است. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که با نشان دادن نقره بر روی نانولوله‌های کربنی نسبت I_D/I_G کاهش یافته و با افزایش ضخامت نقره لایه‌نشانی شده باز هم این نسبت کاهش می‌یابد.

جدول ۲- اطلاعات طیف رامان مربوط به پیک‌های D و G، شدت و نسبت آن‌ها.

I_D/I_G	I_G	I_D	باند G	باند D	پارامتر
					نمونه
۲/۰۵۶	۳۶۴/۱۳	۷۴۸/۷	۱۵۷۴	۱۲۸۱/۵	CNT
۲/۰۳۴	۷۸۷/۰۳	۱۰۶۱/۳۲	۱۵۷۸/۵	۱۲۸۹/۵	Ag-35
۱/۹۸۵	۸۲۴/۵۱	۱۶۳۷/۲۲	۱۵۸۰/۵	۱۲۹۲/۵	Ag-60
۱/۶۰۶	۴۶۴۴/۴۴	۷۴۶۰/۴۴	۱۵۷۲	۱۲۹۲/۵	Ag-80
۱/۵۴۷	۷۷۱۳/۸۵	۱۱۹۳۹/۲۸	۱۵۷۳/۵	۱۲۹۳	Ag-100

داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که با نشان دادن نقره بر روی نانولوله‌های کربنی نسبت I_D/I_G کاهش یافته و با افزایش ضخامت نقره لایه‌نشانی شده باز هم این نسبت کاهش می‌یابد. با افزایشی که در این نسبت داشتیم، می‌توان فهمید که:

- ۱- نواقص ساختاری نانولوله با نشستن هر چه بیشتر نقره در محل حفرات موجود در نانولوله بعضی از این نواقص را پوشانده و باعث کاهش نواقص آن می‌شود.
- ۲- با کاهش I_D/I_G بار مؤثر سطح افزایش یافته و رسانندگی الکتریکی نیز افزایش می‌یابد.



منابع مورد استفاده

- Logothetidis, S. 2012. Nanostructured Materials and Their Applications. Springer. Verlag Berlin Heidelberg.
- Naraghi, M. 2011. Carbon Nanotubes – Growth and Applications. InTech. Croatia.
- Capek, I. 2009. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science, 150:63-89.
- Watt, S. 2003. The Elements Silver. Marshall Cavendish Corporation, 1st Edition.
- Belval, B. 2007. Understanding the Elements of the periodic table: Silver. the Rosen publishing group, 1st Edition.
- Barberio M. et al 2014. Adsorption of Molecular Gases on Silver/Carbon Nanotube Composites at Low Temperatures and Low Pressures. Journal of Chemistry.
- Lin Z. D., Sheng-Joue Young et al 2013. Improved Field Emission Properties of Ag-Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes. IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, 25(11).
- Mohan, R., Shanmugaraj, A. M. and Sung Hun, R. 2011. An efficient growth of silver and copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotube with enhanced antimicrobial activity. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 96B:119-126.
- Jagriti, N. et al 2012. Silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotube/polyaniline film for amperometric glutathione biosensor. International journal of biological macromolecules, 50(3):672-678.
- Lehman, J. H. et al 2011. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. CARBON, 49:2581-2602.
- Saito, R. et al 2011. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. Advances in Physics, 60(3):413-550.
- Dresselhaus, M. S. et al 2010. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. Nano Lett, 10 (3):751-758.
- Victor T.S., Wong and Wen J 2003. Micro and Nano Systems. Hong Kong university, HKSAR.