

پراکندگی رامان بهبود یافته‌ی سطحی متیل نارنجی بر نانوذرات نقره در بستر کربن شبه الماسی

هیدروژن‌دار

زارعی، آرزو^۱؛ شفیعی خانی، عزیزاله^۲^۱ دانشکده فیزیک دانشگاه الزهرا (س)، ونک، تهران^۲ گروه فیزیک، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، فرمانیه، تهران

چکیده

با استفاده از روش هم‌زمان *RF-PECVD* و *RF-sputtering* نانوذرات نقره در بستری از کربن شبه الماسی هیدروژن‌دار بر روی زیرلایه شیشه لایه‌نشانی شدند. مولکول متیل نارنجی با غلظت‌های مختلف به عنوان آنالیت بر روی زیرلایه‌ی نقره-کربن شبه‌الماسی برای آنالیز پراکندگی رامان بهبود یافته‌ی سطحی مورد استفاده قرار گرفت و غلظت آن تا 10^{-9} مولار رسید. این موضوع نشان دهنده‌ی این حقیقت است که نقره زیرلایه فعالی برای پراکندگی رامان بهبود یافته‌ی سطحی است. با استفاده از روش ساخت زیرلایه مذکور، حساسیت اندازه‌گیری زیرلایه افزایش یافت. به علاوه، این روش، روشی مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی است و زیرلایه را می‌توان به روشی یک مرحله‌ای ساخته و به دفعات مورد استفاده قرار داد.

کلمات کلیدی: پراکندگی رامان بهبود یافته‌ی سطحی، متیل نارنجی، کربن شبه الماسی هیدروژن‌دار، نانوذرات نقره.

کدبندی: ۶۸/۰۸

Surface-enhanced Raman scattering of Methyl Orange on Ag substrate imbedded in Hydrogenated Diamond-like Carbon

Zarei, Arezou¹; Shafikhani, Azizollah^{1,2}¹ Department of physics, Alzahra University, Vanak, Tehran² School of Physics, Institute for research in fundamental sciences (IPM), Farmanieh, Tehran.

Abstract

Ag nanoparticles were deposited on glass substrate by *RF-PECVD* and *RF-sputtering* co-deposition method. Methyl orange (MO) with different concentrations on Ag-DLC substrate has been utilized as an analyte. These concentrations reached to 10^{-9} (M) and it shows that Ag nanoparticles is an active substrate for SERS. Sensitivity of measurements in SERS spectra have increased by this method of deposition. This method of nanoparticle synthesis is economical and one step synthesis. In addition such substrates could be used several times.

Key Words: Surface-enhanced Raman scattering (SERS), Methyl Orange (MO), Hydrogenated Diamond-Like Carbon (H-DLC), Ag nanoparticles.

وی بهبود شدت سیگنال‌های رامان را تا ۶ مرتبه‌ی بزرگی مشاهده

کرد و در سال ۱۹۷۷، Jeanmaire جزئیات این پدیده را شرح داد [۱].

مقدمه:

پراکندگی رامان بهبود یافته‌ی سطحی (SERS) در سال ۱۹۷۴ توسط Fleischmann و همکارانش، به طور اتفاقی مشاهده شد.

سنتز شد. در این لایه‌نشانی از منبع تغذیه‌ی RF با فرکانس ۱۳.۵۶ مگاهرتز و توان ۹۰ وات استفاده شد. مقدار مقاومت دوبرویی به فاصله ۱ میلی متر از هم، برابر با ۱ مگا اهم بود. ابتدا محفظه دستگاہ تا فشار اولیه Pa 10^{-3} خلا شد، سپس فشار تا مقدار دلخواهی با جریان یافتن گاز استیلن درون محفظه افزایش یافت [۶]. وجود دو عامل عدم تقارن الکترودها و تفاوت فراوان در میزان تحرک الکترون‌ها و یون‌ها باعث تولید خودبه خودی پتانسیل منفی در زیرلایه می‌گردد و لایه‌نشانی با بمباران فلز هدف توسط یون‌ها صورت می‌پذیرد [۴]. زمان انباشت و فشار نیز به ترتیب ۳۰ دقیقه و ۰.۰۳ میلی بار بود.

مشخصه یابی نانوذرات نقره:

طیف سنجی فرابنفش-مرئی نانو ذرات نقره در بستر کربن شبه الماسی با زمان سپری شده‌ی ۲۱ میلی ثانیه و بازه‌ی طول موجی ۳۶۰ تا ۸۵۳ نانومتر صورت گرفت. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود؛ قله‌ی تشدید پلاسمون سطحی موضعی نقره در طول موج ۵۱۵.۳۴ نانومتر قرار دارد.

محلول آبی متیل نارنجی با غلظت‌های مختلف 4.88×10^{-9} ،

3.055×10^{-9} ، 2.44×10^{-9} ، 1.527×10^{-9} ، 7.75×10^{-9} ،

6.84×10^{-8} ، 3.60×10^{-8} ، 2.29×10^{-7} و 2.24×10^{-7} مولار تهیه شد.

هر یک از این غلظت‌ها به طور جداگانه با پیپت (یک قطره) روی نانوساختار نقره در بستر کربن شبه الماسی چکانده و طیف‌های فرابنفش-مرئی خاصی برای هر یک به دست آمد. همان طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، جابه جایی قله‌ی پلاسmoni در غلظت‌های مختلف به وضوح دیده می‌شود که این جابه جایی قله به علت ساختار نمونه و محیط شیمیایی آن است. ارتفاع هر قله‌ی جذبی معرف میزان جذب (درمحل قله) توسط نمونه، در غلظت‌های مختلف است.

در شکل (۲) جابه جایی قله‌های پلاسmoni برای نانوذرات نقره به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به آبی) می‌باشد. جابه جایی قله‌ی فرابنفش-مرئی متیل نارنجی با غلظت‌های مختلف بر روی نانوساختار نقره نسبت به قله‌ی جذب نقره، برای غلظت

1.527×10^{-9} برابر با ۱۶.۸۸- نانومتر بوده و برای سایر غلظت‌ها

SERS، بهبود قله‌های طیف سنجی رامان را - با توجه به اینکه نوع آن شیمیایی یا الکترومغناطیسی باشد - تا ۲ و ۱۸ مرتبه‌ی بزرگی به دست می‌دهد.

در سال ۲۰۰۹، M.Z. Si و همکارانش، زیرلایه نقره را به روش الکترولیز ساخته و از مولکول‌های متیل نارنجی به عنوان آنالیت استفاده کردند. آن‌ها قله‌ی بهبود یافته‌ی رامان را برای غلظت

2.5×10^{-5} مولار از متیل نارنجی به دست آورده و نتایج تجربی را با نتایج محاسباتی خود تطبیق دادند [۲]. Ya Lu و همکارانش در سال ۲۰۱۶؛ نانورزهای نقره را به روش کاهش شیمیایی نیترات نقره ساخته و از رودامین (R6G)، در غلظت 10^{-7} مولار به عنوان آنالیت استفاده نموده و عامل بهبود را تا 1.3×10^5 تخمین زدند [۳].

پرسشی که مطرح است: آیا غلظت نام برده حداقل غلظتی است که می‌توان با آن قله‌ی بهبود یافته‌ی رامان را با استفاده از مولکول‌های متیل نارنجی اندازه‌گیری کرد؟ اگر زیرلایه با روشی متفاوت ساخته شود، آیا نتایج مشابهی به دست خواهد آمد؟

با توجه به پیشرفت فناوری نانو و ساخت لایه‌های نازک، ما از روش انباشت هم‌زمان RF-PECVD و RF-sputtering برای سنتز نانوذرات در بستری از کربن شبه الماسی استفاده نمودیم.

سختی بالا، گاف انرژی بزرگ، مقاومت الکتریکی زیاد و اصطکاک کم از خواص لایه‌های کربن شبه الماسی هستند. به علاوه کربن شبه‌الماسی از لحاظ شیمیایی خنثی است [۴].

این روش ساخت نسبت به دیگر روش‌های مرسوم مقرون به صرفه‌تر بوده و برای ساخت زیرلایه به صرف زمان کمتری نیاز دارد. از طرفی حساسیت اندازه‌گیری‌ها با استفاده از این روش افزایش یافته و زیرلایه پس از ساخت، بلافاصله قابل استفاده است.

روش تجربی

لایه‌نشانی نقره در بستر کربن شبه الماسی هیدروژن

دار (H-DLC):

نانو ذرات نقره در بستر کربن شبه الماسی بر روی زیرلایه‌ی شیشه (1cm×1cm)، به روش انباشت هم‌زمان RF-sputtering با فلز هدف نقره و RF-PECVD با استفاده از گاز استیلن (C_2H_2)،

۱۱۴.۲۴، ۹۴۸.۷۳، ۱۰۹۷.۷۰، ۱۳۱۲.۴۱، ۱۴۱۷.۵۰، ۱۵۰۷.۲۸، ۱۶۰۲.۸۰، ۱۸۴۹.۹۰ و ۱۹۲۵.۸۱. نتایج بدست آمده برای مقدار جابه جایی بلندترین قلهی SERS، در جدول (۱) خلاصه شده است.

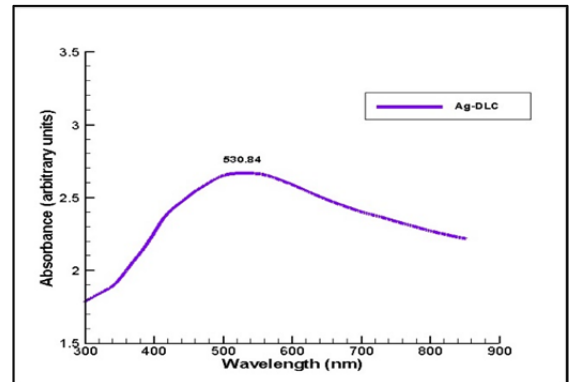
این جابه جایی ناشی از جابه جایی بار بین فلز و محلول آبی متیل نارنجی در غلظت‌های مختلف و تغییر موضعی در تراکم بار الکترون نزدیک سطح به علت اتصال شیمیایی یا تونل زنی الکترون‌ها از فلز به آنالیت می‌باشد. در نتیجه، قطبش مولکول‌های آنالیت به علت جفت‌شدگی الکترون و حفره با مولکول‌های جاذب، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و جابه جایی قله صورت می‌گیرد [۴]. همچنین طول پیوند کوتاه‌تر باعث جابه جایی قله به سمت طول موج‌های بلندتر می‌شود و بالعکس [۵].

قله‌های رامان نقره به وسیلهی لیزر سبز با طول موج ۵۳۲ نانومتر، در بازه ی ۷۸۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1} در شکل (۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود بلندترین قله با علامت * در این شکل مشخص است. انطباق تقریبی قله‌ها در غلظت‌های مختلف تاییدی بر نتایج تجربی بود.

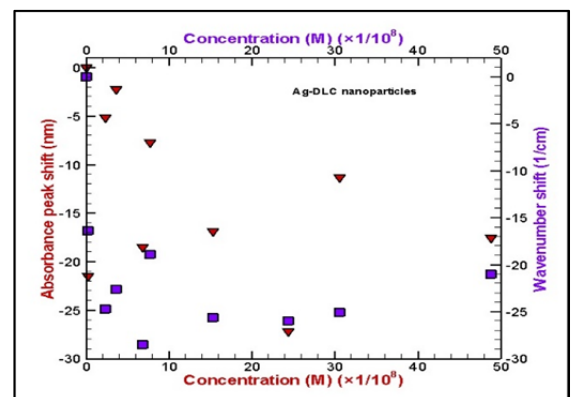
جدول (۱): جابه جایی بلندترین قلهی رامان نقره در بستر کرین شبه الماسی (1417.5cm^{-1}) و مساحت زیر منحنی قلهی مذکور در غلظت‌های مختلف متیل نارنجی.

غلظت ($\text{M} \times 10^{-9}$)	جابه جایی قله رامان (cm^{-1})	مساحت (Count)
۰	۰.۰۰	۵۳۸.۲۴
۱.۵۲۷	-۲۵.۶۰	۹۰۳۴.۲۷
۲.۴۴۰	-۲۵.۹۹	۲۴۷۷۴.۲۴
۳.۰۵۵	-۲۵.۰۹	۱۸۸۰۰.۱۵
۴.۸۸۰	-۲۱.۰۰	۱۸۲۹۴.۴۴
۰.۲۲۹	-۲۴.۷۰	۱۰۸۳۴.۴۵
۰.۳۶۰	-۲۲.۵۹	۱۰۰۶۲.۹۷
۰.۶۸۴	-۲۸.۵۱	۲۲۷۱۵.۱۰
۰.۷۷۵	-۱۸.۸۷	۱۳۲۹۰.۶۶
۰.۰۲۲۴	-۱۶.۳۶	۸۷۰۱.۸۴

با توجه به جدول (۱) مشاهده می‌شود جابه جایی قلهی رامان در نانوذرات نقره در غلظت‌های موجود همواره به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر بوده و این جابه جایی در غلظت‌های 2.24×10^{-7} و 7.75×10^{-8} مولار کمترین مقدار را دارد. ستون آخر این جدول



شکل (۱): طیف جذبی UV-VIS نانوذرات نقره در بستر کرین شبه الماسی با زمان سپری شده ی ۲۱ میلی ثانیه و در دمای اتاق.



شکل (۲): جابه جایی قلهی فرابنفش-مرئی متیل نارنجی بر روی نانوساختار نقره در غلظت‌های مختلف با نقاط مثلثی قرمز رنگ مشخص شده‌اند. جابه جایی رامان قلهی 1417.5cm^{-1} نقره در بستر کرین شبه الماسی هیدروژن‌دار در غلظت‌های مختلف، با مربع‌های بنفش رنگ در شکل آورده شده است.

این جابه جایی قلهی به ترتیب عبارت است از: -11.31 ، -17.55 ، -5.14 ، -2.24 ، -18.51 ، -7.7 و -21.47 نانومتر.

همان طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، جابه جایی قله رامان بر حسب غلظت نیز رسم شده است که در ادامه به آن خواهیم پرداخت.

پراکندگی رامان بهبود یافته سطحی نانوساختار نقره:

محلول آبی متیل نارنجی با غلظت‌های مختلف 4.88×10^{-9} ، 6.84×10^{-8} ، 7.75×10^{-8} ، 1.527×10^{-9} ، 2.44×10^{-9} ، 3.055×10^{-9} ، 3.6×10^{-8} ، 2.29×10^{-8} و 2.24×10^{-7} مولار بر روی نانوساختار نقره به عنوان آنالیت استفاده شده است. همان طور که در شکل (۳) مشخص است قله‌های رامان نقره بر حسب cm^{-1} عبارت است از:

لایه‌های نازکی از نانوذرات نقره در بستری از کربن شبه الماسی ساخته شد که بلافاصله پس از ساخت آماده استفاده شدند. به علاوه با استفاده از این روش ساخت، حساسیت اندازه‌گیری‌ها در مقایسه با نتایج دیگران افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است که خود دستاوردی مهم محسوب می‌شود. از طرفی غلظت متیل نارنجی را تا 1.527×10^{-9} مولار رساندیم و در غلظت‌های مختلف قله‌های SERS با نتایج بدست آمده از روش‌های دیگر تطبیق خوبی دارد.

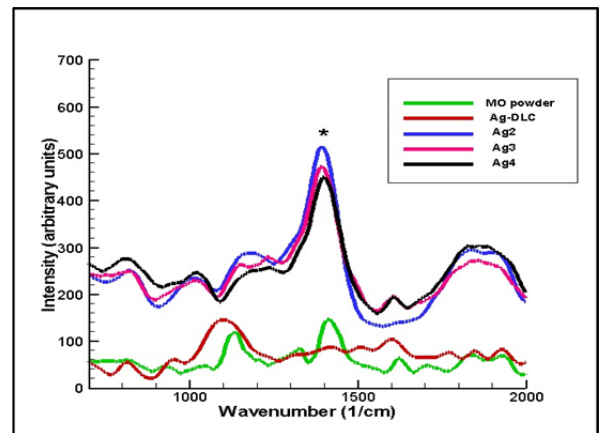
منابع:

1. X. Dong, H. Gu, F. Liu, "Effect of halide ions on the surface-enhanced Raman spectroscopy of methylene blue for borohydride-reduced silver colloid", Physics conference series (2011), doi: 10.1088/1742-6596/277/1/012030.
2. M.Z.Si, Y.P.Kang, Z.G.Zhang, "Surface - enhanced Raman scattering (SERS) spectra of Methyl orange in Ag colloids prepared by electrolysis method", Surf. Sci. 2009, **255**, 6007-6010, PR China.
3. Ş. Tãlu, M. Bramowics, S. Kulesza, A. Shafiekhani, A. Ghaderi and et. Al. "Microstructure and Tribological properties of FeNPs @ a-C:H Films by Micromorphology Analysis and Fractal Geometry", Ind. Eng. Chem. Res. 2015, **54**, 8212-8218, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02449.
4. H.O. Pierson, "Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes (properties, processing and applications)", 1993, New Mexico.
5. W.E. Smith, G. Dnet, "Modern Raman spectroscopy (a practical approach)", 2005, WILEY and Sons Ltd, England.
6. Y. Lu, C.Y.Zh, D.J. Zh, R.Hao, Y.W.H, "Fabrication of flower-like silver nanoparticles for Surface-Enhanced Raman scattering", Chinese chemical letters (2016), **27**, 689-692.
7. D.Y. Wu, J.F. Li, B. Ren, Z.Q. Tian, "Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of nanostructures", (2008), doi: 10.1039/B707872M.

مربوط به محاسبه‌ی مساحت زیر منحنی بلندترین قله‌ی رامان بهبود یافته سطحی می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار این مساحت در غلظت 2.44×10^{-9} مولار بیشینه است. نسبت مساحت بیشینه‌ی بلندترین قله به مساحت قله‌ی رامان نقره در 1417.5 cm^{-1} برابر با ۴۶.۰۳ است. شدت SERS، تقریباً با معادله‌ی زیر بیان می‌شود که در آن سهم ناشی از عامل بهبود الکترومغناطیسی (همانند تشدید پلاسمون‌های سطحی و ...) و عامل بهبود الکتروشیمیایی معین شده است.

$$I_{SERS} \propto G_{EM} \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{nm}|^2 \quad (1)$$

که G_{EM} عامل بهبود میدان الکترومغناطیسی نور فرودی و نور پراکنده از روی سطح و عبارت $(\alpha_{\rho\sigma})_{nm}$ ، قطبش وابسته به فرکانس است. این جمله پاسخ اپتیکی ساختار الکترونیکی مولکول را توصیف می‌کند و بر هم‌کنش بین مولکول و سطح فلز را نشان می‌دهد [۷۵].



شکل (۳): طیف رامان نانوذرات نقره و پودر متیل نارنجی و طیف SERS نقره در غلظت‌های $Ag2$ یا 2.44×10^{-9} مولار، $Ag3$ یا 3.055×10^{-9} مولار، یا $Ag4$ با 4.88×10^{-9} مولار از متیل نارنجی. علامت * در شکل قله‌ی 1417.5 cm^{-1} در غلظت‌های مختلف متیل نارنجی را نشان می‌دهد. این طیف‌ها در زمان‌های متفاوتی گرفته شده‌اند.

نتیجه‌گیری:

در این مقاله با ساخت زیرلایه به روش انباشت هم‌زمان RF-PECVD و RF-sputtering با صرفه‌ی زمانی و اقتصادی