



تشدید پلاسمون سطحی موضعی نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس

سیما حکیم‌پور و عزیزاله شفیع‌خانی*

دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران

چکیده: در این پژوهش، پدیده‌ی تشدید پلاسمون سطحی موضعی نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس بررسی شده‌است. کربن شبه‌الماس به روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسمای فرکانس رادیویی لایه‌نشانی شد. نانوذرات مس و کبالت نیز توسط کندوپاش به روش‌های جریان مستقیم و فرکانس رادیویی ساخته شدند. از این روش‌ها در یک پروسه لایه‌نشانی همزمان برای ساخت لایه‌های مورد نظر استفاده شد. سپس، نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی‌های فرابنفش-مرئی-فروسرخ‌نزدیک، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و نیروی اتمی تحلیل و بررسی شدند. همچنین نتایج حاصل از تغییر شرایط لایه‌نشانی بر کیفیت تشدید پلاسمونیک این نقاط کوانتومی مطالعه شد. نتایج نشان دادند که قله تشدید پلاسمون سطحی موضعی نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس به ترتیب در طول موج‌های ۶۰۰ و ۲۳۰ نانومتر رخ داده و از لایه‌نشانی همزمان عناصر، دو گروه طیف ترکیبی از پدیده تشدید پلاسمونیک نمونه‌ها به دست آمد.

واژگان کلیدی: پلاسمونیک، طیف‌سنجی، کربن شبه‌الماس، نانوفتونیک، نقاط کوانتومی مس و کبالت.

*ashafie@alzahra.ac.ir

تک فلزی، نقاط کوانتومی دو فلزی از ویژگی‌های چشمگیری مانند پایداری نوری و جذب شدید پلاسمونی برخوردار هستند [۳ و ۴]. در مقاله‌ی حاضر پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی ناشی از نانوذرات جایگزیده دو فلز مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس بررسی شده است. کربن شبه‌الماس یک لایه‌ی بی‌ریخت با پیوند غالب سه و چهار وجهی است که دارای ویژگی‌هایی مانند اصطکاک کم، سختی بالا، شفافیت نوری و پایداری شیمیایی است [۳ و ۴]. این ویژگی‌ها سبب شده تا از کربن شبه‌الماس به عنوان بستری برای سنتز نانوذرات منفرد که حتی به فاز خوشه‌ای تبدیل نشده‌اند، استفاده شود. پدیده تشدید

۱- مقدمه

در دو دهه‌ی گذشته، تشدید پلاسمون سطحی موضعی نانوذرات کاربردهای فراوانی در زمینه‌های متفاوت علوم پیدا کرده است؛ زیرا فناوری در مقیاس کوچک، دقت را افزایش داده و استفاده از مواد و هزینه‌ها را کاهش می‌دهد [۱ و ۲]. تشدید پلاسمون سطحی در اثر برهم‌کنش بین امواج الکترومغناطیس و الکترون‌های رسانش در فلزات آشکار می‌شود و در حالتی که این نانوذرات جایگزیده باشند به آن تشدید پلاسمون سطحی موضعی یا نقاط کوانتومی گفته می‌شود [۱]. در سنجش با نقاط کوانتومی



جذب پلاسمونی شدیدتری هستند. همچنین، یکی از عناصر موجود در این نقاط کوانتومی دو فلزی، از فلزات مغناطیسی یعنی کبالت انتخاب شد که به دلیل ویژگی مغناطیسی لایه‌نشانی آن‌ها دشوارتر است. همچنین مهم‌ترین تمایز در این مقاله، لایه‌نشانی همزمان تمام عناصر موجود در لایه‌های مورد نظر بود. به طوری که در روش همزمان افزون بر غلبه بر دشواری ساخت، در استفاده از مواد، هزینه‌ها و زمان نیز صرفه‌جویی شد.

۲-۲- روش کار

فشار اولیه محفظه خلاء دستگاه لایه‌نشانی، توسط پمپ دیافراگمی دستگاه تا ۰,۰۲ تور کاهش یافت. پس از آن با استفاده از پمپ ترپومولکولی با چرخش ۴۸۰۰۰ دور در دقیقه، خلا اولیه در ۲ میکروتور تنظیم شد. به طور میانگین فشار حاصل از ورود گازهای آرگون و استیلن برای شروع فرایند لایه‌نشانی در تمام نمونه‌ها ثابت و در ۰,۰۲ تور انجام شد. همچنین، با ورود نسبت‌های متفاوتی از دو گاز، نسبت مناسب استیلن:آرگون با مقدار ۵۵:۳ به دست آمد که برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد. پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج فرابنفش - مرئی - فرورسرخ‌نزدیک، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شدند.

۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از طیف‌سنجی نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن‌شبه‌الماس نشان داد که پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی این لایه‌ها دارای دو گروه طیفی که در شدت و پهنای قله‌های تشدید پلاسمونیک متفاوت هستند، قرار می‌گیرند. در گروه اول قله تشدید پلاسمونیک مس دارای شدت و پهنای بیشتری نسبت به قله تشدید پلاسمونیک کبالت است (شکل ۱).

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که پدیده تشدید پلاسمونیک نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن‌شبه‌الماس دارای دو قله تشدید است که برای نقاط کوانتومی مس موجود در لایه، در طول موج مرئی ۶۰۰ نانومتر و برای نقاط کوانتومی کبالت در طول موج فرابنفش ۲۳۰ نانومتر رخ می‌دهد.

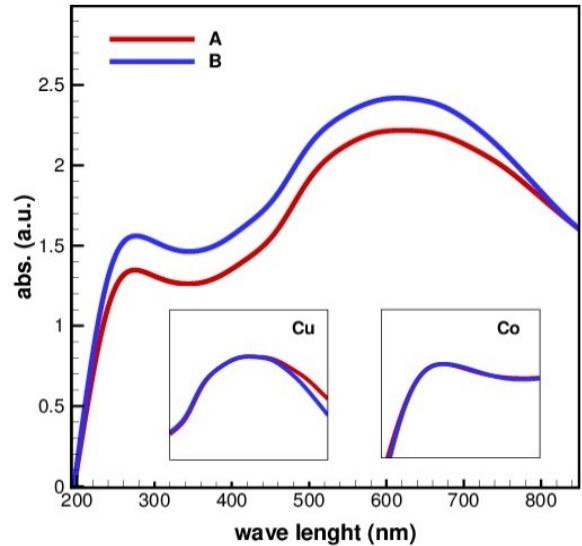
پلاسمون سطحی موضعی برای فلزات نجیب مانند مس، به دلیل آرایش الکترونی آن‌ها به راحتی قابل مشاهده است [۵]؛ اما فلزات مغناطیسی مانند کبالت نسبت به دیگر فلزات نجیب، ویژگی‌های متفاوتی از جمله خاصیت مغناطیسی دارند که فرایند لایه‌نشانی آن‌ها را دشوارتر می‌کند [۶]. از این نقاط کوانتومی دو فلزی به طور چشمگیری در کاتالیست‌ها، حسگرهای نوری و سامانه‌های پلاسمونیک استفاده می‌شود و دلیل آن تشدید پلاسمون سطحی موضعی قوی این لایه‌های دو عنصری است [۷ و ۸]. از کاربردهای نانوذرات مس و کبالت می‌توان به عنوان ماده حاجب در تصویربرداری تشدید مغناطیسی، نانوحامل در سیستم دارورسانی هدفمند اشاره کرد. همچنین، نانوذرات مس و کبالت لایه‌نشانی شده در بستری از کربن‌شبه‌الماس به عنوان حسگرهای زیستی و فیزیکی بسیار مورد توجه بوده و استفاده می‌شوند [۹-۱۳].

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

زیرلایه‌هایی از جنس کوارتز در قطعات ۱ سانتی‌متر مربع برش داده شد و به وسیله آب و صابون، استون، اتانول و آب دیونیزه توسط دستگاه التراسونیک تحت دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۰ دقیقه شستشو و در پایان خشک شدند. فرایند لایه‌نشانی با ورود گاز آرگون (به عنوان گاز فعال) و استیلن (به عنوان گاز واکنش دهنده) به محفظه خلاء دستگاه لایه‌نشانی، صورت گرفت. فاصله بین کاتد و آند در محفظه خلا دستگاه ۹ سانتی‌متر تنظیم شد. از گاز استیلن برای لایه‌نشانی کربن‌شبه‌الماس و از گاز آرگون به عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای فراهم کردن یون تولید پلازما استفاده شد. لایه‌نشانی همزمان با استفاده از رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلازما توسط فرکانس رادیویی برای فراهم کردن بستری از کربن‌شبه‌الماس، کندوپاش با فرکانس رادیویی برای ساخت نانوذرات کبالت و کندوپاش توسط جریان مستقیم برای ساخت نانوذرات مس انجام شد. لازم به ذکر است که تمامی این ذرات طی یک فرایند و به طور همزمان لایه‌نشانی شدند. در این پژوهش از نقاط کوانتومی دو فلزی به جای نقاط کوانتومی تک فلزی استفاده شد که دارای

نمونه‌های A و B در شرایط مشابه با زمان متفاوت لایه‌نشانی شدند. زمان لایه‌نشانی نمونه B دو برابر مدت زمان لایه‌نشانی نمونه A در نظر گرفته شد. در نتیجه‌ی این زمان متفاوت، ضخامت لایه در نمونه B اندکی افزایش یافت (جدول ۱).



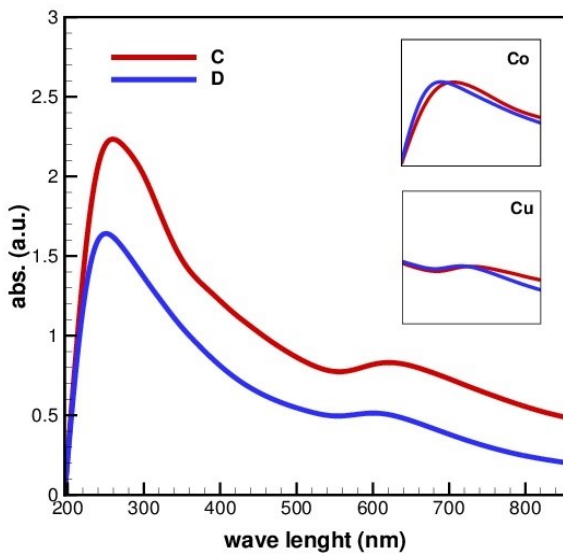
شکل ۱: نمودار شدت جذب بر حسب طول موج حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی- فروسرخ نزدیک نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس. مقایسه قله‌ی تشدید پلاسمونیک نمونه‌های A و B از گروه اول.

اما این افزایش ضخامت در نمونه B، تاثیر قابل توجهی در پدیده تشدید پلاسمونیک لایه نداشته است. این نتیجه را می‌توان از مقایسه شدت جذب انرژی و طول موج قله تشدید پلاسمونیک مس و کبالت در این نمونه‌ها مشاهده کرد (شکل ۱).

جدول ۱: مشخصات لایه‌نشانی همزمان نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس.

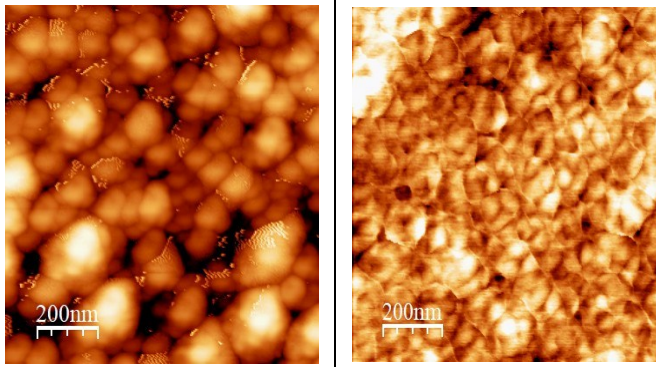
گروه نمونه	فرکانس رادیویی (وات)	فرکانس مستقیم (آمپر)	ضخامت (انگستروم)	زمان (ثانیه)	مشخصات	
					ضخامت	زمان
۱	A	۱۹۳	۰٫۲۲	۳۰۰	۳۵۷	
	B	۱۹۳	۰٫۲۳	۶۰۰	۳۸۰	
۲	C	۲۱۷	۰٫۱۶	۱۰۰۰	۳۰۰	
	D	۲۱۷	۰٫۰۸	۱۰۰۳	۸۰	

در طیف نمونه‌های گروه دوم قله تشدید پلاسمونیک مس شدت و پهنای کمتری نسبت به قله تشدید پلاسمونیک کبالت دارد (شکل ۲). نمونه D با جریانی به مقدار نصف جریان لایه‌نشانی نمونه C، لایه‌نشانی شد. کاهش میزان جریان لایه‌نشانی در نمونه D، لایه‌ای با ضخامت کمتر نسبت به نمونه C ایجاد کرد (جدول ۱). بنابراین نقاط کوانتومی موجود در نمونه D نسبت به نمونه C در اندازه‌های کوچکتری ساخته شدند.



شکل ۲: نمودار شدت جذب بر حسب طول موج حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی- فروسرخ نزدیک نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس. مقایسه قله‌ی تشدید پلاسمونیک نمونه‌های C و D از گروه دوم.

در نتیجه، کاهش جریان لایه‌نشانی نمونه D نسبت به نمونه C، شدت طیف کل نمونه کاهش قابل توجهی یافت و قله‌ها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر فرابنفش جابجایی داشتند (شکل ۲). به عبارت دیگر کاهش جریان لایه‌نشانی مس سبب کاهش ضخامت لایه و اندازه نانوذرات شد و می‌توان نتیجه گرفت که هرچه ذره در اندازه‌های کوچکتری ساخته شود، به دلیل آنکه جرم موثر در رابطه‌ی مجذور فرکانس پلاسمونی (رابطه ۱) کوچک می‌شود فرکانس افزایش و طول موج کوچک‌تر می‌شود. به همین دلیل قله‌های طیف نمونه D به سمت طول موج‌های کوچکتر منتقل می‌شوند. این نتیجه را می‌توان با مقایسه جابجایی قله‌های تشدید پلاسمونیک نمونه D نسبت به نمونه C مشاهده کرد (شکل ۲). بنابراین، کاهش جریان لایه‌نشانی، منجر به ساخت لایه‌هایی با



ب

آ

شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی نقاط کوانتومی مس و کبالت در بستری از کربن شبه‌الماس. (آ): تصاویر نانوذرات نمونه C، (ب): تصاویر نانوذرات نمونه D.

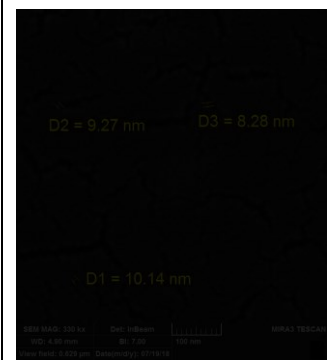
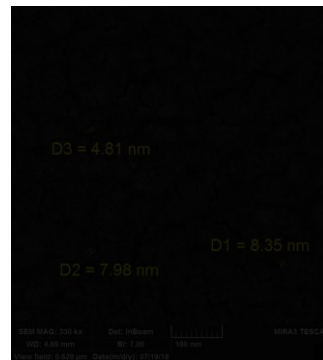
نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، ترکیبات موجود در نمونه‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۴). با مقایسه‌ی مقدار کبالت و مس در نمونه‌ی C و D، همان‌گونه که انتظار می‌رود نمونه C دارای درصد بیشتری از عناصر نسبت به نمونه D است (شکل ۴). به عبارت دیگر ضخامت نمونه C بیشتر از نمونه D است. دو برابر بودن جریان لایه‌نشانی در نمونه C موجب افزایش ضخامت لایه و افزایش اندازه نانوذرات در این نمونه شد. می‌توان گفت بزرگ‌تر بودن اندازه نانوذرات در این نمونه، سبب کاهش فرکانس پلاسمون شده و در نتیجه قله تشدید پلاسمون سطحی موضعی نمونه در طول موج‌های بزرگ‌تر تشکیل شد (شکل ۲).

توانایی جذب طول موج‌های کم شد. تصاویر حاصل از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپ نیروی اتمی تاییدکننده این نتایج هستند (شکل ۳).

$$w_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m^*}$$

(۱)

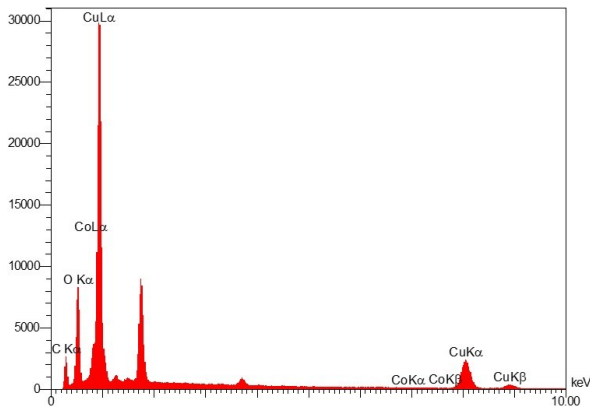
در این رابطه w_p فرکانس پلاسمون، m^* جرم موثر الکترون، n_e چگالی تعداد الکترون‌ها و e بار الکترون است. اگر جرم موثر برابر با جرم الکترون باشد. بنابراین، فرکانس پلاسمون تنها به ثابت‌های فیزیکی و میزان تراکم الکترون‌ها یعنی n_e بستگی دارد. چگالی الکترون‌های رسانش n_e به عنوان تعداد الکترون‌ها در سانتی‌متر مکعب تعریف می‌شود. هر چه چگالی بار سطحی نانوذرات فلزی بیشتر باشد، فرکانس پلاسمون افزایش می‌یابد. n_e فلزات از 0.91×10^{23} برای سزیم تا 24.7×10^{23} برای بریلیم متغیر است. چگالی بار الکترونی برای مس در حدود 8.47×10^{23} الکترون در سانتی‌متر مکعب است [۱۴].



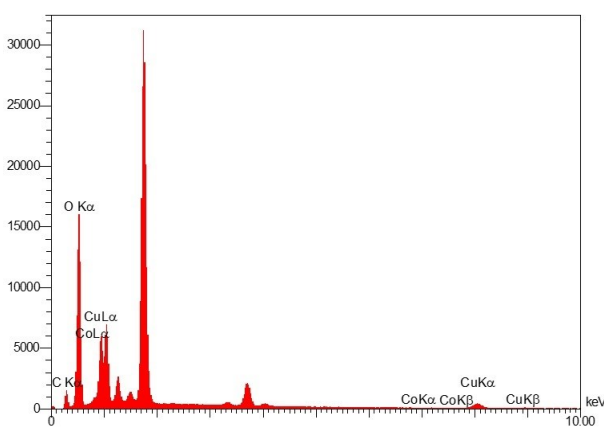
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات دو فلزی، که پدیده جذب پلاسمونیک آن‌ها قوی‌تر است، طی یک فرایند همزمان (در یک زمان و در یک محفظه مشترک) در بستری از کربن شبه‌الماس ساخته شدند. لایه‌نشانی همزمان منجر به کاهش هزینه‌ها و صرف زمان کمتر برای ساخت نمونه‌های مورد نظر شد.

نانوذرات کبالت به عنوان یک فلز مغناطیسی همراه با نانوذرات فلزی نجیب مس، نقاط کوانتومی با اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر را در بستری از کربن شبه‌الماس تشکیل دادند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی نمونه‌ها نشان داد که قله تشدید پلاسمونیک کبالت و مس به ترتیب در طول موج ۲۳۰ نانومتر (محدوده فرابنفش) و در طول موج ۶۰۰ نانومتر (محدوده مرئی) رخ دادند. همچنین، مشاهده شد که کاهش جریان لایه‌نشانی مس به نصف مقدار اولیه، سبب کاهش ۷۰ درصدی ضخامت لایه نسبت به ضخامت اولیه و افزایش شدت جذب تشدید پلاسمونیک در قله‌های مربوط به هر دو نقاط کوانتومی در طیف نمونه شد. همچنین، در قله‌های جذب پلاسمونیک نمونه‌ها، به دلیل شکل و اندازه متفاوت نانوذرات تفاوت وجود دارد. این تفاوت هم در شدت و هم در طول موج قله تشدید پلاسمونیک مشاهده شد [۲ و ۱۱]. این نتیجه در تصاویر میکروسکوپی به دست آمده و مقایسه نمودار شدت جریان بر حسب طول موج نمونه‌ها نیز تایید شد.



آ



ب

شکل ۴: نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس ترکیبات موجود در لایه‌های شامل نقاط کوانتومی مس و کبالت جایگزیده شده در بستری از کربن شبه‌الماس را نشان می‌دهد. (آ): نمونه C، (ب): نمونه D.

and RF-PECVD". Applied Surface Science, 258(2), 727–731, 2011.

[4] A. Shafiekhani, M. Rahmati, A. Ghaderi, M. Ahmadi, S. Solaymani, "Microstructure of nickel nanoparticles embedded in carbon films: case study on annealing effect by micromorphology analysis". Applied Surface and Interface Analysis, 49(3), 2017.

[6] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", Applied John Wiley, New York, 1956.

[7] T. Ghodselahi, T. Neishaboorynejad, S. Arsalani, "Fabrication LSPR sensor chip of Ag NPs and their biosensor application based on

مراجع

[1] Y. Li, C. Jing, L. Zhang, Y.T. Long, "Resonance scattering particles as biological nanosensors in vitro and in vivo," Applied chemical society reviews, 41, 632-642, 2012.

[2] Y. Long, C. Jing, "Localized surface plasmon resonance based nanobiosensors", Applied springerbriefs in molecular science, 2014.

[3] T. Ghodselahi, M. A. Vesaghi, A. Gelali, H. Zahrabi, S. Solaymani, "Morphology, optical and electrical properties of Cu-Ni nanoparticles in a-C:H prepared by co-deposition of RF-sputtering

- [14] M. Lia, S. K. Cushing, N. Wua, “Plasmon-enhanced optical sensors: A Review”. *Applied Analyst*, 140(2), 386–406, 2015.
- [8] Ş. Tãlu, S. Stach, T. Ghodselahi, A. Ghaderi, S. Solaymani, A. Boochani, Ż. Garczyk, “Topographic characterization of Cu–Ni NPs @ a-C:H films by AFM and multifractal analysis”, *Applied Physical Chemistry B*, 119(17), 5662–5670, 2015.
- [9] S. Abbasi Pour, H. R. Shaterian, M. Afradi, A. Yazdani-Elah-Abadi, “Carboxymethyl cellulose (CMC) loaded Co-Cu doped Manganese Ferrite nanorods as a new dual-modal simultaneous contrast agent for magnetic resonance imaging and nanocarrier for drug delivery system”, *Applied magnetism and magnetic materials*, 438, 85-94, 2017.
- [10] M.J. Iqbal, M. Iftkhar, “Effect on photophysical properties of colloidal ZnS quantum dots by doping with cobalt, copper, and cobalt–copper mixtures”, *Applied nanopart research*, 13(5), 2139-2145, 2010.
- [11] J.D. Jackson, “Classical electrodynamics”, Applied John Wiley, New York, 1962.
- [12] B. Li, Y. Zhang, Zh. W, Zh. Qin, H. Ji, X. Liu, B. Li, W. Hu, “Magnetic properties and corrosion resistance of Co-DLC nanocomposite films with different cobalt contents”. *Applied diamond and related materials*, 117, 108-477, 2021.
- [13] M. A. Aissa, B. Tremblay, A. Andrieux-Ledier, E. Maisonhaute, N. Raouafi, A. Courty, “Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization”. *Applied nanoscale*, royal society of chemistry, 3189-3195, 2015.



Localized surface Plasmon resonance of Copper and Cobalt quantum dots in diamond-like Carbon film

S. Hakimpour, A. Shafiekhani*

Department of physics, Faculty of physics and chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Abstract: In this study, the localized surface plasmon resonance of Copper and Cobalt quantum dots embedded in diamond-like Carbon films, fabricated through radiofrequency plasma-enhanced chemical vapor deposition, were investigated. In addition, the Cobalt and Copper nanoparticles were fabricated through radiofrequency and direct current sputtering methods via co-deposition in a simultaneous sputtering process. Then, the ultraviolet-visible-near-infrared spectroscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, atomic force microscopy and field emission scanning electron microscopy were used to analyze the samples and the effect of changes in sputtering conditions on plasmon resonance of Copper and Cobalt quantum dots were also studied. The results showed that the localized surface plasmon resonance of Copper and Cobalt quantum dots embedded in diamond-like Carbon occurred at wavelengths of about 600 and 230 nanometers, respectively. Furthermore, the simultaneous sputtering of elements led to the formation of two types of spectra from plasmon resonance of the samples.

Keywords: Plasmonics, Spectroscopy, Diamond-like-Carbon, Nanophotonics, Copper, and Cobalt Quantum dots.