

اثر زمان انباشت در تغییر ساختار نانوذرات نقره ساخته شده در بستری از کربن شبه‌الماسی به روش RF-PECVD پراش پرتوی ایکس XRD

عزیزاله شفیعی‌خانی^۱ و سنور عبدالقادی^۲

۱. آزمایشگاه کربن، گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران

۲. آزمایشگاه کربن، پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۳/۲۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۱۰/۱۹)

چکیده

نانوذرات نقره در بستری از لایه‌های کربن شبه‌الماسی به روش لایه‌نشانی همزمان کندوپاش با امواج رادیویی و انباشت شیمیایی بخار، به کمک پلاسما و با استفاده از گاز عامل استیلن و هدف نقره ساخته شد. از آنجا که شرایط ساخت، همچون فشار اولیه و توان منبع امواج رادیویی ثابت نگه داشته شده بود، با تغییر زمان انباشت تغییر فازی در نوع دانه‌بندی، خواص الکتریکی و اپتیکی این لایه‌ها مشاهده شد که مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات نقره، انباشت بخار شیمیایی به کمک پلاسما، خواص الکتریکی و اپتیکی

۱. مقدمه

نانوذرات در بستری از کربن شبه‌الماسی به روش هم‌زمان RF-Sputtering و RF-PECVD یک روش ابداعی است. از دلایل منحصربه‌فرد بودن این روش نیز می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

این روش کاملاً فیزیکی و خشک است، به‌صورت تک مرحله‌ای و در یک روند، بر روی هر زیرلایه‌ای و از هر جنسی قابل انباشت است، مستقیماً قابل تبدیل شدن به یک قطعه الکترونیکی برای کاربردهای حسگری است، و به طور مستقیم لایه محافظ با ساختار شبه‌الماسی با کمترین اصطکاک و خنثی شیمیایی است.

لایه‌های کربن شبه‌الماسی به دلیل وجود درصد بالای پیوندهای sp^3 خواص استثنایی الماس را به امانت گرفته‌اند. کاشت اتم‌های فلزی در چنین لایه‌هایی خواص اپتیکی و الکتریکی آنها را بهبود بخشیده و موجب کاهش تنش داخلی در لایه‌های شبه‌الماسی می‌شود. از جمله ویژگی‌های لایه‌های کربن-نقره خواص ضدباکتری آن و استفاده در نانوحسگرهاست [۱]. قابل کنترل بودن فرایند انباشت، چسبندگی خوب لایه به زیرلایه، امکان لایه‌نشانی در دمای پایین و پایین بودن هزینه لایه‌نشانی از مزایای لایه‌نشانی به روش کندوپاش است [۲]. ساخت

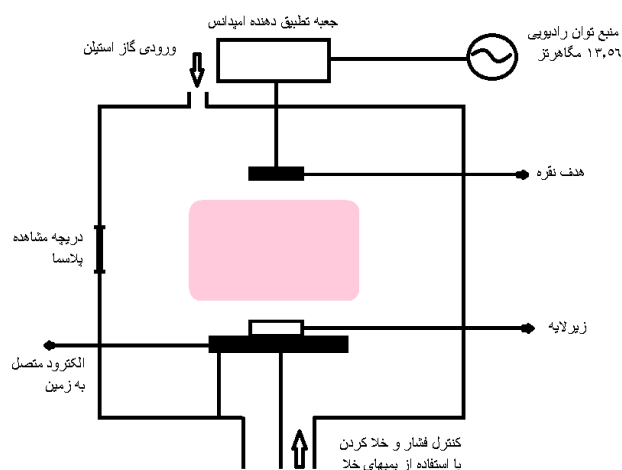
جدول شماره ۱. داده‌های مربوط به نمونه‌ها.

نمونه	زمان انباشت (min)	مقاومت $(ohm-cm) \times 10^{100}$	قله پلاسمون (nm)	زبری سطح (nm)	نیم پهنای توپوگرافی (nm)	اندازه ذره با استفاده از شرر (nm)
Ag ^۱	۴	۸۸۴۰/۰۰	۴۸۵	۲/۷۳	۶/۰۹	۲/۰۳
Ag ^۲	۱۵	۱۹/۳۰	۴۶۵	۶/۶۹	۱۸/۷۲	۳/۷۴
Ag ^۳	۴۰	۵/۵۲	۴۹۰	۶/۹۸	۱۴/۰۴	۳/۷۲

۱ Pa خلاء شد. اختلاف پتانسیل خود بایاس DC برای فاصله ۴ سانتی متری الکترودها حدود ۸۰ ولت است. ولتاژ RF بین صفحات الکترودها مانند یک تقسیم کننده خازنی بر اساس معکوس ظرفیت تقسیم می‌شود، که رابطه ولتاژ با سطح الکترودها به صورت رابطه (۱) است [۳].

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2 \quad (1)$$

الکترودهای کوچک‌تر که قرص نقره است، به منبع توان RF الکترودهای بزرگ‌تر که زیرلایه‌ها روی آن قرار می‌گیرد، به بدنه فولادی محفظه و زمین متصل است. لایه‌نشانی تمام نمونه‌ها با توان ثابت ۱۶۰ W، فشار اولیه ۴ Pa و در دمای اتاق صورت گرفت. فشار محفظه با ورود گاز استیلن تا ۴ Pa بالا می‌رود. گاز استیلن تحت تأثیر توان RF یونیده و پلاسما تشکیل می‌شود. یون‌های هیدروکربنی موجود در محفظه به هدف نقره برخورد کرده، از سطح هدف اتم‌های نقره را کندوپاش می‌کند. سپس اتم‌ها و یون‌های نقره همراه با یون‌های هیدروکربنی در سطح زیرلایه انباشت می‌شوند. گاز استیلن به دلیل نسبت کم هیدروژن در لایه‌ها برای افزایش استحکام آنهاست. همچنین پیوند محکم σ بین اتم‌های کربن در استیلن باعث سهولت تولید یون‌های $C_2H_n^+$ طی فرایند انباشت می‌شود [۲]. اندازه‌گیری ضخامت به روش alpha-step بر روی یکی از نمونه‌ها با قراردادن یک لایه از شیشه «پوست پیازی»، انجام شد که بر حسب زمان انباشت بین ۵ تا ۱۰ نانومتر بود. با این روش با توان ۱۶۰ وات نمی‌توان لایه‌های با ضخامت بیشتر را به دلیل بازکندوپاش ساخت.

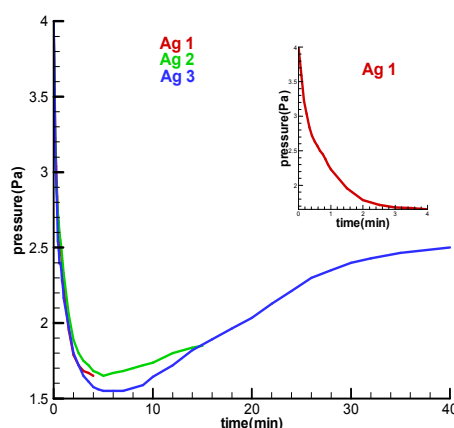


شکل ۱. شمایی از دستگاه لایه‌نشانی.

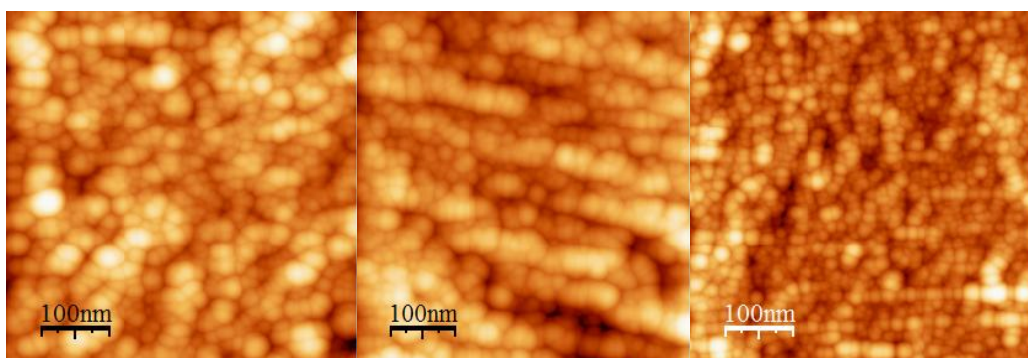
۲. ساخت نمونه‌ها

لایه‌های کربن شبه‌الماسی با ناخالصی نقره با استفاده از روش هم‌زمان RF-Sputtering و RF-PECVD روی زیرلایه‌های شیشه و سیلیکون ساخته شد. پراش پرتوی ایکس شیشه به دلیل بی‌ریختی‌اش در ناحیه ۲۵ درجه یک قله پهن دارد، به همین دلیل برای حذف اثرات پراش ناشی از زیرلایه و بالا بردن دقت بررسی پراش پرتوی ایکس از نمونه‌های با زیرلایه سیلیکون استفاده شد. ولی در سایر بررسی‌ها از جمله میکروسکوپ نیروی اتمی، فرابنفش - مرئی و مقاومت سنجی نمونه‌ها از زیرلایه شیشه آزمایشگاهی با مارک Sail Brand و مشخصات CAT.NO -7102 مورد استفاده قرار گرفت.

جزئیات نمونه‌ها در جدول ۱ و اجزای دستگاه در شکل ۱ آمده است. محفظه قبل از شروع فرایند لایه‌نشانی تا فشار



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات فشار محفظه بر حسب زمان.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر AFM از سطح نمونه‌ها، به ترتیب از راست به چپ نمونه‌های ۱، ۲ و ۳.

۳. بررسی تغییرات فشار محفظه

تغییرات فشار بر حسب زمان انباشت، اطلاعاتی از ساختار لایه‌های ساخته شده و روند لایه‌نشانی به دست می‌دهد. با شروع کندوپاش از هدف نقره، فشار داخل محفظه افزایش یافته و در حین انباشت یون‌های هیدروکربنی و نقره، فشار محفظه کاهش می‌یابد. به عبارتی نسبت سرعت انباشت به کندوپاش، چگونگی فرایند لایه‌نشانی را مشخص می‌کند. اختلاف پتانسیل لازم برای کندن اتم‌های نقره از هدف با توان RF، W ، و فشار اولیه محفظه P ، به صورت زیر است [۳]

$$V_b \propto \frac{W}{P^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

با توجه به نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان انباشت در شکل ۲ در مورد نمونه ۱ نزولی بودن نمودار انباشت به معنی انباشت یون‌های هیدروکربنی موجود در محفظه و ثابت شدن فشار در دقیقه سوم هر چند به مقدار کم، به معنی کندوپاش

اتم‌های نقره و حضور آنها در لایه است. در نمونه‌های ۲ و ۳ صعودی شدن نمودار نشان از آهنگ سریع کندوپاش از هدف نقره و انباشت بر زیرلایه است. به همین دلیل نانوذرات نقره در سطح و حجم لایه‌های ساخته شده انباشته می‌شوند.

۴. بررسی تحلیل میکروسکوپ نیروی اتمی

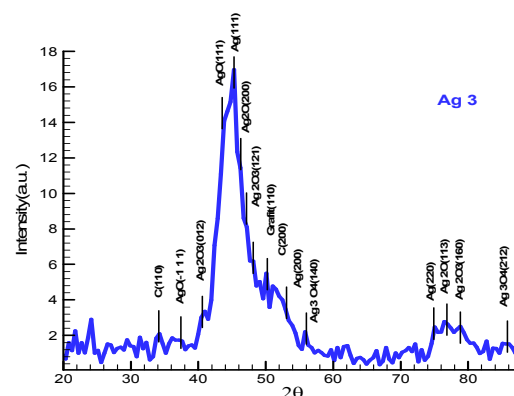
با استفاده از تصاویر AFM در شکل ۳ وجود نانوذرات نقره در سطح لایه‌ها و همچنین کلوخه شدن ذرات در نمونه ۲ به صورت رشته‌ای مشهود است. نیم‌پهنای توپوگرافی و زبری سطح نمونه‌ها (که در جدول ۱ آمده است) کلوخه شدن ذرات در نمونه ۲ را تأیید می‌کند.

۵. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

با استفاده از داده‌های بدست آمده از XRD، در شکل ۴، قله ناشی از وجود بلورهای نقره با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۲۰۰)

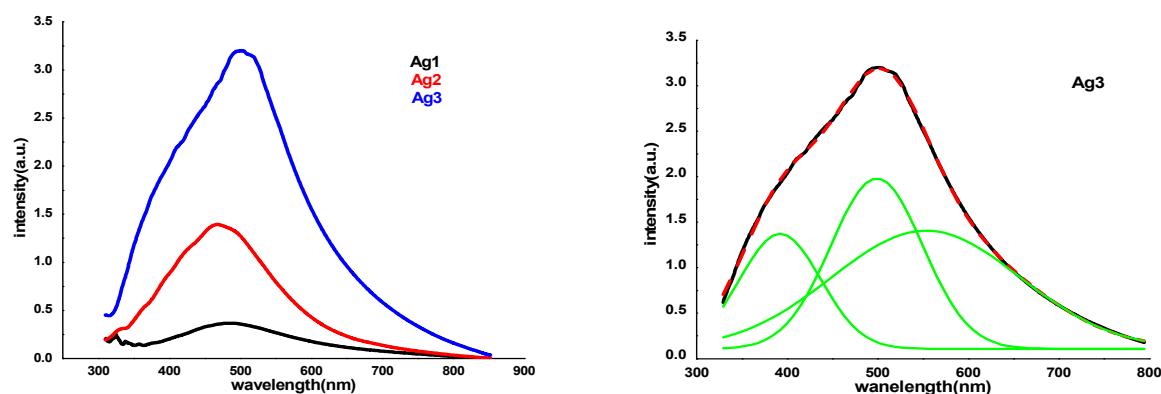
۶. طیف سنجی فرابنفش - مرئی

پلاسمون سطحی ناشی از نوسان الکترون‌های نوار رسانش در پاسخ به میدان الکتریکی پرتوی نور است. تشدید پلاسمون سطحی با شکل، اندازه ذرات، محیط انباشت (ضریب دی‌الکتریک محیط) و ماده موجود تعیین می‌شود [۶]. با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی و بررسی طیف جذبی نمونه‌ها در ناحیه مرئی (۸۰۰-۳۰۰ nm)، مشاهده شد. قله پلاسمونی اصلی برای نمونه‌های ساخته شده با تغییر شرایط انباشت و تغییر در اندازه و چگالی نانوذرات در محدوده ۵۰۰-۴۶۰ متغیر بود. همان طور که در شکل ۵ آمده است، با برآزش تعداد حداقلی از توابع بهنجار گاوسی طیف اندازه‌گیری شده، شدت و محل قله‌ها تعیین شدند. با مقایسه طیف این سه نمونه مشاهده می‌شود، شدت قله پلاسمونی با افزایش زمان لایه‌نشانی بیشتر شده و محل قله جابه‌جایی به سرخ داشته است. این جابه‌جایی ناشی از تغییر اندازه نانوذرات نقره و تغییر شدت، ناشی از تغییر چگالی نانوذرات است. هرچه ذرات بزرگتر شوند، ابرالکترونی آنها منعطف‌تر شده و در انرژی‌های پایین‌تر (انتقال به سرخ) تشدید اتفاق می‌افتد. افزایش زمان انباشت، افزایش چگالی ذرات نقره را در پی داشته و چون این ذرات در بستری از لایه‌های کربن شبه الماسی که دارای زبری کم و در نتیجه اصطکاک کم هستند، بر اثر کشش سطحی نانوذرات، در نواحی تجمع کرده و کلوخه‌ای شده و فاصله بین ذرات به کمتر از چند نانومتر می‌رسد، که در محدوده تونل‌زنی الکترون‌ها قرار می‌گیرد. در این صورت نه تنها قله تشدید پلاسمونی دوقطبی، بلکه قله ضعیف چهار قطبی نیز مشاهده می‌شود. در پی آن، با بهم خوردن تقارن کروی، تبهگنی دوقطبی‌ها شکسته و موجب ایجاد تشدید دوقطبی‌هایی با انرژی‌های مختلف شده که باعث پهن شدن قله پلاسمونی می‌گردد. برای نمونه ۲، با نزدیک شدن نانوذرات به یکدیگر به دلیل اثر جفت شدگی دوقطبی قله پلاسمون جابه‌جایی آبی دارد. در نمونه ۳، سه مد نوسانی مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد قله انرژی‌های بالاتر ناشی از تشدید چهارقطبی است [۷].



شکل ۴. طیف XRD نمونه ۳.

صفحه‌های بلوری کربن گرافیتی و همچنین قله‌های مربوط به هر چهار ترکیب اکسیدی نقره (Ag_2O , Ag_3O_4 , Ag_2O_3 , Ag_2O و AgO) در نمونه‌های ساخته شده دیده می‌شود. در میان این چهار ترکیب، شدیدترین قله مربوط به Ag_2O و AgO است، که پایدارترین ترکیبات اکسیدی نقره در دمای اتاق هستند [۴]. ذراتی که درون لایه قرار دارند، به دلیل وجود لایه‌های محافظ DLC که خنثی شیمیایی اند، اکسید نشده و ذراتی که در سطح لایه قرار دارند در معرض هوا، اکسید می‌شوند. در تصاویر AFM مشاهده می‌شود که نانوذرات کروی یا کروی‌گونه‌اند، پس می‌توان با استفاده از رابطه شرر اندازه تقریبی ذرات را بدست آورد، که برای سه نمونه مورد نظر به ترتیب ۳/۲، ۲/۷ و ۳ نانومتر است. در طیف سنجی XRD، مشاهده می‌شود که اندازه ذرات در نمونه ۲ بزرگ و در نمونه ۳ با زمان انباشت بیشتر، کوچک‌تر است. به وضوح می‌توان ادعا کرد که بزرگی اندازه ذرات در نمونه ۲ ناشی از کلوخه شدن ذرات است. اما مساحت زیر قله XRD که نمادی از چگالی ذرات نقره انباشته است، با افزایش زمان انباشت، افزایش یافته است. با افزودن اتم‌های فلزی در لایه‌های کربن شبه‌الماسی دست‌های آزاد کربنی با الکترون‌های فلزی اشباع شده و پیوند sp^3 تشکیل می‌دهند و بدین صورت لایه‌های کربن شبه‌الماسی، الماسی‌گونه‌تر می‌شوند. به دلیل وجود پیوندهای sp^3 خواص الماس گونه لایه کربن، اصطکاک لایه‌ها کم و در نتیجه نانوذرات نقره می‌توانند روی لایه‌های DLC حرکت کرده به هم چسبیده و کلوخه شوند [۵].



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) راست: جذب نمونه ۳ همراه با گاوسی‌های بهنجار برازش شده، چپ: طیف جذبی نمونه‌های Ag₁, Ag₂, Ag₃

شد که افزایش چگالی نقره افزایش شدت و بزرگ شدن ذرات جابه‌جایی سرخ قله پلاسمون را نشان می‌دهد. مجاورت ذرات در نمونه ۲ که با بررسی‌های AFM و XRD تأیید شده، از یک سو موجب دور شدن ذرات از هم و کاهش اثر جفت شدگی دوقطبی ذرات، و از سوی دیگر باعث جابه‌جایی آبی قله پلاسمون این نمونه شده است. همچنین از بررسی XRD می‌توان فهمید که به دلیل وجود نانوذرات نقره در سطح لایه، اکسیدهای نقره به صورت هسته-پوسته تشکیل شده که پایدارترین این ترکیبات اکسیدی در دمای اتاق، مربوط به Ag₂O و Ag₂O هستند [۸]. با افزایش چگالی نانوذرات نقره در سطح با افزایش زمان انباشت، مقاومت لایه‌ها تا ۳ مرتبه بزرگی کاهش می‌یابد.

۷. اندازه‌گیری مقاومت

مقاومت بر واحد طول (Ωcm) نمونه‌ها با استفاده از روش دو پروبی و قرار دادن در مدار، بدست آمد. رسانایی در نمونه ۲ به دلیل وجود رشته‌های به هم پیوسته در یک امتداد، پیچیده است. در واقع رسانایی و انتقال الکترون‌های آزاد در امتداد رشته‌ها به آسانی و برای انتقال به رشته بعدی با استفاده از پرش و تونل‌زنی الکترون‌ها امکان پذیر است. مقاومت‌ها در جدول ۱ آمده است. همان طور که از نمودار انباشت انتظار می‌رفت با افزایش زمان انباشت به دلیل افزایش چگالی نانو ذرات در سطح لایه، مقاومت لایه‌ها کاهش یافته است.

۸. نتیجه‌گیری

با طیف‌سنجی، تشدید پلاسمون در بازه ۴۶۰-۵۰۰ nm دیده

۹. مراجع

1. S Hussain, R K Roy, and A K Pal, *Materials Chemistry and Physics* **99** (2006) 375.
2. J Robertson, *Materials Science and Engineering R* **37** (2002) 129.
3. T Ghodselahi, M A Vesaghi, A Shafiekhani, A Baradaran, A Karimi, and Z Mobini, *Surface and Coating Technology* **202** (2008) 2731.
4. M F Al-Kulhaili, *J. Phys. D: App. Phys.* **40** (2007) 2847.
5. F Qi, Y X Leng, H Sun, and N Huang, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** (2009) 1136.
6. Z Zhang and C Noguez, *Plasmonics* **3** (2008) 127.
7. K Lance Kelly, E Coronado, L Zhao, and G C Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668.
8. F Hong-Liang, G Xiao-Yong, Z Zeng-Yuan, and M Jiao-Min, *J. Korean Phys. Soc.* **56** (2010) 1176.