

ساخت نانو ذرات هسته-پوسته ای مس- نیکل با رسوب همزمان بخار شیمیایی و کند و پاش پلاسمای امواج رادیویی

علی گلالی، شهرام سلیمانی و سید محمد الهی

دانشکده فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

طیبه قدس الهی، هادی زهرابی، محمد علی وساقی، محمد احمدی راد و عزیزاله شفیع خانی

پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه دانش های بنیادی تهران

آذین احمدپوریان

دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد

(دریافت مقاله : ۸۹/۳/۳ - پذیرش مقاله : ۸۹/۸/۱۱)

چکیده

هدف از این تحقیق ساخت نانو ذرات مس- نیکل با اندازه های مختلف، به منظور بررسی خواص کاتالیستی، مغناطیسی و حسگری این نانو ذرات می باشد. بنابراین نانو ذرات هسته-پوسته ای مس- نیکل در بستر لایه نازک کربنی به روش همزمان انباشت بخار شیمیایی و کند و پاش پلاسمای امواج رادیویی از هدف مس و نیکل در محیط گاز استیلن ساخته شد. ابتدا نانو ذرات مس در بستر کربنی آماده شدند. سپس لایه نیکل با ضخامت های مختلف روی آن ساخته شد. ساختار کریستالی و توپوگرافی سطح به ترتیب توسط آنالیزهای طیف پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. آنالیز XRD بر تشکیل نانو ساختار مس، اکسید مس، نیکل و اکسید نیکل دلالت دارد. اندازه نانو ذرات مس به دست آمده از روابط شرر و ویلیام سون با استفاده از نتایج XRD مقایسه شدند. نتایج تخمینی ویلیام سون با اندازه نانو ذرات در تصاویر AFM همخوانی خوبی دارد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات مس-نیکل، RF-PECVD، AFM و XRD

Fabrication of Cu-Ni core-shell nanoparticles by co-deposition of RF-PECVD and RF-Sputtering

A. Gelali, Sh. Solymani and M. Elahi

Plasma Physics Research Center, Islamic Azad University, Tehran

T. Ghodselahi, H. Zahrabi, M. A. Vesaghi, M. Ahmadi Rad and A. Shafiekhani

School of Physics, Institute for Studies in Theoretical Physics and Mathematics, Tehran

A. Ahmadpourian

Islamic Azad University of Khorramabad

Abstract

In this research we fabricated different Cu-Ni nanoparticles in order to investigate their catalytical, magnetic and sensitivity of properties. Cu-Ni core-shell nanoparticles on carbon thin films were prepared by co-deposition of RF-sputtering and RF-PECVD. Samples containing Cu nanoparticle were grown on carbon substrate in attendance acetylene and then Ni layers with different thicknesses were grown over these Cu nanoparticles. Topography and atomic structure were investigated by atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. XRD showed that Cu core nanocrystal and Ni shell nanocrystal were formed on these films. Average particle size of Cu nanoparticles that was estimated by Scherrer and William-son formula were compared. AFM image had a good agreement with William-son results.

Keywords: Cu-Ni Nanoparticles; RF-PECVD; AFM; XRD.

E-mail of corresponding author: Ali.gelali@gmail.com

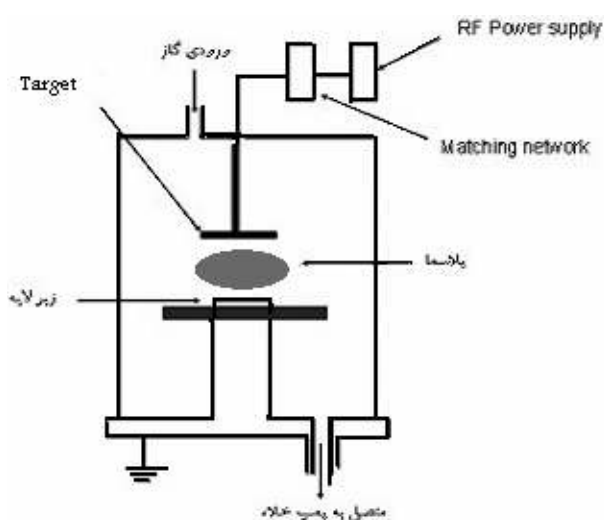
مقدمه

تحقیقات وسیعی در زمینه نانو ذرات فلزی صورت می گیرد که ناشی از پتانسیل کاربرد آن‌ها در حیطه های متعدد صنعتی و پزشکی [۱] و علاقه مندی مطالعه فیزیک آنها می باشد. به تازگی ساختارهای چند لایه ای از فلزهای مغناطیسی و غیر مغناطیسی به دلیل خواص مطلوب مکانیکی و مغناطیسی مورد توجه واقع شده اند [۲]. بسیاری از مطالعات مربوط به خواص فیزیکی لایه های نازک Ni بر روی زیر لایه های گوناگون حاکی از این است که این خواص به طبیعت زیر لایه و شرایط لایه نشانی [۳] بستگی دارد. لایه های ترکیبی مس-نیکل ساختار جالبی دارد زیرا که Ni و Cu دارای ساختار fcc بوده و ناهماهنگی شبکه ای آنها کم و تقریباً ۲/۵٪ می باشد [۴]. برای بهبود خواص مکانیکی و خواص ضد آب، لایه های فلزی با ضخامت نانومتر تهیه می شوند [۴،۵]. همچنین می توان از خاصیت مغناطیسی نانو ذرات مس-نیکل در اهداف بیولوژیکی به منظور انتقال دارو به بافت های بدن یا تشخیص اغلب توده های سرطانی، استفاده نمود [۶]. از این لایه ها می توان در ساخت قطعات و کاربرد آنها در الکترونیک و مگنتوآپتیک [۷] استفاده شود.

روش تحقیق

برای ساخت نانو ذرات هسته - پوسته ای مس- نیکل در بستر کربنی از دستگاه RF-PECVD با ترکیب دو روش کندوپاش و نشست بخار شیمیایی استفاده می شود. در این سیستم از دو پمپ روتاری و دیفیوژن جهت خلاء کردن محفظه فولاد زنگ نزن استفاده شد. محفظه شامل دو الکتروود با مساحت های مختلف می باشد. الکتروود کوچک تر (الکتروود هدف مس و نیکل) به شعاع ۷/۵ سانتی متر است که به منبع RF متصل است و الکتروود دیگر به شعاع ۱۳ سانتی متر از طریق بدنه محفظه به زمین متصل است. فرکانس منبع ۱۳/۵۶ مگا هرتز است که بصورت خازنی به الکتروودها اعمال می شود. فاصله بین الکتروودها ۵ سانتی متر می باشد. زیر لایه های شیشه و سیلیکن روی الکتروود متصل به زمین گذاشته

شد. محفظه با استفاده از پمپ های روتاری و دیفیوژن تا فشار 10^{-5} میلی بار قبل از لایه نشانی خلاء شد و سپس فشار محفظه با گاز استیلن به فشار لایه نشانی مورد نظر از ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۴۵ میلی بار رسید و توان RF را اعمال شد و عمل لایه نشانی در دمای اتاق صورت پذیرفت. لایه مس در توان ۲۰۰ وات، فشار اولیه ۰/۰۴۵ میلی بار و در زمان ۲۰ دقیقه ساخته شد. نمایی از محفظه لایه نشانی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. نمای محفظه ی لایه نشانی.

بعد از لایه نشانی مس روی زیر لایه ها با استفاده از هدف نیکلی و با اعمال توان ۲۵۰ وات و فشار اولیه ۰/۰۲۵ میلی بار در زمان های ۱۰ و ۱۰ دقیقه، نیکل بر روی لایه مس رسوب داده شد. ضخامت لایه های مس و نیکل با استفاده از روش Alpha-step بترتیب حدود ۱۲۴ nm و ۹ nm تعیین گردید. با استفاده از آنالیز XRD (مدل Philips-XPRT) و AFM (دانشگاه صنعتی شریف) به ترتیب به بررسی ساختار کریستالی و توپوگرافی سطح آنها پرداختیم.

نتایج و بحث

تصویر AFM و منحنی توپوگرافی از نمونه مس بدون نیکل در شکل ۲ نشان داده شده است. منحنی توپوگرافی توزیع اندازه نانوذرات را نشان می دهد، ماکزیمم منحنی شعاع متوسط نانوذرات و پهنای آن بیانگر واریانس اندازه شعاع

کارت های استاندارد موجود ترکیبات مس و نیکل تایید می شود.

در شکل ۳. طیف XRD مربوط به لایه نیکل پوشش داده شده بر روی لایه مس پس از یک و ده دقیقه نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود فازهای مس-نیکل و اکسید آنها در محدوده زوایای ۴۰، ۵۰ و ۷۴ درجه قابل رویت است. همچنین فاز زیر لایه سیلیکون در زاویه ۵۷ درجه دیده می شود.

تفاوت های قابل توجه در طیف های XRD از نمونه مس با پوشش نیکلی یک و ده دقیقه از قویترین پیک با مشخصه (۱۱۱) در محدوده ۴۰ تا ۴۶ درجه دیده می شود که بعد از کم کردن نویزها زیر پیک های آن در شکل ۴ آمده است.

شکل ۴- (الف) نشان می دهد که پیک طیف XRD در نمونه مس بین زاویه ۴۰ تا ۴۶ درجه، شامل پیک های مس و اکسید آن نیز می باشد. شکل ۴- (ب) پیک محدوده ۴۰ تا ۴۶ درجه از نمونه مس با پوشش نیکل یک دقیقه ای می باشد که از زیر پیک های مس- نیکل و اکسید مس تشکیل شده است. شکل ۴- (ج) پیک محدوده ۴۰ تا ۴۶ درجه نمونه مس با پوشش نیکلی ده دقیقه می باشد که از زیر پیک های مس-نیکل و اکسید آنها تشکیل شده است.

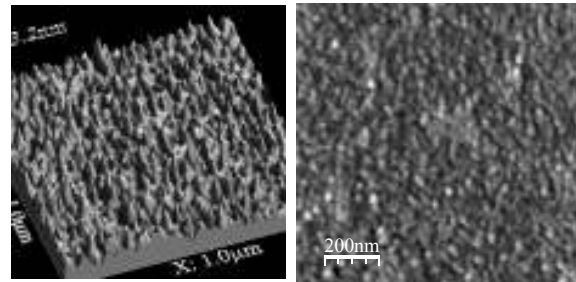
چون سطح زیر منحنی پیک های حاصل از آنالیز XRD نانو ساختارها قدری بزرگتر از بالک است، می تواند در تخمین متوسط اندازه ذرات بکار رود. برای محاسبه متوسط اندازه ذرات مس از روابط ویلیامسون- هال و شرر استفاده کرده و نتایج به دست آمده را با تصویر AFM مقایسه شد:

$$\text{رابطه (۱). ویلیامسون-هال} \quad B \cos \theta = \frac{9\lambda}{D} + 2\epsilon \sin \theta$$

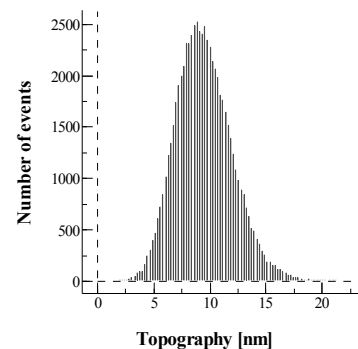
$$\text{رابطه (۲). شرر} \quad D = \frac{0.9 * \lambda}{B \cos \theta}$$

در روابط (۱) و (۲) D ، λ ، B ، θ و ϵ به ترتیب قطر متوسط دانه، طول موج پرتو X ، نیم پهنای پیک یا FWHM بر حسب رادیان، زاویه تابش و کرنش می باشد. از رابطه (۱) با رسم $B \cos \theta$ بر حسب $2\epsilon \sin \theta$ و محاسبه شیب و عرض از مبدأ می توان کرنش و اندازه دانه ها را تخمین زد. در رابطه (۱) اندازه دانه مس از سه پیک مشخص شده در طیف XRD

است. پهنای کوچک در این شکل بیانگر یکنواخت بودن توزیع ذرات به لحاظ اندازه است و از بیشینه منحنی مشخص می شود که لایه شامل نانوذرات با قطر تقریباً ۱۰ نانومتر می باشد.



(الف) (ب)



(ج)

شکل ۲. تصاویر AFM مربوط به (الف، ب) مس و (ج) توپوگرافی سطح آن.

از طیف پراش پرتو X به منظور آنالیز فازی و نیز تخمین اندازه نانو ساختارها استفاده شد. این کار از طریق پردازش و آنالیز پرتو X بازگشتی از سطح نمونه امکان پذیر است. برای یک نمونه پلی کریستالی، نمودار حاصل از پراش پرتو X شامل یک سری از پیک هایی است که با توجه به شدت و موقعیت این پیک ها می توان نمونه را آنالیز کرد. در آنالیز XRD به دلیل اینکه ضخامت لایه ها در حد نانومتر بود از روش grazing استفاده شد. در این روش نمونه ثابت و تحت تابش پرتو X با زاویه ۱ درجه قرار گرفت و آشکار ساز با چرخش اطراف نمونه پرتوهای بازگشتی در زاویه ۱۰ تا ۹۰ را ثبت می کند. با توجه به ساختار مرجع ثبت شده در نرم افزار مربوط به دستگاه ارایه دهنده طیف های XRD و

جدول ۱. اندازه نانو ذرات مس با استفاده از دو رابطه (۱) و (۲)

	2 Theta (درجه)	FWHM (رادیان)	D (nm)
رابطه (۱). ویلیامسون-هال	۴۳/۱۳	۰/۰۳۳۸۵۹	۹/۵
	۵۰/۲۲	۰/۰۲۹۱۴۶	
	۷۴/۷۰	۰/۰۱۳۲۶۴	
رابطه (۲). شرر	۴۳/۱۳	۰/۰۳۳۸۵۹	۴/۴

نتیجه گیری

لایه شامل نانو ذرات مس آماده شد. سپس لایه نیکل با ضخامت های مختلف روی آن ساخته شد. با تجزیه پیک های XRD به زیر پیک های آن، تشکیل نانو ساختار مس، اکسید مس، نیکل و اکسید نیکل در این نمونه ها نتیجه شد. اندازه نانو ذرات مس به دست آمده از نتایج XRD با استفاده از روابط شرر و ویلیامسون مقایسه شدند. روش ویلیامسون برای تخمین اندازه نانو ذرات مناسب تر می باشد.

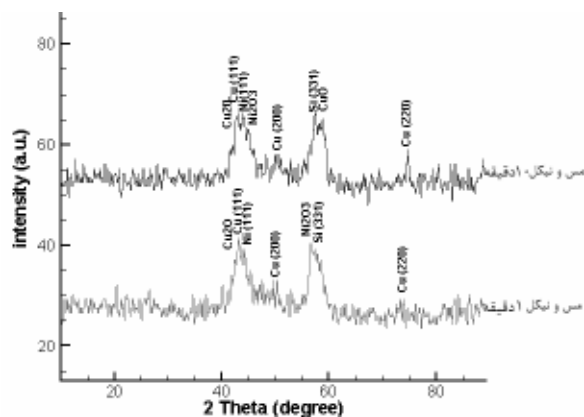
تشکر و قدردانی

از همکاری خانم واثقی نیا و خانم فردین دوست صمیمانه تشکر می کنیم.

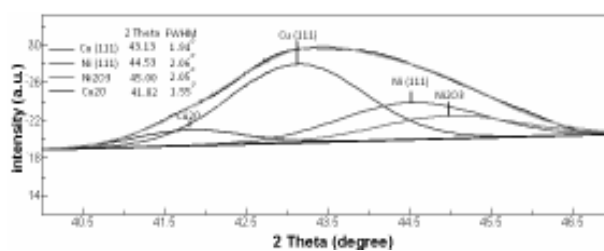
منابع

1. Y. Lei and W.K. Chim, *Highly ordered arrays of Metal/Semiconductor core-shell nanoparticles with tunable nanostructures and photoluminescence*, Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 1487-1492.
2. S. Singh, S. Basu and S.K. Ghosh, *Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM*, Applied Surface Science 255(2009)5910-5916.
3. S.M. Cherif, A. Layadi, J. Ben Youssef, C. Nacereddine and Y. Roussigne, *Study of the magnetic properties of Ni/Cu and Ni/glass thin films Physica B*, Condensed Matter 387(2007) 281-286.
4. H.C. Barshilia and K.S. Rajam, *Characterization of Cu/Ni multilayer coatings by nanoindentation and atomic force microscopy*, Surface and Coatings Technology 155(2002)195-202.

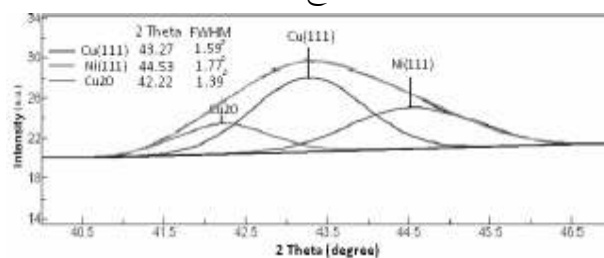
حاصل شده، در صورتی که در رابطه (۲) از پیک اول مس بدست می آید. نتایج در جدول ۱ آمده است. از مقایسه نتایج حاصل از دو رابطه فوق با تصویر AFM مشخص می شود که رابطه ویلیامسون-هال برای تخمین متوسط اندازه ذرات مناسب تر بوده است.



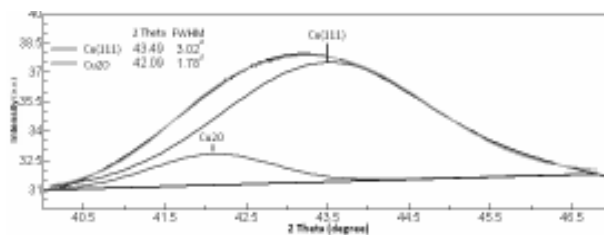
شکل ۳. طیف XRD، لایه مس با نیکل ۱۰ دقیقه ای.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۴. طیف XRD در محدوده ی ۴۰ تا ۴۶ درجه (الف) لایه مس، (ب) لایه مس با پوشش نیکل یک دقیقه ای و (ج) لایه مس با پوشش نیکل ده دقیقه ای.

5. A. Tokarz, T. Fraczek, Z. Balaga and Z. Nitkiewicz, Reviews on Advansed Materials Sciense, 15(2007)247-252.
6. M.H. Sousa and F. A. Tourinho, *New electric double-layered magnetic fluids based on copper, Nickel, and Zinc ferrite nanostructures*, The Journal of Physical Chemistry B, 105(2001)1168-1175.
7. S. Singh, S. Basu and S. K. Ghosh, *Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM*, Applied Surface Science, 255 (2009) 5910-5916.