



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.  
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۲-۱۹۵۴-۱۰-A

## رامان ارتقایافته سطحی اکسید گرافن بر پایه نانو ذرات نقره تولیدشده با پلاسما

علیرضا مظلومی و مهدی شریعت\*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج)، رفسنجان، [m.shariat@vru.ac.ir](mailto:m.shariat@vru.ac.ir)

چکیده - در این مقاله به کامپوزیت‌های اکسید گرافن (GO) پوشیده شده با نانو ذرات نقره (AgNPs) به عنوان یک عامل مؤثر بر رامان ارتقایافته سطحی (SERS) پرداخته می‌شود. این کامپوزیت‌ها به خوبی با روش جت پلاسمایی غیرتعادلی تولید می‌شوند. مشخصات این نانو مواد با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، تفرق پرتو ایکس و طیف‌نگاری رامان بررسی شد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که نانو ذرات نقره روی سطوح اکسید گرافن را پوشانده‌اند. طیف رامان اکسید گرافن دارای باندهای بسیار ضعیف D و G در  $1355\text{cm}^{-1}$  و  $1590\text{cm}^{-1}$  است. شدت این باندها به وسیله AgNPs پوشانده شده روی سطوح GO به شدت افزایش می‌یابد.

کلید واژه - پراکندگی رامان ارتقایافته سطحی، جت پلاسمای غیر تعادلی، اکسید گرافن، نانو ذرات نقره

## Surface enhanced Raman scattering of graphene oxide decorated by silver nanoparticles produced using plasma

Alireza Mazlumi and Mahdi Shariat\*

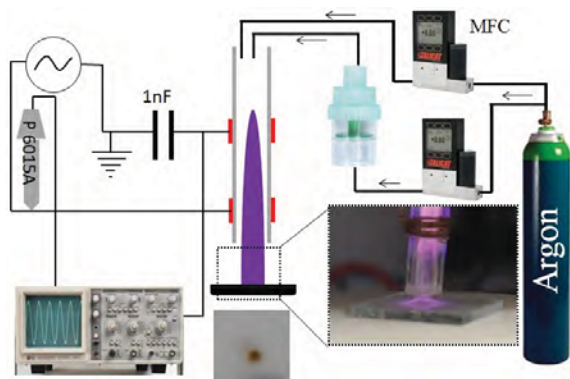
Department of Physics, Faculty of Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Iran

**Abstract-** In this paper, we synthesized graphene oxide (GO) loaded with silver nanoparticles (AgNPs) composite structure as an effective surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate via nonequilibrium plasma jet method. The hybrid materials were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The FESEM images confirm that graphene oxide surfaces were decorated by AgNPs. GO exhibits distinctive Raman scattering for its D and G band, which are at  $1355\text{cm}^{-1}$  and  $1590\text{cm}^{-1}$ , respectively, but are too weak for sensitive quantitation purpose. By deposition AgNPs on the surface of GO. Both D and G bands of GO get enhanced.

**Keywords:** surface enhanced Raman scattering, none equilibrium plasma jet, graphene oxide, silver nanoparticles.

## مواد و روش کار

شکل ۱ جت پلاسمایی غیرتعادلی برای لایه نشانی را نشان می‌دهد. در این جت با پیکربندی تخلیه سد دی‌الکتریک کار می‌کند که دارای دو الکتروود مسی که روی سطح لوله کوارتز به فاصله ۱ سانتی‌متر از یکدیگر پیچیده شده است. این لوله کوارتز با قطر داخلی ۳ میلی‌متر و قطر خارجی ۴ میلی‌متر به عنوان دی‌الکتریک در این جت پلاسمایی استفاده می‌شود. گاز پلازما به همراه گاز حامل آئروسول داخل این لوله کوارتز شارش می‌یابد. برای تولید پلازما این الکتروودها به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا، بین ۵ تا ۱۰ کیلوولت و فرکانس کاری ۲۰ کیلوهرتز متصل می‌شوند و ولتاژ اعمالی به پلازما به وسیله یک پروب ولتاژ بالا و اسیلوسکوپ اندازه‌گیری می‌شود. الکتروود دوم به فاصله ۵ میلی‌متر از انتهای لوله کوارتز قرار دارد، در این سیستم از گاز آرگون به عنوان گاز پلازما و گاز حامل آئروسول استفاده می‌شود. نرخ جریان شارش گاز پلازما ۲ و گاز حامل ۵SLPM می‌باشد. گاز حامل بعد از عبور از نبولایزر پنوماتیکی، آئروسولی از قطر اتم حلال نیترات نقره و اکسید گرافن ایجاد کرده و به گاز پلازما اضافه می‌شود و همراه با آن به لوله کوارتز جت پلاسمایی شارش می‌یابند. این گاز پس از عبور از فاصله بین دو الکتروود پلازما شده و به سطح زیر لایه تابیده می‌شود. سطح زیر لایه‌هایی شیشه‌ای قبل از لایه نشانی با استون، اتانول و آب دی‌یونیزه به‌طور کامل تمیز و عاری از هرگونه آلودگی می‌شود. برای تهیه محلول پیش ماده دو محلول نیترات نقره و اکسید گرافن تهیه شد.



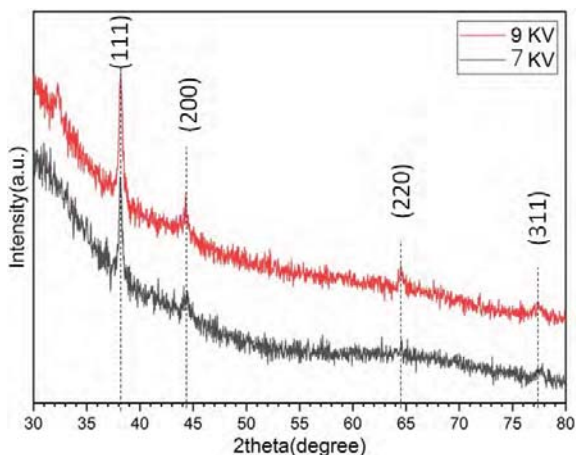
شکل ۱: شمایی از جت پلاسمایی و سطح لایه نشانی شده

## مقدمه

پدیده پراکندگی رامان ارتقا یافته سطحی (SERS) اولین بار توسط فلیزچمن در سال ۱۹۷۴ کشف شد [۱]. بعد از تقریباً چهار دهه، در زمینه‌های زیادی از جمله حسگرهای بیوشیمیایی، ایمنی غذا و ارزیابی محیطی مورد استفاده واقع شده است [۲-۳]. این پدیده منحصربه‌فرد بهره‌وری بستر مورد نظر را به شدت افزایش می‌دهد. فلزات نجیب مانند نانو مواد نقره (Ag) و طلا (Au) با ترکیب، اندازه و شکل متفاوت برای افزایش فعالیت SERS بسترهای مختلف استفاده شده است. با توسعه روزافزون فناوری نانو، SERS بسترهایی از نانو مواد مختلف از جمله مواد متخلخل، ذرات مغناطیسی و نیم‌رساناها به‌طور گسترده در حال توسعه است [۳]. اکسید گرافن (GO) و گرافن در مقایسه با دیگر مواد مزیت‌هایی زیادی مانند افزایش پایداری، سطح بزرگ برای جذب بیشتر نانو ذرات، فعالیت شیمیایی بالا و خاموشی فلورسانس مولکولی دارد [۴]. کامپوزیت نقره-اکسید گرافن (GO-Ag) بستر فعالی برای شناسایی رامان ارتقایافته سطحی ایجاد می‌کند. جت‌های پلاسمایی اتمسفری غیرتعادلی در سال‌های اخیر برای رسوب‌گذاری نانو ساختارها از محلول کلئیدی در بسترهای مختلف مورد توجه محققان قرار گرفته است. محیط پلازما به دلیل دارا بودن گونه‌های فعال همچون یون‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌ها و فوتون‌های پرانرژی شرایط لازم برای پیشبرد واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی جهت تولید نانو مواد ایجاد می‌کند [۵].

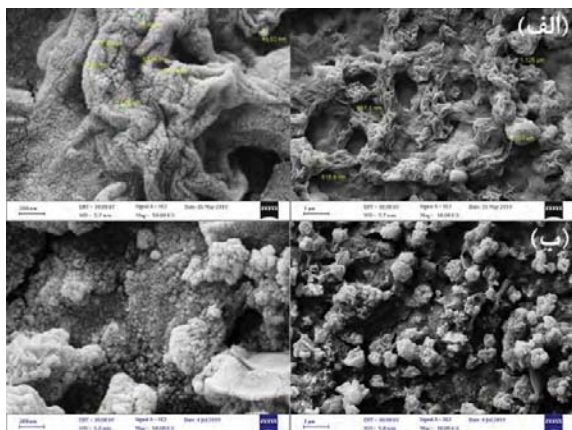
در این کار از یک جت پلاسمایی تخلیه سد دی‌الکتریک برای پلازما استفاده شده است. محلول پیش ماده نقره و اکسید گرافن به صورت آئروسول به این پلازما تزریق می‌شود که در نهایت کامپوزیت GO-Ag روی زیر لایه رسوب‌گذاری می‌کند. و SERS این ساختار مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

الکترون‌های حل شده در سطح قطره آئروسول معلق افزایش می‌یابد که این منجر به افزایش نقره احیاشده و به طبع افزایش اندازه و تراکم نانو ذرات رسوب‌گذاری شده در سطوح اکسید گرافن می‌شود.



شکل ۲: طرح XRD نمونه‌های تولید شده با پلاسما

همانطور که در تصاویر مشهود است در ۹KV تراکم نانو ذرات روی لایه‌های گرافن به حدی زیاد شده که به صورت توده‌های کروی شکلی درآمدند.



شکل ۳: تصاویر FESEM از کامپوزیت‌های نقره اکسید گرافن در (الف) ۷KV و (ب) ۹KV

در شکل ۴ طیف رامان از اکسید گرافن خالص و اکسید گرافن پوشیده شده با نانو ذرات نقره مشاهده می‌شود. طیف رامان GO دارای قله G در حدود  $1590\text{ cm}^{-1}$  مشخصه پیوند کربن-کربن و قله D در حدود  $1355\text{ cm}^{-1}$

محلول اول شامل ۰.۶ گرم اکسید گرافن در ۲۰ cc آب دی یونیزه است. محلول دوم شامل ۰.۲ گرم نیترات نقره در ۱۰ cc آب دی یونیزه است. ۳cc از هر یک از این محلول‌ها مختلف با یکدیگر مخلوط شده تا محلول نهایی پیش ماده آماده شود. طیف سنجی رامان با دستگاه مدل TakRam انجام شد.

## بحث و نتایج

از آنالیز XRD به منظور تشخیص تشکیل نانو ساختارهای خالص نقره و بررسی لایه‌های چاپ شده استفاده شد. شکل ۲ طرح XRD لایه‌های کامپوزیت نقره اکسید گرافن در ولتاژهای ۷ و ۹KV را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که ساختار نقره به خوبی تشکیل شده است قله‌ها در زاویه  $2\theta$ ،  $38.1^\circ$ ،  $44.34^\circ$  و  $77^\circ$  نشان از تشکیل ساختار مکعبی مرکز دار در نانو ذرات نقره دارد. قله تیز و با شدت بالای در زاویه  $38.1^\circ$  نشان از تشکیل کریستال‌های بسیار خالص نقره در کامپوزیت نقره اکسید گرافن دارد. همچنین این شکل نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ باعث افزایش قله منحنی XDR می‌شود. از طرفی دیگر، با استفاده از معادله دبای-شرر می‌توان اندازه AgNPs را که در حدود  $39.86\text{ nm}$  برای ۷KV و  $37.82\text{ nm}$  برای ۹KV است، محاسبه کرد. با توجه به اینکه اندازه نانو بلورک‌ها با ولتاژ کاری پلاسما تغییر چندانی ندارد می‌توان دریافت که افزایش تولید تراکم تعداد نانو ذرات باعث افزایش شدت قله‌های XRD در ولتاژ ۹KV شده است.

شکل ۳ تصاویر FESEM از نمونه‌ای تهیه شده با ولتاژهای مختلف ۷ و ۹KV را نشان می‌دهد. این تصاویر به خوبی نشان می‌دهند. نانوذرات Ag روی سطح لایه‌های GO را پوشانده است و توده‌های مچاله شده‌ای را تشکیل داده است. با افزایش ولتاژ، افزایش اندازه و تراکم تعداد نانو ذرات نقره را نشان می‌دهد. از آنجاکه انرژی الکترون‌های پلاسما با افزایش ولتاژ افزایش می‌یابد بنابراین غلظت

تعداد ذرات نقره در سطوح گرافنشدت قله‌های D و G افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌گیری

کامپوزیت اکسید گرافن پوشیده شده با نانو ذرات نقره توسط جت پلاسمایی غیرتعدالی به‌خوبی رسوب‌گذاری شد. نانو ذرات نقره با بلوره‌های خالص در ساختار مکعبی مرکزدار روی سطوح اکسید گرافن شکل‌گرفته و سطوح گرافنی را درهم‌تنیده‌اند. در مطالعه رامان این کامپوزیت‌ها، اثر رامان ارتقا یافته سطحی بر روی باند G و D توسط پلاسمون سطحی نانو ذرات نقره به‌خوبی مشاهده شد.

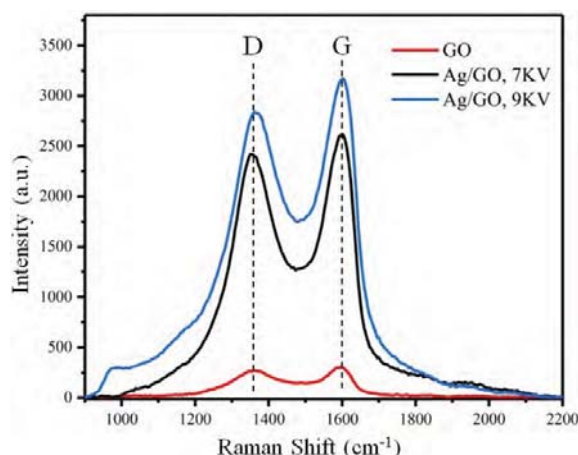
### سپاسگزاری

این کار با پشتیبانی همکاران جناب آقای دکتر مسعود کریمی‌پور و دکتر مهدی ملایی در پژوهشکده نانو دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان انجام شد.

### مرجع‌ها

- [1] Fleischmann, Martin, Patrick J. Hendra, and A. James McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode." *Chemical physics letters*, Vol.26, No. 2, pp.163-166, 1974.
- [2] Chen, Li-Miao, and You-Nian Liu. "Surface-enhanced Raman detection of melamine on silver-nanoparticle-decorated silver/carbon nanospheres: effect of metal ions." *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 3, No. 8, pp. 3091-3096, 2011.
- [3] Zhang, Xiaolei, et al. "Surface-enhanced Raman scattering activities of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles." *Analyst*, Vol. 141, No. 19, pp. 5527-5534, 2016.
- [4] Ding, Guihong, et al. "Graphene oxide-silver nanocomposite as SERS substrate for dye detection: Effects of silver loading amount and composite dosage." *Applied Surface Science*. Vol.345, pp. 310-318, 2015.
- [5] Dey, Avishek, et al. "Plasma jet printing and in situ reduction of highly acidic graphene oxide." *ACS nano*, Vol. 12, No. 6, pp. 5473-5481, 2018.

نشان‌دهنده عبوب در شبکه کربنی سطوح اکسید گرافن می‌باشد. در کامپوزیت GO-Ag شدت پراکندگی رامان برای باند D و G بسیار بیشتر از GO خالص است. شدت رامان نسبی رامان قله‌های D و G برای GO در حدود ۲۷۴ و  $30.8 \text{ counts}$  است در حالی که شدت نسبی این باندها برای GO-Ag حتی در ولتاژ ۷KV به ترتیب در حدود ۲۴۱۷ و  $2612 \text{ counts}$  است.  $EF_{D,G}$  به‌عنوان نسبت شدت D(D(I)) یا G(G(I)) اکسید گرافن پوشیده شده با نانو ذرات نقره به اکسید گرافن خالص تعریف می‌شود [۳].



شکل ۴: طیف رامان اکسید گرافن خالص و اکسید گرافن پوشیده شده با نانو ذرات نقره

برای ولتاژ کاری ۷KV، مقدار  $EF_G$  در حدود ۸.۴۸ است که می‌تواند مربوط به افزایش میدان الکتریکی به‌وسیله رزونانس پلازما (LSPR) باشد. علاوه بر این  $EF_D$  در حدود ۸.۸۴ و بیشتر از باند G است. که این نشان از آن دارد که باند D برای SERS مستعدتر است زیرا افزایش قله D هم مربوط به اثر نواقص ساختار GO و هم افزایش الکترومغناطیسی نانو ذرات نقره است در حالی که افزایش قله G تنها مربوط به افزایش الکترومغناطیسی نانو ذرات Ag است. با افزایش ولتاژ پلازما به دلیل افزایش تراکم