

بیست و دومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هشتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۶ تا ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه یزد



مطالعه پس پراکندگی رامان، مادون قرمز و جذب نوری ذرات نانوالماس

حمید مطهری ، رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرِّس، صندوق پستی ۱۷۵–۱۴۱۱۵ تهران

چکیده – در مطالعه حاضر دو دسته از ذرات نانو الماس مورد بررسی طیف سنجی پس پراکندگی رامان، طیف عبوری مادون قرمز و طیف جذب نوری قرار گرفته اند. برای اندازه گیری میزان جذب نانوذرات الماس از سوسپانسیون نانوذرات در متانول استفاده شده است. برای طیف سنجی رامان و مادون قرمز نیز از پودر نانوذرات فوق بهره برده شده است. طیف جذبی نوری نشان میدهد که میزان جذب نانوذرات الماس نمونه *NDMI* نسبت به نمونه نوع *NDM2* در غلظت یکسان، بسیار بیشتر بوده است. در عین حال هر دو نمونه طیف جذبی نوری نانوذرهای را به خوبی از خود نشان میدهند که دارای قلههای جذبی به تر تیب در ۲۵۰ نانومتر و ۲۱۳ نانومتر هستند. طیف پس پراکندگی رامان دو نمونه بسیار شبیه بوده و بیانگر وجود کربنهای گرافیتی در نمونههای نانوالماس بوده است. طیفهای پس پراکندگی رامان قله-های رامان الماسی (D) و گرافیتی (D) و بی نظم گرافیتی (D) را به همراه دیگر قلهها نشان میدهند. طیف عبوری مادون قرمز دو نمونه نیز بیانگر تشابه زیاد دو نمونه در عین حال وجود میزان بیشتر آب در نمونه های نشان میدهند. طیف عبوری مادون قرمز دو نمونه نیز بیانگر تشابه زیاد دو نمونه در عین حال وجود میزان بیشتر آب در نمونه ای الماس بوده است. طیف عبوری مادون قرمز دو نمونه نیز بیانگر تشابه زیاد دو نمونه در عین حال وجود میزان بیشتر آب در نمونه ای انوالماس بوده است. طیف عبوری مادون قرمز دو نمونه

كليد واژه-نانوالماس، طيف جذبي، طيف مادون قرمز، طيف رامان.

Raman back-scattering, FTIR transmission and optical absorption investigation of nanodiamond particles

Hamid Motahari, Rasoul Malekfar,

Department of Physics, Tarbait Modares University, P. O. Box 14115-175, Tehran, I.R. Iran

Abstract- In the present investigation two groups of nanodiamond particles have been selected for back-scattering Raman spectroscopy and FTIR spectroscopy and optical UV-Vis absorption characterization. The absorbance has been done by means of nanodiamond suspended in methanol. The nanodiamond powders have been used for back-scattering Raman and FTIR spectroscopy analysis. The absorbance of NDM1 group is so greater than the NDM2 group at the same concentration. However, all of these two groups have the nanoparticles absorbance features such as absorbance peaks around 250 nm and 213 nm, respectively. Also the back-scattering Raman spectra of these two groups of nanodiamond powders have similar features and both of them have the graphitic carbons. Back-scattering Raman spectra show the diamond peak (D), disordered graphitic band (D) and graphitic band (G) besides some other features. FTIR spectrum show the similarity between two groups but the water amount in the ND1 is greater than ND2.

Keywords: Nanodiamond, UV-Vis Absorbance spectrum, Raman Spectrum, FTIR transmission

۱– مقدمه

الماس خواص منحصر به فردی دارد و نانوالماسها بسیاری از این خواص را با خود به ارث برده و کاربردهای فراوانی نیز یافتهاند. عموما نانوالماسها بزرگتر از الماسواره ها (که حداکثر ۱/۵ نانومتر هستند و عمدتا به هیدروژن ختم می شوند) بوده و کوچکتر از خرده الماسهای ساينده مي باشند [1] . نانوالماسها خواص نوري عالي دارند و از طرفی مساحت سطحی بالایی نیز دارند. همچنین امکان کنترل خواص نوری و اپتیکی، الکترونیکی، شیمیایی و مکانیکی آنها به خوبی وجود دارد. از جمله مهمترین کاربردهای آنها میتوان به مصارف تصویربرداری زیست دارویی، برچسبهای اپتیکی، اطلاعات و ارتباطات کوانتومی، حسگرهای نانومقیاس مغناطیسی [1] ، میکروسکوپی پراکندگی رامان پاد استوكس همدوس (CARS) [2] ، نانوسيالات هادى حرارت[3] و بسیاری موارد دیگر اشاره نمود. از سوی دیگر، نانوالماسها را به روشهای گوناگونی میتوان تولید نمود [1] . متناسب با هر یک از روشهای تولید، نانوالماسها دارای مشخصات و ویژگیهای خاصی هستند. بررسی ویژگیها و خصوصیات نانوالماسها با روشهای مشخصهیابی متنوعی امکانپذیر است که از بین آنها به روشهای مبتنی بر اندرکنش نور با نانوذرات میتوان اشاره نمود. این نوع از روشها عموما غیرمخرب بوده و به سرعت قابل اندازه گیری می باشند. به عنوان نمونه طیف سنجی رامان قادر به شناسایی ساختار، ترکیب و همگنی ساختارهای کربنی از جمله الماس و گرافیت بوده و حتی تخمین اندازه نانوذرات بر اساس برخی مدل های ارائه شده توسط طيفسنجي رامان امكان پذير مي باشد [4] .

۲- روش انجام آزمایشها

ابتدا دو نوع نانوالماس استاندارد موجود در بازار بین المللی که با روش شوک انفجاری تی ان تی تولید گردیدهاند، تهیه شده است. سپس نمونهها با روش XRD مورد ارزیابی قرار گرفته اند و اندازه بلورک های این نانوذرات کوچکتر از ۱۰ نانومتر بوده است. مقدار ۲.۲ گرم از هر یک را در ۵۰ میلی لیتر از متانول مرک به حالت سوسپانسیون در آورده و به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده تا به حالت تعلیق درآیند. در شکل

۱ محلول حاوی این دو نمونه پس از خارج کردن از سامانه فراصوتی نشان داده شده است. نمونه NDM2 رنگ ظاهری روشن تری دارد و نمونه NDM1 تیره تر است.



شکل ۱: سوسپانسیون دو نوع نانوذرات الماس در متانول که با نام های NDM1 و NDM2 برچسب خورده اند.

رنگ ظاهری مشاهده شده خاکستری شکل ۱ (راست و چپ) نشاندهنده کلوخهای بودن نانوذرات الماس است که ابعادی بسیار بزرگتر از نانوذرات منفرد الماس دارند و گاهی ممکن است ابعاد این کلوخه ها به حدود چند صد نانومتر برسد [1] .

۳– بحث و تحليل

الف) طيف جذب نورى(UV-Vis):



شکل ۲: طیف های جذبی سوسپانسیون نانوذرات الماس در متانول نمونه های NDM1 و NDM2 به رنگ های قرمز و آبی دیده می شوند.

برای اندازه گیری میزان جذب نوری (UV-Vis) این دو محلول در بازه ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر، مقدار ۲۰۰ میکرولیتر از هر محلول به طور مجزا با مقدار ۱/۵ میلی لیتر متانول مرک رقیق گردیده و پس از ۴ دقیقه اولتراسونیک مجدد، از آنها طیف جذبی گرفته می شود. نتایج طیفهای جذبی آنها به ترتیب در شکل ۲ به رنگ های قرمز و آبی آمده است. در این شکل می توان مقایسه

میزان جذب و محل قله جذب آنها را مشاهده نمود.

ب) طیف پس پراکندگی رامان:

برای بررسی دیگر مشخصات نمونههای نانوالماس، یکی از بهترین ابزارهای غیرمخرب و بسیار حساس و مناسب طیفسنجی رامان است [6-5]. برای سنجش طیف رامان نمونهها از پودر نمونههای نانوالماس استفاده شد که نتایج این طیف سنجی در دو شکل ۳ و ۴ آمده است.



شکل ۳: طیف پس پراکندگی رامان نانوذرات الماس نمونه ND1 در محدوده طیفی ^{۱-}۴۰۰۰ محدوده طیفی ^{۱-}



شکل ۴: طیف پس پراکندگی رامان نانوذرات الماس نمونه ND2 در محدوده طیفی ^{۱-}۴۰۰۰ دn که به رنگ سبز دیده می شود.

طیف رامان در شکل ۳ مربوط به نانو الماس نمونه ND1 به صورت برازش داده شده با چارچوب گاوسی نشان داده شده است. این طیف در بازه کلی حدود ⁻⁻۴۰۰۰ cm ۱۰۰۰، با چارچوب گاوسین تیره رنگ نازک نشان داده شدهاند و مشخصات آنها در جدول ۱ گزارش شده است. بر هم نهی تمام این چارچوبهای طیفی منجر به یک چارچوب نهایی سبز تیره و ضخیم شده است که تطبیق خوبی با طیف رامان آبی رنگ اولیه دارد. طیف رامان

نانوالماس ND1 دو نوار گرافیتی G در حدود $^{-1}$ ۱۵۶۷ cm و thom cm در حدود $^{-1}$ الماسی D در حدود $^{-1}$ ۱۳۲۴ cm در خونه $^{-1}$ ۲۵۰¹ را نشان میدهد. در نمونه ND2 نیز قله الماسی D در حدود $^{-1}$ ۱۳۲۱ cm نیز قله الماسی و مشخصات آنها در جدول ۲ گزارش شده است.

محل قله	1826	1888	2224	****	۳۵۴۴
(cm ⁻¹)	D الماسی	Gگرافیتی			
FWHM (cm ⁻¹)	200	148	980	584	۳۲۲
شدت	1+18	1849	321	5499	۳۸۳۳
(نسبی)					

لازم به ذکر است که این نانوذرات الماس عمدتا در محیط انفجاری TNT (تری نیتروتولوئن) تولید می گردند. بنابراین حضور قلههای و گروههای عاملی OH و NH در محدوده ۳۲۵۰ و T۵۵۰cm⁻¹ مشهود است. حضور نوار G به معنای وجود کربنهای با پیوندهای SP² هیبریدی گرافیتی در نمونه است [7].

جدول ۲: مشخصات قله های گاوسین برازش داده شده به نمونه ND2

محل قله	١٣٢١	1071	TTAV	****	
	D الماسی	Gگرافیتی			8068
FWHM (cm-1)	۱۵۱	167	٩٨۵	843	368
شدت	848	۷۲۳	1.40	۳۰۰۸	1880
(نسبی)					

قله D الماسي نيز عموما در حوالي ¹⁻1۳۳۲ ديده مي-شود که در نمونههای نانوالماس این قله به سمت پایین جابهجا و دچار پهنشدگی میگردد که در نمونه های ND1 و ND2 به ترتیب در ۱۳۲۴ و^{۲-}cm ۱۳۲۱ جابهجا شدهاند و دیده می شوند. قله الماس در طيف رامان نانو الماس دارای شدت بسيار كم و پهنشدگی زیاد بوده و تحلیل طیف نانوالماسهای مختلف، محل مناقشات زیادی نیز می باشند که مجال بحث آن فعلا ﻧﻤﻰﺑﺎﺷﺪ (از جمله مراجعه كنيد به [4, 1, 8, 9]). به هر حال قله D الماسی وG و D گرافیتی در طیف رامان نانوالماسها بستگی به نسبت بین کربنهای الماسی SP³ به کربنهای گرافیتی و بیشکل و غیرالماسی SP²، نوع ساختار، نوع بلورينگي، اندازه نانوذرات الماس، نقوص موجود در شبکه، گروههای عاملی سطحی، ناخالصیها، طول موج ليزر رامان و سطح مقطع پراکندگی آن و بسیاری موارد دیگر خواهد داشت. اثرات محدودیت فونونی

(PCM) نیز موجب افزایش پهنای قلههای نانوالماسها و جابهجایی محل قلهها می گردد که در نانوالماسهای با ابعاد کمتر از ۱۰ نانومتر کاملا مشهود هستند [7, 4, 7]

ج) طيف عبوري مادون قرمز:

همچنین روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نیز با ترکیب نانوذرات الماس در KBr و تهیه قرص از آن به صورت عبوری به کار رفته است که نتایج آن نیز در شکلهای ۵ و ۶ آمده است.



شكل ۵: طيف FTIR نمونه ND1



شكل 6: طيف FTIR نمونه ND2

همانطور که از طیف عبوری مادون قرمز دو نمونه ND1 و ND2 دیده می شود، این دو نمونه به یکدیگر شبیه بوده اند. هر دو نمونه جذب پیوندهای کربن کربن (C-C) به صورت نوار پهن و گسترده از حدود^۱-۲۵ ۲۵۰ تا ۱۳۰۰را به خوبی نشان دادهاند و در نواحی ^{۱-}۲۹ ۲۵۰ تا ۱۳۰۰را متعلق به جذب پیوندهای کربن دوگانه (C=C) و خمشی no-H O, ابه خوبی نشان میدهند. در موارد نسبتا جزیی از جمله در حدود ^{۱-}۲۸۵ و ۲۹۵۰ که نمونه الا ND1 جذب بالایی نشان داده و این محلها مربوط به جذب جذب بالایی نشان داده و این محلها مربوط به جذب مدهای کششی H-C می باشند. همچنین نمونه اول جذب نواحی¹⁻ ۳۲۰۰ cm تا ۲۶۰۰ مربوط به H-O را به خوبی نشان داده است. اگر چه پیوندهای H-N موجب جذب در

نواحی حدود^{۱-} ۳۱۰۰ تا ۳۵۰۰ شدهاند. وجود پیوندهای کربنی سه گانه C=C و گروه های نیتریل C=N نیز در حوالی ^۱-۲۰۰۰ تا ۲۳۰۰ نیز باعث وجود جذب در این نواحی میباشند.

۴- نتایج و جمع بندی

میزان جذب نمونه نانوذرات الماس NDMI، به مراتب بیشتر از نمونه NDM2 میباشد. همچنین هر دو نمونه دارای قلههای جذبی قوی به ترتیب در nm ۲۵۰ و ۲۱۳ هستند. به عبارت دیگر درNDM2 جذب کمتر بوده و قله جذب نیز به سمت طول موجهای کوچکتر جابه جا شده است. در مورد شناسایی و ارزیابی نانوالماسها به محک طیفسنجی رامان، طیفهای رامان فوق بیانگر و وجود کربنهای غیرالماسی بر سطح نانوذرات الماس است. تحلیل طیف رامان آنها به سادگی و سرراستی نمونههای کربنی تودهای نیستند. مواردی چون پهن شدگی قلهها، افزایش FWHM قلهها و کاهش شدت قلهها نسبت به حالت تودهای نیز از نشانههای نانوذرات الماس است. علت بارز شدن قله گرافیتی G در نمونههای نانوالماس وجود کربنهای گرافیتی بر سطح خارجی نانوذرات الماس است.

مراجع

- V. N. Mochalin, O. Shenderova, "The properties and applications of nanodiamonds ", Nature Nanotech, V.7, pp. 11-23, 2012.
- [2] I. Pope, L. Payne, et al., "Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy of single nanodiamonds ",Nature Nanotech, V.9, 2014.
- [3] J. J. Taha-Tijerinat, "Nanodiamond-Based Thermal Fluids", Appl. Mater. Interfaces, V.7, N.6, 2014.
- [4] S. Osswald, V. N. Mochalin," Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond", PHYSICAL REVIEW B, V.80, 2009.
- [5] J. Filik, "Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like material", SPECTROSCOPYEUROPE, V.17, N.5, 2005.
- [6] F. Klauser, D. Steinmu," Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD", Chem. Vap. Deposition, V.16, 2010.
- [7] S. Z. D. Jian Chen, "Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient", APPLIED PHYSICS LETTERS V.74, N.24, 1999.
- [8] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, "The mystery of the 1140 cm_1 Raman line in nanocrystalline diamond films ", Carbon V.42, 2004.
- [9] J. Filik, J. N. Harvey" Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach ", PHYSICAL REVIEW B, V.74, 2006.