

## مطالعه نانو صفحات گرافن توسط طیف نگاری رامن و اندازه گیری مقاومت ویژه آن

ندا قاسمی و محمود ذوالفقاری

گروه فیزیک، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پست الکترونیکی: mzolofaghari@phys.usb.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۶/۲۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۱۰/۰۱)

### چکیده

گرافن یک گزینه مناسب برای استفاده در الکترونیک با سرعت بالا در آینده است. یک لایه نازک از کربن خالص، که در آن هر اتم برای واکنش شیمیایی از دو طرف (به علت ساختار ۲D) در دسترس است. این تنها شکل کربن (یا ماده جامد) با این ویژگی مشخص است. اکسید گرافن (GO) از طریق اکسیداسیون گرافیت به روش هومر، که در آن مدت زمان اکسایش طولانی با یک روش بسیار مؤثر برای خالص سازی محصولات واکنش، ترکیب شده است، سنتز شد. برای احیای GO، پس از اضافه کردن اسید اسکوربیک، نمونه بازپخت حرارتی شد. برای بررسی ساختار GO و G، از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری و همچنین طیف رامن نمونه‌ها استفاده شد. جهت محاسبه مقاومت ویژه گرافن، ضخامت گرافن به طریق اپتیکی به دست آمد. نتایج رامن نشان می‌دهد که پس از احیای اکسید گرافن به گرافن مد D (اغتشاش) به سمت عدد موج بالاتر جابه‌جا شده، در حالی که مد G به سمت عدد موج پایین‌تر به همراه افزایش شدت جابه‌جا می‌شود.

واژه‌های کلیدی: گرافن، اکسید گرافن، روش اکسایش هامر، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف نگاری رامن، واپیچش

### ۱. مقدمه

نانومتر است. ورقه گرافن دوبعدی شبه فلز<sup>۱</sup> است، در حالی که گرافن با عرض محدود بسته به شکل لبه گرافن، نیمه هادی یا نیم فلز<sup>۲</sup> است [۱ و ۲]. به دلیل اندرکنش ضعیف بین لایه‌ها، گرافیت بسیار ناهمسانگرد و بنابراین، جفت شدگی فونون-الکترون در راستای عمود بر لایه‌ها ضعیف است. این مشخصه نوری دلالت بر اهمیت رفتار اندرکنش درون لایه‌ای (ورقه‌های لانه زنبوری کربن، گرافن) دارد و بنابراین، تعیین کننده بیشتر

گرافن یک ورقه دوبعدی از اتم‌های کربن است. هر اتم کربن در یک لایه به سه اتم دیگر کربن در همان لایه توسط اربیتال‌های هیبریدی  $sp^2$  متصل می‌شود، و تشکیل ساختار شبکه لانه زنبوری شش ضلعی با پیوند قوی می‌دهند. زاویه بین اتم‌های کربن  $120^\circ$  و طول پیوند کربن-کربن در حدود  $0.142$  نانومتر است. گرافیت از پیچیده شدن این ورق‌های تک لایه بر روی هم به وجود می‌آید. فاصله بین صفحه‌های کربن  $0.335$

۱. Semimetal

۲. Halfmetal

خواص فیزیکی گرافیت است.

الکترون‌ها در گرافن در حالت الکترونیکی خاصی به نام مخروط دیراک قرار می‌گیرند که در آن، رفتار ذرات نسبیتی هستند یعنی بدون جرم ساکن بوده و دارای سرعتی در حدود  $10^6$  m/s هستند که بسیار سریع‌تر از سرعت الکترون در یک هادی معمولی است. این ویژگی باعث رسانش هدایت الکتریکی بسیار بالایی می‌شود. به علاوه در بیشتر رساناها الکترون‌ها توسط مکانیک کوانتومی غیرنسبیتی توصیف می‌شود، ولی در گرافن نیاز است که الکترون‌ها را به صورت ذرات نسبیتی بنام فرمیون‌های بدون جرم دیراک توصیف کرد. هدایت الکتریکی گرافن از یک مقدار معین کمتر نمی‌شود حتی اگر الکترون متحرکی وجود نداشته باشد. این کاملاً در تضاد با بصیرت است چون هدایت الکتریکی در دیگر سامانه‌ها با نبود حامل‌های بار متوقف می‌شود [۳]. گرافن به علت خواص فوق‌العاده‌اش در هدایت الکتریکی، گرمایی، نوری و خواص مکانیکی‌اش جانشینی مناسب برای سیلیکن در نسل جدید اسباب الکترونیکی و نوری است [۴].

برای افزایش کارایی سلول‌های آلی خورشیدی از اکسید گرافن استفاده شده است [۵-۷]. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی به طور عمده توسط شیمی سطح پودر اکسید گرافن تعیین می‌شود و نه فقط از نسبت O/C. کنترل شیمی سطح پودرهای اکسید گرافن اجازه می‌دهد تا آنها را به عنوان افزودنی در سلول‌های خورشیدی کپه‌ای نامتجانس آلی برای افزایش بهره‌وری تبدیل نوری استفاده کرد [۷].

با استفاده از مدل هابارد اثرات مغناطیسی مواد کربنی  $sp^2$  که نقش مهمی در ویژگی‌های گرافن دارد [۸] و همچنین احتمال وجود ابررسانایی متقارن نوع s در گرافن مورد بررسی قرار گرفته است [۹].

گرافن در حال حاضر از کمبود تکنولوژی رنج می‌برد. گرافن یک نیمه هادی با شکاف انرژی صفر است، یعنی باند های ظرفیت و رسانش در انرژی فرمی بر هم منطبق می‌شوند. به واسطه این شرایط انرژی، هیچ حالت الکترونیکی برای تحریک و ایجاد حامل‌های اپتیکی با طول عمر کافی [۱۰ و ۱۱]

به منظور استفاده در تولید دستگاه‌های اپتو الکترونیک وجود ندارد. گزارش‌هایی که بیانگر پاسخگویی نوری<sup>۱</sup> و قابلیت پاسخگویی<sup>۲</sup> بالای گرافن است وجود دارد، اما به علت عدم شکاف انرژی، جریان تاریک نیز بالا است [۱۲-۱۴]. این نقص گرافن شوقی جهت بررسی مواد جدید دوبعدی و لایه‌ای برای بررسی و کاربرد آنها در ابعاد اتمی شده است [۱۵].

یکی از روش‌های تولید گرافن روش میکرومکانیکی است که به روش نوار اسکاچ نیز معروف است. در این روش یک تکه گرافیت را بین دو قسمت از نوار چسب قرار داده و با باز و بسته کردن نوار به طور متوالی، گرافیت را به لایه‌های مجزا تبدیل کرده و سپس نوار به زیر لایه منتقل می‌شود [۱۶]. با این کار گرافیت از نوار کنده می‌شود و به زیر لایه ضمیمه می‌شود [۱۷]. سپس زیر لایه در یک محلول (برای مثال استون) فرو برده می‌شود. این کار باعث می‌شود ورقه‌های گرافن به زیر لایه سیلیکونی محدود شود. قبل از تهیه گرافن به روش فوق، ابتدا زیر لایه‌های سیلیکونی را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده و با فیلم ۹۰ نانومتری دی‌اکسید سیلیکون ( $SiO_2$ ) پوشش داده و سپس به مدت ۵ دقیقه توسط پلاسما  $O_2 / N_2$  تمیز می‌شوند.

گرافن با کیفیت بالا با ساختار مولکولی شناخته شده معمولاً به روش شیمیایی و حرارتی گرافیت تولید می‌شود، که رایج‌ترین روش آنها روش هومر یا استادان مایر است. در این روش ابتدا گرافیت اکسید می‌شود و به وسیله روش لایه‌برداری شیمیایی به اکسید گرافن تبدیل می‌شود [۱۸]. سپس به وسیله دستگاه سانتریفیوژ خالص‌سازی و شسته می‌شود. صفحات گرافن پس از فرایندهای احیای اکسید گرافن، که به منظور کم کردن گروه‌های اکسیژن از ساختار اکسید گرافن است، به دست می‌آیند [۱۹]. عمل احیا: (الف) برای زدودن گروه‌های عاملی متصل شده به صفحه کربن و (ب) بهبود نواقص ساختاری در صفحه کربن که شدیداً رسانایی الکتریکی گرافن را کاهش می‌دهد انجام می‌شود.

گروه نقطه گرافن تک لایه  $D_{2h}$  است. یاخته واحد گرافن

۱. photoresponse

۲. responsivity

اندازه‌گیری حال از سیستم DIDACTIC GMBH 58684 B1 لیولید ساخت آلمان، برای طیف نگاری رامان از سیستم Almaga Thermo Nicolet Dispersive Raman Spectrometer و برای تهیه تصاویر AFM از SPM مدل DME 95-50-E استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده در آزمایش؛ پودر گرافیت (۹۹/۵٪)، اندازه ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرومتر، پرمنگنات پتاسیم (۹۹٪)، اسید سولفوریک (۹۷٪)، اسید آسکوربیک، نیترات سدیم (۹۹٪)، آب یون‌زدوده آب اکسیژنه (۳۵٪) از مرک آلمان خریداری شد. آنها از درجه تحلیلی دریافت شده بوده و به همان صورت که دریافت شد به مصرف رسید.

### ۳. فرایند تهیه اکسید گرافن

از روش اکسیداسیون هومر برای ساختن گرافن از اکسید گرافیت استفاده شد. به طور خلاصه، ۲ گرم پودر گرافیت با خلوص بالا را به ۱/۵ گرم نیترات سدیم (خلوص ۹۹٪) در یک بشر اضافه شد. سپس به مخلوط واقع در حمام یخ که بر روی یک همزن مغناطیسی در حال هم زدن قرار دارد، ۱۲۴/۳ گرم اسید سولفوریک (۶۷/۵ میلی‌لیتر) با خلوص ۹۸ درصد اضافه شد. در این مرحله مخلوطی از گرافیت، اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ به دست می‌آید. سپس ۱۵ گرم پرمنگنات پتاسیم با خلوص ۹۹ درصد به تدریج به مخلوط اضافه شد و مخلوط به آرامی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همراه با هم‌زدن ملایم نگهداری شد تا مایعی با چسبندگی بسیار بالا حاصل شود. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ تا ۳ روز در دمای اتاق قرار می‌گیرد. قرار دادن مخلوط در دمای اتاق نه تنها منجر به گسترش اکسیداسیون گرافیت شده، بلکه منجر به لایه برداری اکسید گرافیت به ورقه‌های نازک اکسید گرافن نیز می‌شود. به مایع به دست آمده اسید سولفوریک اضافه شده و مخلوط به دست آمده به مدت یک ساعت هم زده سپس آب اکسیژنه ۳۵٪ به محلول اضافه و مخلوط به مدت ۴۰ دقیقه هم زده می‌شود.

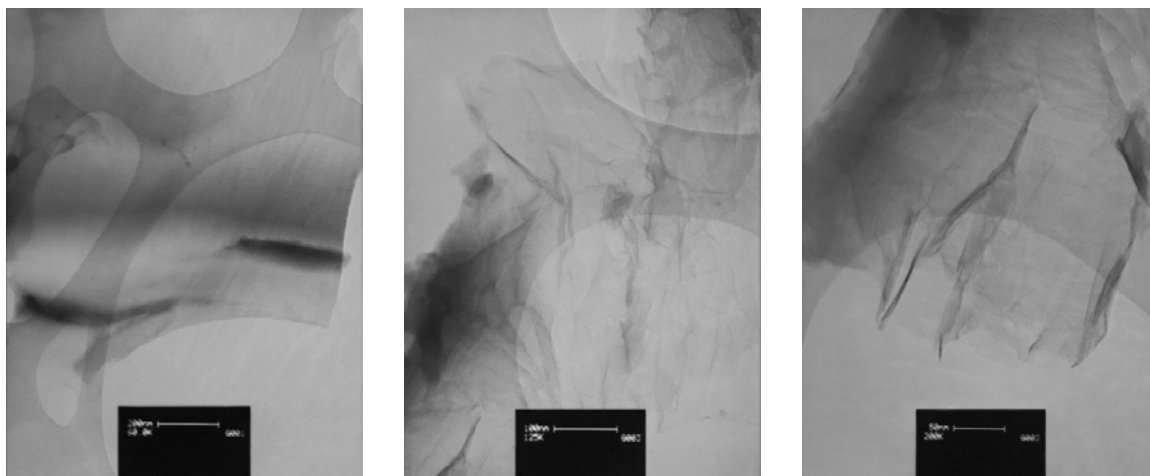
تنها دارای دو اتم کربن معادل است که به شش مد نرمال در مرکز منطقه بریلوین منجر می‌شود. نمادهای تعدیل ناپذیر در مرکز منطقه گرافن تک لایه عبارت است از  $\Gamma = A_{2u} + E_{1u} + B_{2g} + E_{2g}$  نشان دهنده حرکت اتم‌های کربن عمود بر لایه گرافن و  $E_{1u}$  حرکت انتقالی در صفحه گرافن است.  $B_{2g}$  مد غیرفعال رامان است که حرکت عمود بر صفحه گرافن را نشان می‌دهد.  $E_{2g}$  یک مد فعال نوری واگن دوگانه رامان و توصیف کننده حرکت اتم‌های کربن در صفحه گرافن ( $E_{2g} (1) \sim 42 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $E_{2g} (2) \sim 1582 \text{ cm}^{-1}$  است، که نوار G نیز نامیده می‌شود. در طیف مرتبه اول رامان فقط مشاهده مد در موضع  $1582 \text{ cm}^{-1}$  می‌توان انتظار داشت [۲۰ و ۲۱].

از آنجایی که فونون‌های مرزی منطقه قاعده انتخاب اساسی رامان را ارضا نمی‌کنند، آنها در طیف‌های مرتبه اول رامان گرافیت بدون نقص دیده نمی‌شوند [۲۲]. چنین فونون‌هایی منجر به قله‌ایی در  $1350 \text{ cm}^{-1}$  برای گرافیت نقص دار می‌شوند که "قله D" نامیده می‌شود [۲۳].

پراکندگی رامان یک روش قدرتمند و غیرمخرب برای مطالعه تغییرات ساختاری در مقیاس بالک و نانو است [۲۴-۲۷]. دستگاه طیف نگار رامان مورد بررسی این مطالعه؛ شامل یک لیزر Nd: YLF با طول موج ۵۳۲ نانومتر و با تفکیک‌پذیری  $4 \text{ cm}^{-1}$  است که به منظور تحریک مدهای ارتعاشی نمونه، توان لیزر ۱۰۰ mW است، اما ما برای خراب نشدن نمونه و سالم نگه داشتن آن، توان لیزر را به مقداری کم کاهش دادیم. طیف رامان در محدوده  $3200 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1000 \text{ cm}^{-1}$  اندازه‌گیری شد. طیف‌های رامان نمونه‌ها تشکیل اکسید گرافن و گرافن را تأیید کرد سپس مقاومت الکتریکی گرافن با استفاده از اثر هال اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده با نتایج قبلی سازگار است.

### ۲. آزمایش

برای مشخصه‌یابی نتایج به دست آمده نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل CM۱۲۰ (شرکت سازنده فیلیپس) برای



شکل ۱. تصویر TEM نانوصفحات گرافن با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

حاصل را سپس در بوتۀ چینی ریخته و تحت دمای  $200^{\circ}\text{C}$  و در حضور جریان گاز آرگون به مدت ۱۲ ساعت در کوره حرارت داده شد. پس از ۱۲ ساعت لایه‌ای سیاه رنگ که به بدنه ظرف چسبیده (که این ماده همان اکسید گرافن احیا شده یا گرافن است) به دست می‌آید [۲۸]. ابعاد پوسته‌های حاصل شده در حدود ۳ تا ۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

#### ۶. نتایج

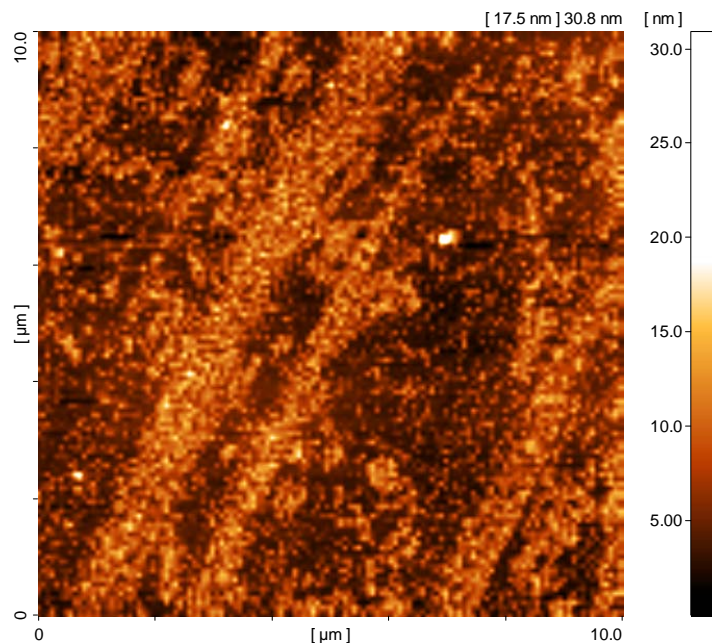
تصاویر TEM از نانوساختارهای گرافن تهیه شده به روش لایه برداری شیمیایی در شکل ۱ نشان داده شده است. تصاویر TEM نشان می‌دهد که شدت الکترون‌ها توسط پلاکت‌های گرافن با ریخت‌شناسی ورقه‌ای مانند و با ضخامت و شفافیت‌های مختلف از منطقه‌های مورد مطالعه با مساحت‌هایی در حدود  $1000 \times 500 \text{ nm}$  کاهش یافته است. در این تصاویر، صفحه‌های گرافن به وضوح نشان داده شده است. مناطق تیره نشان دهنده منطقه با چگالی بالا از صفحه‌ها است. در حالی که مناطق روشن‌تر نشان دهنده تعداد لایه‌های کمتر و / یا کاهش اکسید گرافن ناشی از انباشته شدن پوسته نانوساختار است. سطح قابل توجهی دارای شفافیت بیشتر است که نشان دهنده تعداد لایه‌های کمتر گرافن (با ضخامت  $\sim 7$  لایه) که به واسطه احیای بهتر نمونه اکسید گرافن است. در این تصاویر، کمی نقص در سطح گرافن دیده می‌شود. علاوه بر این در بعضی از نقاط

#### ۴. عملیات خالص‌سازی

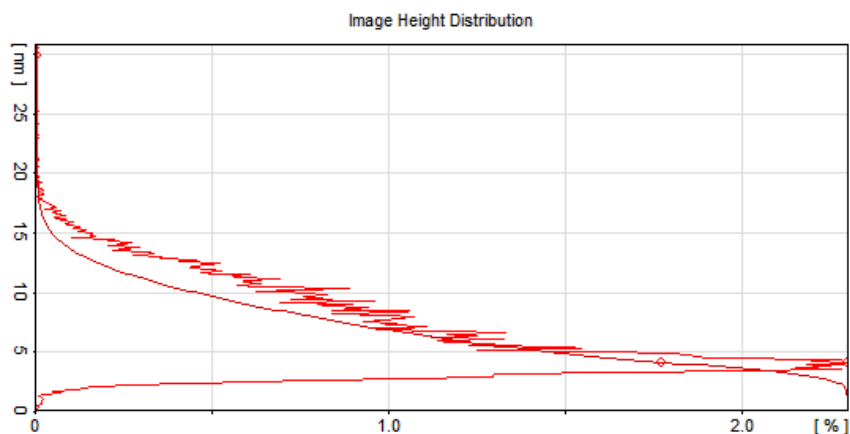
برای خالص‌سازی، مایع به دست آمده را سانتریفیوژ کرده و پس از جدا کردن مایع رویی، اسید سولفوریک ۳٪ وزنی و آب اکسیژنه ۰.۵٪ وزنی به محلول اضافه کرده و لوله‌های سانتریفیوژ خوب تکان داده می‌شوند تا دوباره ذرات پراکنده شوند. عملیات سانتریفیوژ کردن ۱۵ بار تکرار می‌شوند. این عمل سه بار دیگر نیز تکرار می‌شود؛ اما این بار از آب به منظور شستشواستفاده می‌شود. مخلوط چندین بار دیگر با آب اکسیژنه و سپس با آب، به منظور خلوص بیشتر شستشو شد. مخلوط حاصل یک روز در دمای اتاق نگه داشته شد تا ذرات غیر محلول آن ته‌نشین شوند. ذرات غیر محلول و ته‌نشین شده دور ریخته و مخلوط باقی مانده به همان روش قبل، ۲۰ بار با آب سانتریفیوژ می‌شود. در این صورت خیلی از لایه‌ها تمایل به جدا شدن پیدا می‌کنند. در نتیجه تک لایه‌های اکسید گرافن در محلول شکل می‌گیرند [۲۸]. پس از این مرحله و به دست آوردن اکسید گرافن، آن را با عملیات احیا، به گرافن تبدیل می‌کنیم.

#### ۵. احیای اکسید گرافن به گرافن

در این مطالعه به منظور احیای اکسید گرافن، از روش احیای دو مرحله‌ای استفاده شد. برای این منظور ابتدا اسید اسکروبیک را در آب حل کرده و به محلول حاصل اکسید گرافن اضافه شد. این عمل باعث تغییر رنگ محلول به رنگ سیاه می‌شود. محلول



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مکان نگاری AFM گرافن.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی توزیع ارتفاع نواحی مختلف نمونه تولید شده (شکل ۲ را ببینید). محدوده ارتفاع بین ۰ تا ۳۰٫۷ نانومتر تغییر می‌کند.

گرفته شده است. تصویر ستون‌هایی از ذرات را نشان می‌دهد که در راستای خاصی موازی هم قرار گرفته‌اند. شکل ۳ منحنی توزیع ارتفاع در نواحی مختلف شکل ۲ را نشان می‌دهد. محدوده ارتفاع بین صفر تا ۳۰٫۷ نانومتر تغییر می‌کند. اما نواحی با ارتفاع‌های زیاد درصد ناچیزی از سطح را شامل می‌شود. به عنوان مثال: بیشترین ارتفاع در حدود ۲۹٫۹ نانومتر است که تنها ۰٫۰۰۶ درصد را شامل می‌شود. کمترین ارتفاع در حدود ۴٫۰۷

هم‌پوشانی صفحه‌ها وجود دارد.

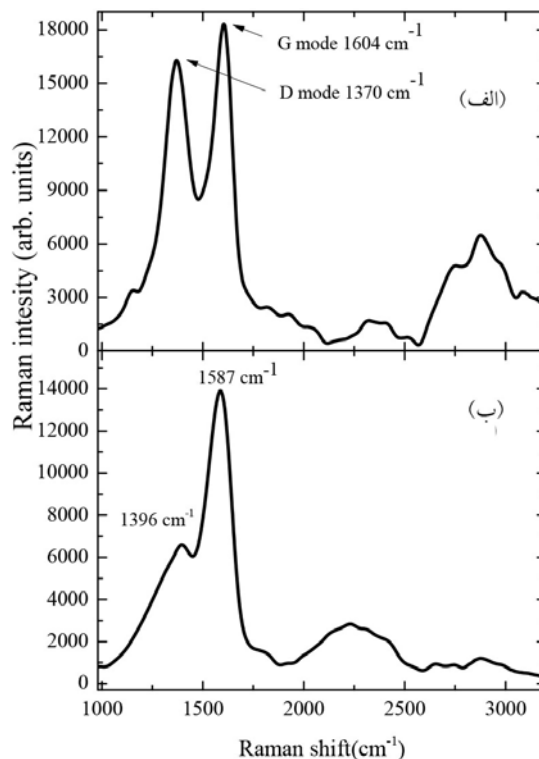
برای شناسایی گرافن تک، دو لایه و چند لایه، از میکروسکوپ نیروی اتمی همراه با طیف‌سنجی رامن استفاده شد. شکل ۲ یک تصویر AFM از تراشه گرافن را نشان می‌دهد. میانگین ارتفاع لایه گرافن از تجزیه و تحلیل اسکن خط AFM به دست می‌آید. ابعاد تصویر AFM نشان داده شده در شکل ۱۰×۱۰ میکرون است که در مد AC با نیروی ثابت (۰٫۱۰ nN)

گرافن (G) و اعوجاج شبکه (D) است. آنها ویژگی‌های اکسید گرافن هستند. بنابراین، گرافیت اکسید شده قابل گسترش همان ماده GO (اکسید گرافن) است.

مد D برای اولین بار توسط تونیس ترا [۲۳] و برای حالت ناشی از اختلال نامگذاری و گزارش شد. در طیف مرتبه دوم گرافیت دو مد اصلی وجود دارد. یکی از متوسط تا قوی در  $2700 \text{ cm}^{-1}$  است که به طور تاریخی به صورت  $D^*$  یا حالت  $D$  نشان داده شده است [۲۷] (بسامد نزدیک به دو برابر بسامد حالت D است) و یا مد  $G'$  (چون دومین قله برجسته در گرافیت است). دومی؛ مدی معتدل در  $3248 \text{ cm}^{-1}$  است (به عنوان حالت  $G^*$  تعریف شده است). همچنان که تعداد لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند ساختار  $D^*$  بیشتر و بیشتر پیچیده می‌شود و مرکز ویژگی به سمت بسامدهای بالاتر حرکت می‌کند [۳۰-۳۲]. موقعیت و ساختار نوار D نشان دهنده تعداد لایه‌های گرافن در نمونه است. قله  $G^*$  وابسته به خم شدگی بسیار زیاد شاخه‌های نوری طولی گرافیت است، همانند شاخه LO حداکثر آن دور از نقطه  $\Gamma$  نیست، بلکه در داخل منطقه بریلوین، در تضاد با بسیاری از مواد دیگر است.

همان طور که در شکل ۴. ب مشاهده می‌شود مد G در طیف گرافن نسبت به اکسید گرافن، یک جابه‌جایی به سمت عدد موج‌های کمتر دارد، که با نتایج به دست آمده قبلی هماهنگی دارد. در طیف رامن گرافن با افزایش تعداد لایه‌ها، موقعیت مد G به سمت عدد موج‌های کمتر جابه‌جا می‌شود (انتقال به قرمز) [۳۳]. عدم وجود مد D (هماهنگ دوم D) در محدوده  $2700 \text{ cm}^{-1}$  پس از اکسیداسیون همان طور که در بالا ذکر شد نشان دهنده این است که تمام لایه‌های گرافیت اکسید شده‌اند [۲۹].

مد 2D که  $G'$  نیز نامیده می‌شود یک فرایند دو فونونی است که به طور غیرعادی وابسته به بسامد باریکه تابشی است و بردار موج فونون را به نوار ساختار الکترونی مربوط می‌کند و می‌توان از آن برای تعیین تعداد لایه‌های گرافن استفاده کرد. با این وجود رفتار بسیار پیچیده‌تر از جابه‌جایی بسامد مشاهده شده برای نوار G است. ریخت و قدرت آن خیلی حساس به تعداد



شکل ۴. طیف رامن (الف) اکسید گرافن. مد D نشان دهنده اغتشاش شبکه (اکسید گرافیت) و مد G نشان دهنده گرافن است. (ب) طیف رامن گرافن، مد D در شکل (الف) مربوط به اغتشاش شبکه ( $1396 \text{ cm}^{-1}$ ) پس از احیا به شدت تضعیف شده است. عدم وجود مد D در محدوده  $2700 \text{ cm}^{-1}$  پس از اکسیداسیون نشان دهنده این است که تمام لایه‌های گرافیت اکسید شده‌اند.

نانومتر است و بیش از ۷۷ درصد سطح را در بر می‌گیرد. به عبارت دیگر می‌توان بیان کرد که بیشتر سطح نمونه از ۶-۷ لایه از گرافن تشکیل شده است.

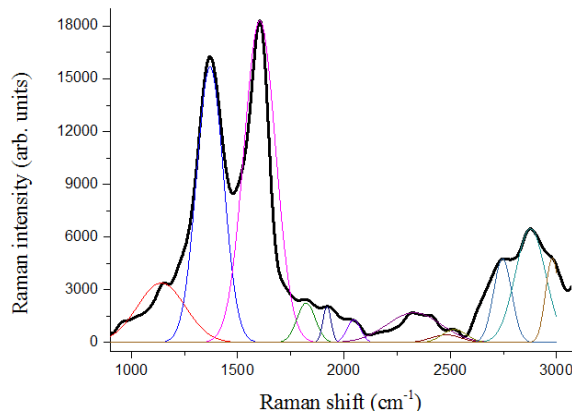
طیف رامن اکسید گرافن (GO) و گرافن (G) در بازه  $1000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3200 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب در شکل‌های ۴. الف و ۴. ب نشان داده شده است. مدهای با اهمیت برای اکسید گرافن D و G به ترتیب در مواضع  $1370 \text{ cm}^{-1}$  و  $1604 \text{ cm}^{-1}$  و برای گرافن در  $1396 \text{ cm}^{-1}$  و  $1587 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. مواضع قله‌ها با مقادیر قبلاً گزارش شده منطبق‌اند [۲۹]. با مقایسه شدت دو مد D و G در شکل ۴. الف مشاهده می‌شود که شدت G تا حدی از مد D بیشتر است. این مدها به ترتیب به علت

(deconvoluted)؛ همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است. این مدها می توانند در حالت های فعال رامن به واسطه اعوجاج، جای خالی و نقص های القا شده بر روی ورق گرافن در نتیجه حضور متنوعی از گروه های فعال ایجاد شده باشند [۳۵] و [۳۶].

با افزایش میزان اختلال در گرافن، شدت رامن برای سه قله اختلال جداگانه: قله D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ )، که از K به K' پراکنده می شود (بین دره ای)؛ قله D' ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ )، که از K به K پراکنده می شود (بین دره ای)؛ و D + G ( $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ )، یک قله ترکیبی پراکنده، افزایش می یابد [۳۷ و ۳۸]. از مقایسه شکل های ۴ الف و ۴ ب در بازه  $3000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$  می توان دریافت که در این بازه از طیف رامن، شکل ۴ الف (طیف اکسیدگرافیت)، حداقل سه قله، به علت عوامل شرح داده شده در بالا تشکیل شده است، میزان اختلال نسبت به طیف رامن گرافن (شکل ۴ ب) بیشتر است. بر عکس در همین بازه شدت قله D در  $1370 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۴ الف پس از احیا میزان اختلال آن کاهش یافته است، شکل ۴ ب را ببینید. این نتایج تأییدی بر نتایج به دست آمده یعنی دستیابی براحتی اکسید گرافیت و تبدیل آن به گرافن است.

هدایت الکتریکی ( $\sigma$ ) کمی است که راحتی یک ماده برای اجازه عبور بارهای الکتریکی در آن یا از طریق آن، یعنی چگونگی جریان الکتریکی را بیان می کند، که صرفاً مشخصه یک ماده است. یا به عبارت دیگر ما می توانیم در مورد مقاومت ویژه ( $\rho$ ) یک ماده، ( $\rho = 1 / \sigma$ ) که دارای واحد  $\Omega\text{-cm}$  (به طور مثال) است صحبت کنیم. مقاومت دینامیکی (پویایی)،  $R_d$ ، یک پارامتر مهم است و با عکس شیب منحنی مشخصه ولت-آمپر تعریف می شود. در ابتدا مقاومت دینامیکی گرافن تولید شده را به دست آورده و سپس مقاومت آن را محاسبه کردیم.

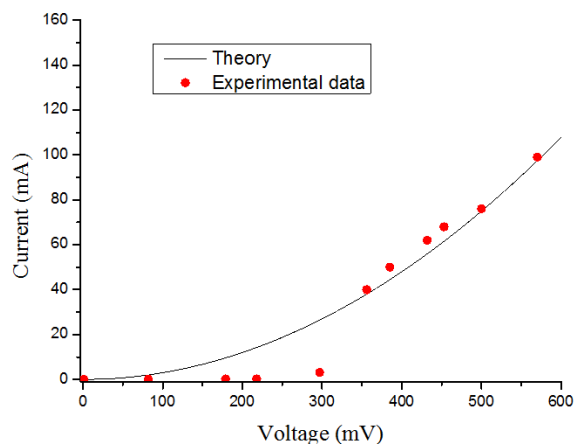
ابتدا یک قطعه از نمونه گرافن به دست آمده را برای این منظور انتخاب و بر روی زیر لایه قرار داده شد. با استفاده از اثر هال تغییرات جریان در برابر ولتاژ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۶ آورده شده است. در شکل برای



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) واپیچش طیف رامن GO، به دست آمده با ۵۳۲ نانومتر.

لایه های گرافن است. گرافن تک لایه را می توان با یک قله لورنتزی تطبیق داد. برای گرافن دولایه به دلیل چهار پراکنده می ممکن مرتبط به فرایند تشدید دو گانه نیاز به چهار لورنتزی است. هنگامی که تعداد لایه ها افزایش می یابد، تعداد فرایندهای تشدید دوگانه نیز افزایش می یابد و شکل طیفی آن به طیف گرافیت نزدیک می شود، یعنی تنها دو قله مشاهده می شود [۲۵]. مد D در طیف رامن به معنی وجود اغتشاش و همین طور وجود نقص خزیده شده در شبکه در هنگام گرمادهی است. هر چه نسبت  $I_D / I_G$  بیشتر باشد، نشان دهنده بی نظمی و آشفتگی بیشتر و رشد عیوب در طول فرایند حرارت است [۳۴]. مد واگنی ارتعاشی  $E_{2g}$  به علت ارتعاش صفحات مجاور است که می تواند دارای ارتعاش هم فاز یا با فاز مخالف باشند. اختلاف انرژی دو مد  $E_{2g}$  به علت نیروهای بین لایه ای خیلی کم است به طوری که در تک بلور گرافیت تفاوت بسامد دو مد قابل اندازه گیری نیست و دو مد به صورت یک نوار ظاهر می شوند [۲۳]. مد G (مد واگنی ارتعاشی  $E_{1g}$ ) می تواند برای پایش تعداد صفحات گرافن استفاده شود، به طوری که هر چه تعداد لایه ها بیشتر شود، به سمت بسامدهای پایین تر می رود (یا به عبارت دیگر جابه جایی مد نسبت به بسامد موج تابشی بیشتر می شود) این مد نسبت به آلائیدگی حساس است.

یک تجزیه و تحلیل دقیق نشان داد که طیف های GO را می توان به زیادی ۱۱ نوار (مد) رامن واتنیده کرد



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب جریان.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرحواره تداخل از تیغه اپتیکی با و بدون لایه گرافنی.

هستند. به علت جایگذاری یک لایه نازک به ضخامت  $d_f$  و ضریب شکست  $n_f$  نوارهایی تداخلی جابه‌جا می‌شوند. می‌توان نشان داد که این جابه‌جایی عبارت است از [۳۹]

$$\frac{\delta}{I} = \frac{2n_f d_f \cos \theta_f}{\lambda} \quad (2)$$

که  $\delta$  جابه‌جایی بیشینه (کمینه) در نوار مرتبه  $m$  ام،  $I$  آندرفریز،  $\theta_f$  زاویه شکست نورتابشی در لایه و  $\lambda$  طول موج منبع است. لذا ضخامت لایه از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$d_f = \frac{\lambda \delta}{2n_f I \cos \theta_f} \quad (3)$$

شکل ۷ نوارهای تداخلی ناشی از یک تیغه حاوی یک لایه گرافن را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود نوارهای تداخلی به طور پیوسته در محل لایه گرافن جابه‌جا می‌شود. تحلیل داده‌ها به کمک نرم افزار متلب انجام گرفت. با استفاده از رابطه (۳) ضخامت گرافن  $87 \text{ nm}$  به دست آمد. در این محاسبه ابعاد لایه عبارتند  $L = 4.5 \text{ mm}$ ،  $W = 3.6 \text{ mm}$ ، مقاومت گرافن  $3.5 \Omega$  و برای ضریب شکست گرافن (قسمت حقیقی)  $3.1$  [۴۰] و زاویه تابش  $45^\circ$  و طول موج منبع تحریک

راهنمایی چشم داده‌های تجربی را با یک منحنی سهمی (به معادله  $y = ax^2 + b$ ) برازش داده شد. در این رابطه  $a$  و  $b$  پارامترهای برازش هستند، با تغییر دادن آنها بهترین انطباق به دست آمده در نمودار شکل ۶ آورده شده است. همان طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود نمودار (I-V) نمونه رفتاری غیراهمی از خود نشان می‌دهد و دارای ولتاژ آستانه از مرتبه  $100 \text{ mV}$  است.

برای تعیین مقاومت ویژه ابتدا مقاومت دینامیکی نمونه با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (1)$$

به منظور تعیین ضخامت لایه گرافن تهیه شده از جابه‌جایی نوارهای تداخلی یک تیغه اپتیکی متوازی السطوح بر اثر جایگذاری لایه گرافن روی تیغه استفاده شد. مطابق شکل ۷، پرتوهای بازتابی از دو سطح یک تیغه اپتیکی متوازی السطوح با یکدیگر تداخل می‌کنند [۳۹]. این تداخل‌های غیرجایگزیده به صورت نوارهای تاریک و روشن روی یک پرده قابل مشاهده

۱. fitting parameter



داد. قله  $D=1396 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده در طیف رامن گرافن نشان دهنده نقص در ساختار گرافن است. عدم وجود قله  $2D$  در محدوده  $2700 \text{ cm}^{-1}$  بیان کننده این است که پس از اکسیداسون تمام لایه‌های گرافیت اکسید شده‌اند و گروه‌های اکسیژن در ساختار گرافن کم شده است. همچنین نتایج TEM نشان دهنده این است که در برخی از نقاط صفحات هم‌پوشانی دارند به این معنی که ضخامت لایه‌ها در همه جا یکسان نیست. با توجه به تصاویر TEM نواحی روشن و تیره رنگ مشاهده شده به ترتیب، گرافن کم لایه و گرافن چندلایه را نشان می‌دهد. این در تطابق خوبی با نتایج AFM است؛ یعنی عمده سطح (بیش از ۷۷٪) پوشیده شده دارای کمترین ارتفاع (در حدود  $4/07$  نانومتر) است. نتایج واپیچش طیف رامن اکسید رامن نیز نتایج بالا را تأیید کرد. مقاومت ویژه نمونه به دست آمده از مرتبه  $(\Omega \cdot \text{cm}) 10^{-5}$  است که با مقایسه گزارش شده تطابق خوبی دارد [۴۱].

لازم به ذکر است، زاویه شکست نورتابشی  $\lambda=632,8 \text{ nm}$  با استفاده از رابطه اسنل به دست می‌آید.

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (۴)$$

با استفاده از مقدار مقاومت الکتریکی و ضخامت لایه گرافن و رابطه (۴) برای مقاومت ویژه  $2,43 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  به دست آمد.

## ۷. نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده، نتایج کلی زیر را می‌توان بیان کرد. دو مد  $G=1587 \text{ cm}^{-1}$  و  $D=1396 \text{ cm}^{-1}$  در طیف رامن مربوط به گرافن مشاهده شده است. از مقایسه طیف‌های رامن گرافن و اکسیدگرافن مشاهده می‌شود که نسبت شدت قله  $G$  به  $D$  پس از عملیات احیاء افزایش می‌یابد، که می‌توان این را دلیل براین موضوع دانست که پس از عملیات احیاء، چگالی اکسیژن، کاهش یافته است [۲۸]. می‌توان جابه‌جایی  $7 \text{ cm}^{-1}$  در موضع  $G$  مد را وجود مقداری ناخالصی در گرافن تولید شده نسبت

## مراجع

1. Y -W Son, M L Cohen, and S G Louie, *Nature* **444** (2006) 347.
2. M Ezawa, *Eur. Phys. J. B* **66** (2008) 543.
3. Physics World, <http://physicsworld.com/cws/article/news/2005/nov/09/electrons-lose-their-mass-in-carbon-sheets>.
4. R Pfeiffer, T Pichler, Y Ahm Kim, and H Kuzman, *Topics Appl. Physics* **111** (2008) 495.
5. A Iwan and A Chuchmała, *Prog. Polym. Sci.* **37** (2012) 1805.
6. A Iwan, B Szubzda, and A Sikora, "Polymer Devices with Graphene: Solar Cells and Ultracapacitors, *Graphene Science Handbook*", Chapter 6: Applications and Industrialization, CRC Press Taylor & Francis, Florida (2014).
7. J Guerrero-Contreras and F Caballero-Briones, *Materials Chemistry and Physics* **153** (2015) 209.
۸. ب باقری و ف فضیله، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۱**، ۴ (۱۳۹۰) ۳۴۷.
8. B Bagheri and F Fazileh, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 4 (2012) 347.
۹. ر محمدی و پ صاحب‌سرا، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۲**، ۴ (۱۳۹۱) ۳۱۷.
9. R Mohammadi and P Sahebsara, *Iranian Journal of*

*Physics Research* **12**, 4 (2013) 317.

10. K Dani, J Lee, R Sharma, A Mohite, C Galande, P Ajayan, A Dattelbaum, H Htoon, A Taylor, and R Prasankumar, *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* **86** (2012) 125403.
11. S Gilbertson, G L Dakovski, T Durakiewicz, J -X Zhu, K M Dani, A D Mohite, A Dattelbaum, and G Rodriguez, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2011) 64.
12. B Y Zhang, T Liu, B Meng, X Li, G Liang, X Hu, and Q J Wang, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1811.
13. F Xia, T Mueller, Y M Lin, A Valdes-Garcia, and P Avouris, *Nature Nanotechnology* **4** (2009) 839.
14. T Mueller, F Xia, P Avouris, *Nat. Photonics* **4** (2010) 297.
15. Sidong Lei, Liehui Ge, Sina Najmaei, Antony George, Rajesh Kappera, Jun Lou, Manish Chhowalla, Hisato Yamaguchi, Gautam Gupta, Robert Vajtai, D Aditya Mohite, and M Pulickel Ajayan, *ACS Nano* **8**, 2 (2014) 1263.
16. K S Novoselov, *Science* **306** (2004) 666.
17. Q Murphy, M Crosser, and N Birge, "Thehniques For the Fabrication of Graphene Devices", [http://digitalcommons.linfield.edu/studsymp\\_sci/2011/all/12](http://digitalcommons.linfield.edu/studsymp_sci/2011/all/12).
18. T Zhang and D Zhang, *Science* **34**, 1 (2011) 25.
19. Y Zhu, Sh Murali, W Cai, X Li, J Suk, and J R Potts, *Advanced Material*, **22** (2010) 3906.

30. J S Park, A Reina, R Saito, J Kong, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus, *Carbon* **47** (2009) 1303.
31. Z K Wang, H S Lim, S C Ng, B Ozyilmaz, and M H Kouk, *Original Research Article Carbon* **46** (2009) 2133.
32. K Sato, R Saito, Y Oyama, J Jiang, L G Cançado, M A Pimenta, A Jorio, G G Samsonidze, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **427** (2006) 117.
33. A Das, B Chakraborty, and A K Sood, *Sci. Indian Academy of Science* **31**, 3 (2008) 579.
34. J Schwan, S Ulrich, V Batori, H Ehrhardt, and S R P Silva, "*J. Appl. Phys.* **80**, 1 (1996) 440.
35. L M Malard, M A Pimenta, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus, *Phys. Rep.* **473** (2009) 51.
36. K N Kudin, B Ozbas, H C Schniepp, R K Prud'homme, I A Aksay, and R Car, *Nano Lett.* **8** (2007) 36.
37. R Saito, M Hofmann, G Dresselhaus, A Jorio, M S Dresselhaus, *Adv. Phys.* **60** (2011) 413.
38. R Saito, A Jorio, Souza Filho, A G Dresselhaus, G Dresselhaus, M S Pimenta, and M A Probing, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 027401.
39. F Graham Smith, A Terry King, and Dan Wilkins, "*Optics and Photonics: An Introduction*", John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> Ed. (2007).
40. Xuefeng Wang, P Yong Chen, and D David Nolte, *Optics Express* **16**, 26 (2008) 22105.
41. A Balandin, S Ghosh, and W Bao, *Nano Lett.* **8**, 3 (2008) 902.
20. A Gupta, G Chen, P Joshi, S Tadigadapa, P C Eklud, *Nano Lett.* **6** (2006) 2267.
21. A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, M Lazzeri, F Mauri, S Piscanec, D Jiang, K S Novoselov, S Roth, and A K Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 187401.
22. R J Nemanich and S A Solin, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 20392 .
23. F Tuinstra and J L Koenig *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1126.
24. M Zolfaghari, K P Jain, H S Mavi, M Balkanski, C Julien, and A Chevy, *Mater. Sci. Eng. B* **38** (1996) 161.
25. Eloïse Lancelot, "*Perspectives on Raman Spectroscopy of Graphene*", HORIBA Scientific, 231 rue de Lille, 59650 Villeneuve d'Ascq, France.
26. M Zolfaghari, H Puladian, and F Abazari, Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4) 12-14 March, (2012), Kish Island, I.R. Iran, edited by A. Z. Moshfegh, W. Choi, S M Zakeeruddin, P. 395.
27. R Kostić, M Mirić, T Radić, M Radović, R Gajić, and Z V Popović, *Acta Physica Polonica, A* **116**, 4 (2009) 718.
28. O Kapitanova, G N Panin, A N Baranov, T W Kang, *Journal of the Korean Physical Society* **60**, 10 (2012) 1789.
29. F T Thema, M J Moloto, E d Dikio, N N Nyangiwe, L Kotsedi, M Maaza, and M Khenfouc, *Journal of Chemistry* **2013** (2012) 1.