

ساخت و بررسی رفتار الکتریکی گرافن تک‌لایه فلوئوردار شده و اتصال آن با گرافن تک‌لایه رسانا

عارفه نجف‌پور، آسیه السادات کاظمی* و عارفه منتظری

دانشکده فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

*پست الکترونیکی: asiehsadat_kazemi@iust.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۱۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۰۸/۰۵)

چکیده

گرافن، به خاطر داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی، چگالی حامل‌های بار بالا، تحرک بار بالا و خواص اپتیکی و شیمیایی خوب به ماده‌ای منحصر به فرد جهت استفاده در گستره وسیعی از کاربردها تبدیل شده است. در اینجا، اتصالات الکتریکی کروم با فوتولیتوگرافی بر بستر مورد نظر تولید و گرافن تک‌لایه بر روی آن انتقال یافت. نمونه‌ها در دو زمان ۱۵ S و ۳۰ S و در توان‌های ۲۰ W تا ۵۰ W، توسط پلاسمای گاز SF₆ عامل‌دار شدند. تحلیل‌های میکروسکوپ اپتیکی، الکترونی و نیروی اتمی و نیز طیف‌سنجی رامان و پراش پرتو الکترونی جهت بررسی کیفیت، پیوستگی، ساختار و تعیین عناصر گرافن فلوئوردار شده استفاده شد. رفتار جریان-ولتاژ قبل و بعد از عامل‌دار شدن نمونه‌ها نشان داد که در یک زمان مشخص، توان پلاسما بین ۲۰ W تا ۵۰ W، عامل تاثیرگذار در تغییر جریان نیست ولی زمان پلاسما تعیین‌کننده است. S ۱۵ پلاسمای گاز SF₆، به خاطر الکترون‌خواهی بالا، جریان عبوری از گرافن تک‌لایه را کاهش می‌دهد و افزایش زمان پلاسما به ۳۰ S، رسانایی گرافن را از بین می‌برد و گرافن با ضخامت یک لایه اتمی را به ماده دوبعدی عایق تبدیل می‌کند. طیف‌سنجی رامان گرافن تک‌لایه بعد از فلوئوردار شدن، با افزایش زمان و توان پلاسما، حاکی از تضعیف شبکه بلوری گرافن و افزایش تعداد عیوب و نقص‌های شبکه است و این موارد به صورت کمی از طیف‌های رامان استخراج و تحلیل شده است. در نهایت، فلوئور بین دولایه گرافن رسانا و نارسانا ساندویچ شده و جریان الکتریکی، بازیابی شده است. اعمال ولتاژ دروازه (گیت)، تأثیر ناچیزی بر تغییر جریان عبوری از گرافن نشان داده است.

واژه‌های کلیدی: گرافن، مشخصه‌یابی الکتریکی، فوتولیتوگرافی، فلوئوردار کردن، رامان

۱. مقدمه

یا ترانزیستورهای آنالوگ کرده است [۲ و ۱]. خواص منحصر به فرد دیگر گرافن از جمله استحکام مکانیکی، انعطاف‌پذیری بالا، رسانایی حرارتی و شفافیت اپتیکی [۳ و ۴] در تولید محصولات گوناگونی چون قطعات زیست‌پزشکی [۵ و ۶]، غشاهای تصفیه آب [۷ و ۸]، حسگرهای زیستی [۹ و ۱۰]، پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها و تولید برق و ذخیره

گرافن، یک لایه دوبعدی از اتم‌های کربن است که در یک شبکه لانه زنبوری قرار گرفته‌اند. ساختار نواری متمایز گرافن از سایر مواد دوبعدی و تحرک پذیری بسیار بالای حامل‌های بار این ماده، آن را نامزد مناسبی برای ساختن قطعات الکترونیکی مانند دیودها

انرژی [۱۱-۱۳] و ساخت قطعاتی با ویژگی‌های منحصر به فرد ترشونده [۱۴] مورد توجه قرار گرفته است. برای گسترش دامنه کاربرد گرافن و زمینه بهره برداری مستقیم در سایر قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نیاز است که نوارهای ظرفیت و هدایت از هم جدا شوند. روش‌های مختلفی شامل اعمال پتانسیل‌های خارجی بر گرافن و انتقال آن بر روی بسترهای خاص دی‌الکتربک برای ایجاد گاف نواری، بررسی شده است [۱۵ و ۱۶]. یکی از روش‌های متداول برای ایجاد گاف انرژی، تغییر ساختار الکترونیکی گرافن با آلیش شیمیایی و ایجاد گروه‌های عاملی یا رادیکال‌های آزاد بر روی گرافن است. روش‌های فیزیکی به دلیل خلوص بالا و کنترل پذیری بیشتر جهت عامل دار کردن گرافن با نسبت سطح به حجم بالا، استفاده شده است [۱۷ و ۱۸]. هالیدهای گرافن، یک دسته از مشتقات گرافن، شامل فلئور، کلر، برم و ید است [۱۹]. افزودن اتم فلئور، بالاترین الکترون‌گاتیوی (۳.۹۸) به گرافن، توزیع الکترون‌ها را به شدت تغییر می‌دهد و منجر به تغییرات منحصر به فرد در خواص اپتیکی، الکترونیکی، مغناطیسی و سطحی گرافن با کاربردهای گسترده می‌شود [۲۰-۲۳]. حتی وجود درصد کمی از اتم‌های فلئور در ساختار گرافن باعث ایجاد گاف در نوار انرژی گرافن می‌شود [۲۰]. گرافنی که تا حدی فلئوردار شده رفتار فرامغناطیسی نشان می‌دهد، در حالی که گرافن کاملاً فلئوردار شده پارامغناطیسی است [۲۱]. گرافن فلئوردار می‌تواند برای بهبود کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی بالا، پاسخ بیولوژیک منحصر به فرد، تشدید مغناطیسی، ابرخازن‌ها، ترانزیستورهای اثر میدانی، باتری‌های لیتیوم-یونی، و همچنین حسگرها استفاده شود [۲۴]. گرافن فلئوردار به عنوان پایدارترین مشتق گرافن، ساختاری دوعدی و با پایداری حرارتی و شیمیایی خوب در دمای اتاق دارد. این ماده شامل انواع مختلفی از پیوندهای کربن-فلئور (کوالانسی، نیمه یونی و یونی)، نسبت فلئور به کربن (F/C) قابل تنظیم و پیکربندی‌های مختلف قابل کنترل است [۲۵].

فوتوشیمیایی/الکتروشیمیایی است [۲۶]. با وجود ظرفیت بالای تولید مواد گرافیتی فلئوردار شده، روش شیمیایی معمولی با استفاده از محیط‌های مایع برای تولید نمونه‌های با کیفیت بالا، مناسب نیست. فلئوراسیون گرافن با استفاده از گازهای مختلف مانند CF_4 ، F_2 ، XeF_2 و SF_6 باعث شده نمونه‌های عاری از آلاینده‌های مزاحم و ناخواسته به دست آید. با این حال، کنترل درجه فلئوردار شدن چالش برانگیز است [۲۷]. بر اساس محاسبات نظری، گاف انرژی در گرافن فلئوردار شده با نسبت فلئور/کربن (F/C)، برابر با ۵۰٪ می‌تواند تا $3/07 \text{ eV}$ باز شود. با تغییر این نسبت، به سادگی می‌توان ویژگی الکترونیکی گرافن فلئوردار را از رسانا به نیمه‌رسانا و یا عایق تنظیم کرد [۲۸]. فلئور و گرافن به عنوان یک لایه عایق در ساختارهای نامتجانس مبتنی بر گرافن با درجه فلئوراسیون بیش از ۳۰٪ خواص فوق العاده‌ای نشان داده است. در این ساختارها با لایه‌های فلئور و گرافن، تحرک حامل‌های بار و رسانایی مواد به میزان پنج تا شش برابر افزایش می‌یابد [۲۲]. لایه عایق در ساختارهای نامتجانس با درجه فلئوراسیون کمتر از ۳۰٪ هم کاربردهای جالبی دارند. فلئور و گرافن با درجه فلئوراسیون ۲۰-۲۳٪، اثر میدانی در کانال‌های ترانزیستوری را با مدولاسیون جریان، به خوبی تقویت می‌کند [۲۳].

بسترهای عایق متعددی نظیر سیلیکون اکسید، سیلیکون نیتريد و شیشه برای کاربری گرافن در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی به طور متداول استفاده می‌شوند. در بین این بسترها، تنها شیشه در برابر نور، شفاف است. در این موارد، یا گرافن قبلاً به روش انباشت بخار شیمیایی رشد داده شده یا از روش‌های دیگر مانند لایه‌برداری مکانیکی تولید شده و روی این بسترها انتقال می‌یابد. در رویکردهای جدیدتر، گرافن بدون واسطه، به طور مستقیم بر روی این بسترها رشد می‌یابد [۲۹ و ۳۰]. در این میان، رشد گرافن با روش پلاسما القایی انباشت بخار شیمیایی و یا انباشت بخار شیمیایی در فشار اتمسفر بر روی شیشه‌های کوارتز، بسیار مورد توجه است. تحقیقات نشان داده که گرافن رشد یافته بر روی شیشه، علاوه بر شفافیت اپتیکی عالی و خاصیت فوق العاده آب‌گریزی، پتانسیل بسیار قابل

روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم بر روی شیشه انتقال یافت (مطابق شکل ۱. الف). قبلاً ۵۰ nm فلز کروم به روش انباشت بخار فیزیکی بر روی شیشه‌های تمیز، لایه‌نشانی شده بود. فرایند انتقال هم با کمک پلیمر واسط در محلول زدایشگر مس صورت گرفت (مطابق شکل ۱. ب). سپس از پلاسما ی گازی، به دلیل تمیزی و کنترل بهتر فرایند عامل‌دار کردن، استفاده شد. فلئوئوردار کردن سطح گرافن، با پلاسما ی گاز SF₆ با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ در دستگاه زدایشگر غیرفعال یونی^۴ (پارنیکان صالح) در توان و زمان‌های مشخصی صورت گرفت (مطابق شکل ۱. ج). جهت بررسی هدایت الکتریکی گرافن و اثر گروه عاملی بر آن، از منبع تغذیه متصل به کاوشگر چهار نقطه‌ای و مجهز به میکروسکوپ اپتیکی (نانوپژوهان راگا) استفاده شده است. نمونه‌های گرافن خالص و فلئوئوردار شده جهت بررسی تحول ساختاری با طیف‌سنج رامان (تکرار N-541)، با طول موج nm ۵۳۲، مطالعه شده‌اند. جهت مشخصه‌یابی سطح گرافن عامل‌دار شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی (Ara-Advanced)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Vega Tescan)، استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. مشخصات ساختاری، ریخت‌شناسی و عنصری

گرافن فلئوئوردار شده

مشخصات گرافن تک‌لایه نظیر طیف رامان و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی مس قبلاً در [۳۹] ارائه شده است. گرافن تک‌لایه انتقال یافته بعد از فرایند فلئوئوردار شدن با میکروسکوپ اپتیکی (شکل ۲. الف و ب) و نیز SEM جهت وضوح بهتر، تصویربرداری شده است (شکل ۲. ج و د). تصویربرداری و تشخیص تک‌لایه اتمی بدون چروک‌ها و پارگی‌های فرایند انتقال و ناخالصی‌های ناشی از پلیمر واسط،

توجهی در توسعه رساناهای شفاف، پنجره‌های هوشمند، قطعات گرمایشی، صفحات فوتوکاتالیستی و الکتروود سلول‌های خورشیدی دارد [۳۰ و ۳۱]. در تحقیقات دیگر، از شیشه کلوژناید^۱ به عنوان مواد نوظهور فوتونیک برای رشد گرافن استفاده شده است. این مواد با ضریب شکست بالا و قابل تنظیم (2-3.5) $n \approx$ و خواص اپتیکی ویژه، نامزد بسیار مناسبی برای تولید بسترهای عایق دوبعدی هستند [۳۲]. رویکرد جذاب و جدید دیگر برای بستر گرافن، استفاده از الیاف فیبری شیشه^۲ است که در حسگرهای انعطاف پذیر فشار کاربرد دارد [۳۳]. در مقایسه با ترانزیستورهای اثر میدان که یکی از اجزای آنها ساختارهای اکسیدی است، ترانزیستورهای لایه نازک، یک جزء شیشه هم دارند. این ترانزیستورها در نمایشگرهای تخت، شفاف، انعطاف پذیر و وسیع بسیار کاربرد دارند [۳۴-۳۸].

در اینجا گرافن بر روی شیشه با اتصالات فوتولیتوگرافی شده الکتریکی از جنس کروم انتقال یافت. از شیشه، به عنوان یک بستر عایق و شفاف استفاده شد. تعداد زیادی از این ساختارها جهت بررسی تکرارپذیری نتایج، تولید شد و هر یک در معرض پلاسما ی SF₆ در زمان و توان متفاوتی فلئوئوردار شد. برای بررسی عناصر موجود در گرافن از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. اثر زمان و توان پلاسما بر ویژگی‌های سطحی و همچنین بر رسانایی الکتریکی گرافن به روش‌های گوناگون مانند تصویربرداری با میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی رامان و مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ صورت گرفت. در نهایت، لایه دوم گرافن بر روی گرافن فلئوئوردار شده انتقال یافت و رفتار الکتریکی آن با مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ بررسی شد.

۲. مواد و روش

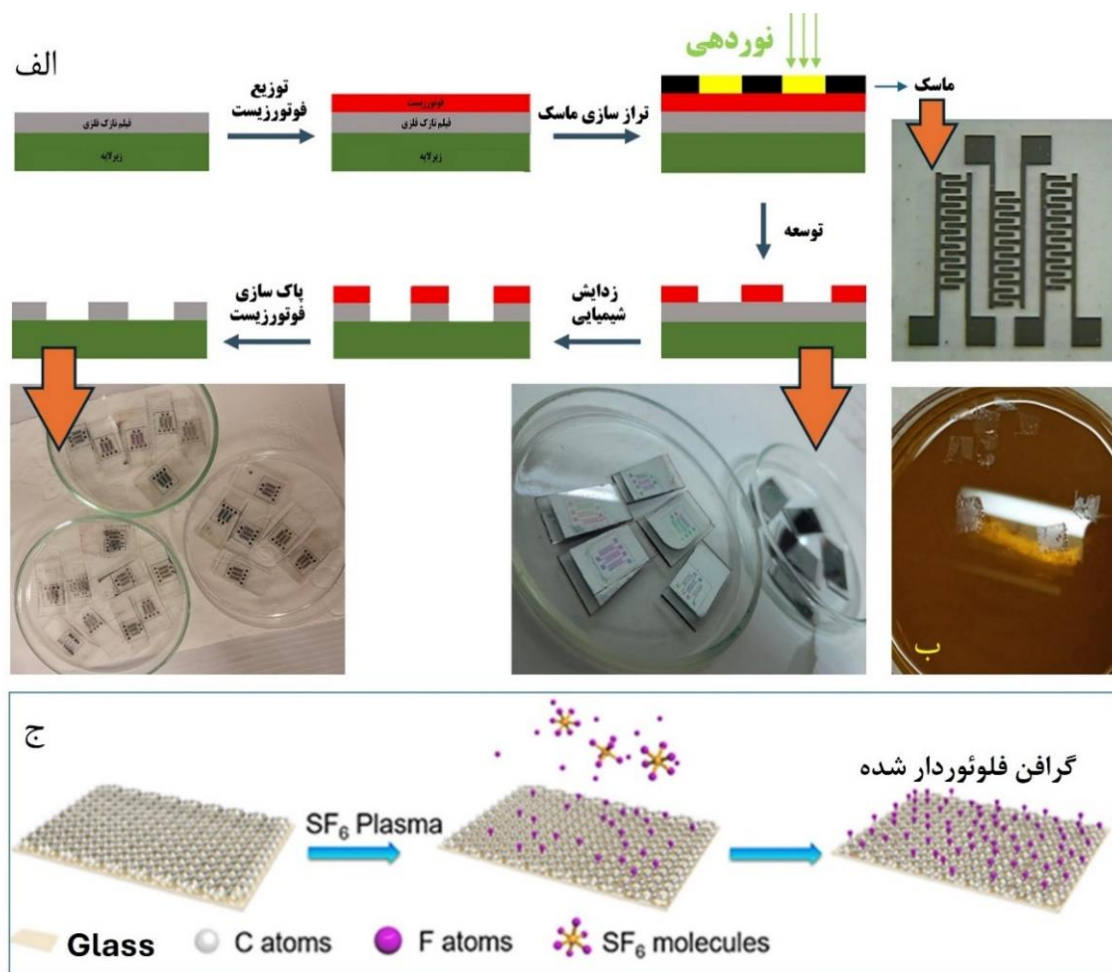
گرافن تک‌لایه خریداری شده از شرکت گرافنو^۳ که به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) روی ورقه مسی نشانه شده بر

۱. Chalcogenide glasses

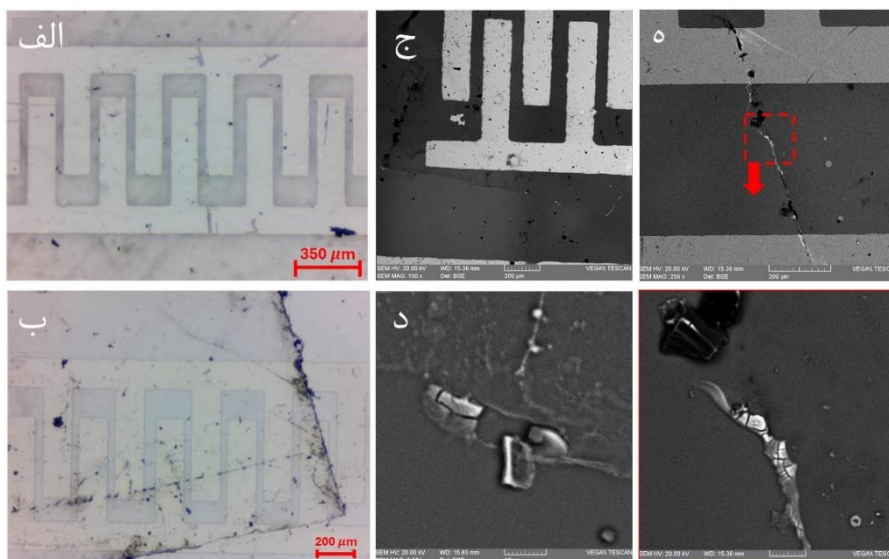
۲. Glass fiber fabric

۳. Graphenea

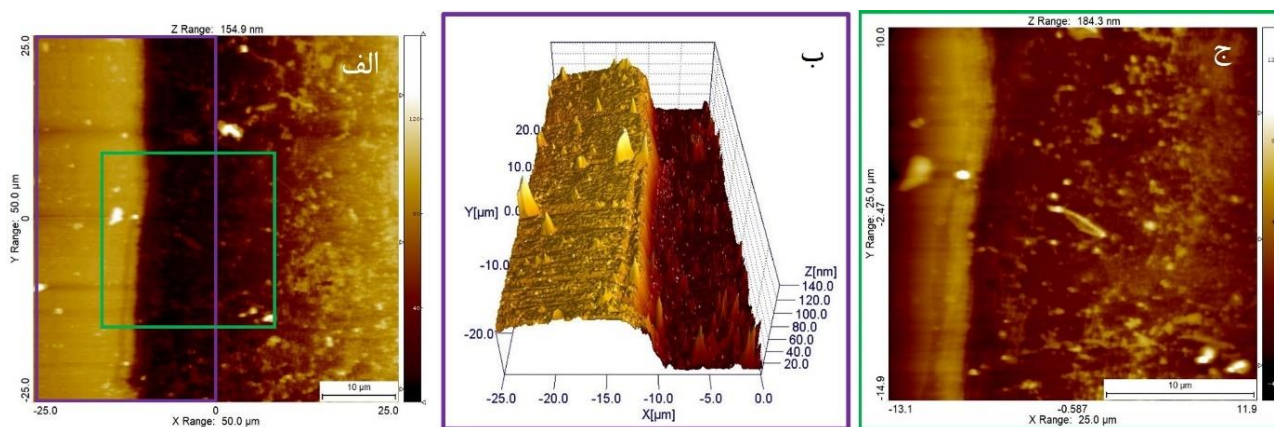
۴. Reactive Ion Etching (RIE)



شکل ۱. (الف) طرح‌واره‌ای از فرایند فوتولیتوگرافی اتصالات کروم بر روی شیشه به همراه تصاویر واقعی از این مراحل، (ب) زدایش مس از پشت گرافن در محلول، (ج) طرح‌واره‌ای از فلونوردار کردن سطح گرافن تک‌لایه بر روی شیشه با پلاسمای گاز SF_6 .



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ اپتیکی (الف و ب) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (ج و د) از گرافن تک‌لایه بر روی اتصالات الکتریکی که نواحی و مرزهای نسبتاً عاری از آلودگی (الف و ج) و همچنین مرزهای آلوده به ناخالصی‌ها (ب، د و ه) را نشان می‌دهد.



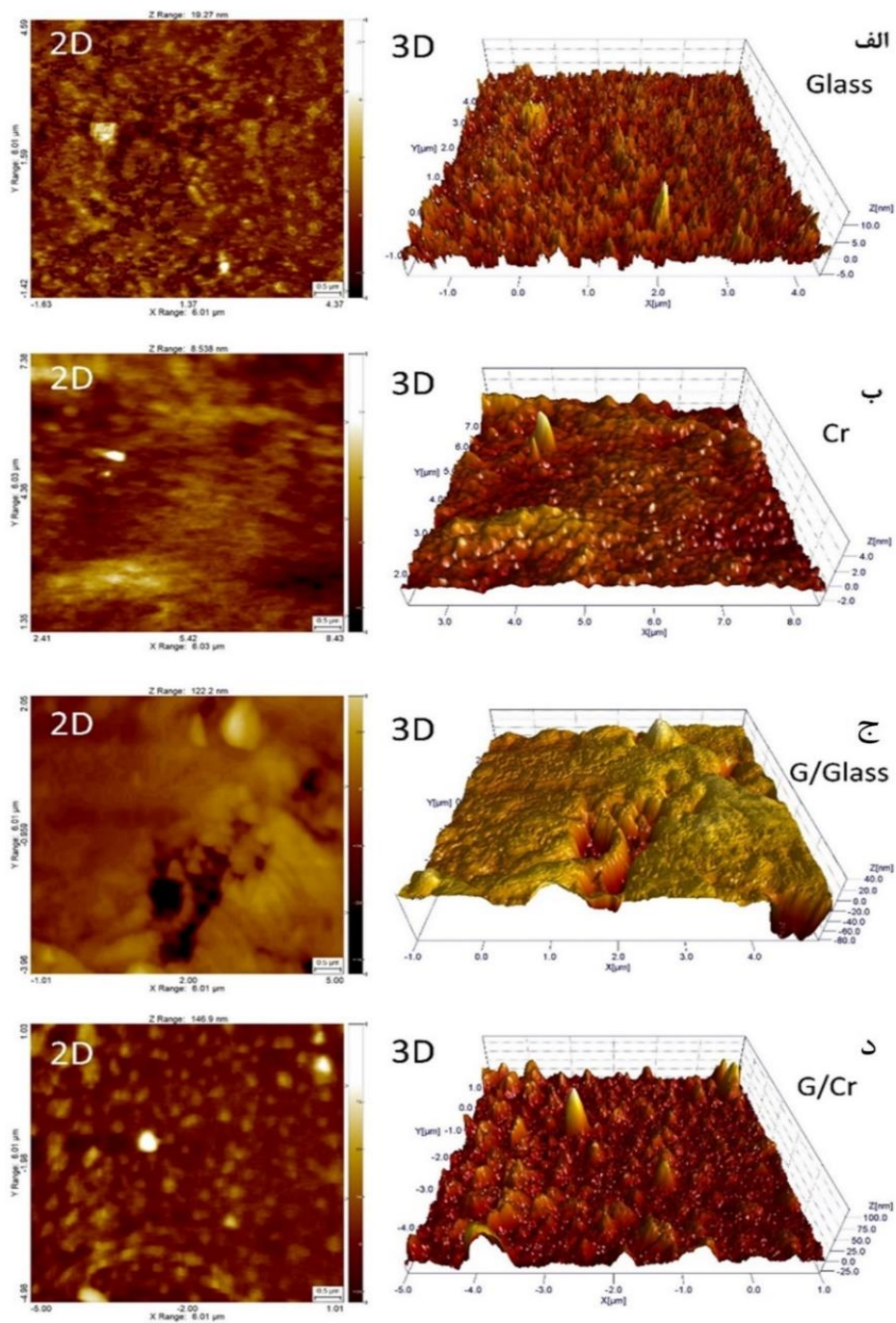
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) و (ب) تصاویر دو بعدی و سه بعدی از لبه گرافن/کروم/شیشه، (ج) تصویر یزرنگمایی شده دو بعدی و نشان‌دهنده ناخالصی‌های روی گرافن.

در SEM به کمک الکترون‌های ثانویه دشوار است؛ لذا از الکترون‌های پس‌پراکنده شده استفاده شده است. با حضور این ناخالصی‌ها تصویربرداری ساده‌تر می‌شود. از آنجایی که سطح گرافن انتقال یافته از مرتبه چندین سانتی‌متر مربع است، امکان نقشه‌برداری از همه نقاط وجود ندارد؛ با این حال به طور تصادفی از نقاط مختلف تصویربرداری شده است. شکل ۲. الف و ج نواحی نسبتاً یکنواخت و شکل ۲. ب، د و ه) نواحی دارای ناخالصی‌های بزرگ، چروکیدگی‌ها و مرزهای آلوده را نشان می‌دهد. گرافن انتقال یافته که به روش انباشت بخار شیمیایی تولید شده مساحت وسیع و مرزدانه‌هایی با جهات بلوری مختلف دارد. این عوامل به علاوه فرایند انتقال با پلیمر، از میزان یکنواختی سطح می‌کاهد و به تعداد ناخالصی‌ها و چروک‌ها و ناپیوستگی‌ها می‌افزاید. معمولاً لبه‌های گرافن CVD بعد از انتقال و شستشوی پلیمر واسط، از همه جای دیگر نمونه آلوده‌تر است که در شکل ۲. ب و د، به وضوح دیده می‌شود. چروک‌های مختلف و بریدگی‌های موضعی بر روی سطح گرافن در مواردی آنقدر وسیع هستند که با چشم غیر مسلح هم قابل رؤیت‌اند. البته در مقیاس اتمی هم مشکلات مشابه وجود دارند که فقط با میکروسکوپ‌های دقیق‌تر قابل مشاهده هستند و امکان پرهیز از آنها حین اندازه‌گیری‌های الکتریکی ممکن نیست.

یکی از مهم‌ترین و فراگیرترین روش‌ها جهت شناسایی ریخت‌شناسی، ضخامت لایه‌ها، پیوستگی لایه رشد یافته و نیز میزان حضور ناخالصی‌ها و ناهمواری‌های ساختاری در مقیاس نانومتری، روش میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است. همانطور که قبلاً ذکر شد، ناخالصی‌ها و آسیب‌های وارد شده به گرافن در فرایند انتقال بر روی بستر، در مقیاس اتمی هم وجود دارد و با AFM در شکل ۳ به وضوح دیده می‌شود. این شکل، نمایی از گرافن انتقال یافته بر روی اتصال کروم بر روی شیشه است که در مد غیر تماسی گرفته شده است. در این مد، همه ضخامت‌ها بیشتر از مقدار واقعی هستند؛ چون نوک تپ در فاصله دورتری از سطح نمونه روبش می‌کند. از این مد برای حفاظت نوک تپ حین تصویربرداری استفاده شده تا با آلودگی‌های بزرگ به‌جا مانده از پلیمر واسط و همچنین چروک‌های بلند گرافن، برخورد نکند. به همین دلیل ضخامت لایه کروم که در فرایند لایه‌نشانی با ضخامت‌سنج کوارتز حدود ۵۰ nm نانومتر ارزیابی شد، در اینجا بیشتر شده است (شکل ۳. ب). تصویر سه‌بعدی لبه کروم، تمیز بودن نسبی فرایند فوتولیتوگرافی را هم نشان می‌دهد.

تمیز بودن لایه گرافن برای تراورد الکترون‌ها بسیار کمک‌کننده

در SEM به کمک الکترون‌های ثانویه دشوار است؛ لذا از الکترون‌های پس‌پراکنده شده استفاده شده است. با حضور این ناخالصی‌ها تصویربرداری ساده‌تر می‌شود. از آنجایی که سطح گرافن انتقال یافته از مرتبه چندین سانتی‌متر مربع است، امکان نقشه‌برداری از همه نقاط وجود ندارد؛ با این حال به طور تصادفی از نقاط مختلف تصویربرداری شده است. شکل ۲. الف و ج نواحی نسبتاً یکنواخت و شکل ۲. ب، د و ه) نواحی دارای ناخالصی‌های بزرگ، چروکیدگی‌ها و مرزهای آلوده را نشان می‌دهد. گرافن انتقال یافته که به روش انباشت بخار شیمیایی تولید شده مساحت وسیع و مرزدانه‌هایی با جهات بلوری مختلف دارد. این عوامل به علاوه فرایند انتقال با پلیمر، از میزان یکنواختی سطح می‌کاهد و به تعداد ناخالصی‌ها و چروک‌ها و ناپیوستگی‌ها می‌افزاید. معمولاً لبه‌های گرافن CVD بعد از انتقال و شستشوی پلیمر واسط، از همه جای دیگر نمونه آلوده‌تر است که در شکل ۲. ب و د، به وضوح دیده می‌شود. چروک‌های مختلف و بریدگی‌های موضعی بر روی سطح گرافن در مواردی آنقدر وسیع هستند که با چشم غیر مسلح هم قابل رؤیت‌اند. البته در مقیاس اتمی هم مشکلات مشابه وجود دارند که فقط با میکروسکوپ‌های دقیق‌تر قابل مشاهده هستند و امکان پرهیز از آنها حین اندازه‌گیری‌های الکتریکی ممکن نیست.



شکل ۴. تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی AFM با ابعاد قابل قیاس از (الف) شیشه (ب) کروم (ج) گرافن/شیشه و (د) گرافن/کروم.

اگر آلودگی‌ها با چشم غیر مسلح قابل تشخیص باشد، از اندازه‌گیری در حوالی و یا روی آنها پرهیز می‌شود. اما آلودگی‌های کوچک غیر قابل رؤیت با چشم غیر مسلح، اجتناب ناپذیرند و اثرات منفی خود را در کاهش جریان می‌گذارند. شکل ۴ تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی AFM از شیشه، کروم، گرافن تک‌لایه انتقال یافته بر روی شیشه و

است. حضور کمتر آلودگی‌ها به عنوان موانع ترابرد و منبع پراکندگی، باعث می‌شود که تعداد الکترون‌های بیشتری از ورودی به خروجی جریان برسند و همین امر، باعث افزایش جریان می‌شود. مطالعات [۴۰ و ۴۱] نشان می‌دهد که پاک کردن تمام آلودگی‌های روی گرافن انتقال یافته، امکان‌پذیر نیست و این آلودگی‌ها می‌توانند موجب اختلال در اندازه‌گیری شوند.

جدول ۱. پارامترهای زبری بسترها و گرافن بر روی بسترها، مستخرج از تصاویر مرتبط AFM در شکل ۴ با نرم‌افزار SPIP.

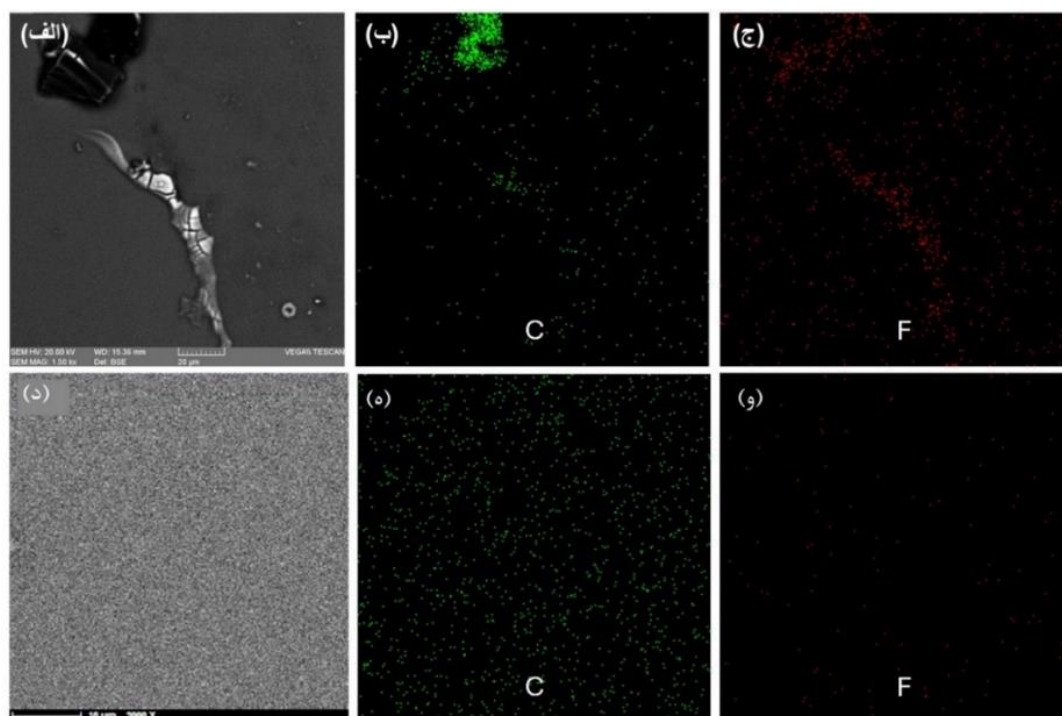
واحد	گرافن/کروم	گرافن/شیشه	کروم	شیشه	پارامتر زبری
nm	۹/۶۱۰۹	۱۱/۳۲۵۵	۰/۶۱۶۱۷	۱/۵۷۱۳۸	Sa
nm	۱۴/۵۸۹۷	۱۴/۵۸۹۷	۰/۸۱۴۶۲	۲/۲۰۰۸۳	Sq

جدول ۲. پارامترهای زبری بسترها و گرافن بر روی بسترها، مستخرج از تصاویر مرتبط AFM در شکل ۴ با نرم‌افزار SPIP.

توان پلاسما (W)	نسبت درصد وزنی فلئوئور به کربن ($\frac{F}{C}$)
۲۰	۰/۲۸
۳۰	۰/۳۲
۴۰	۰/۳۷
۵۰	۰/۵۵

انتخاب شدند و از عناصر تشکیل دهنده شیشه و نقره لایه‌نشانی شده بر روی گرافن (جهت رسانندگی بهتر حین تصویربرداری و طیف‌سنجی)، صرف نظر شده است. مطابق با جدول ۲، با افزایش توان پلاسما، میزان فلئوئوردار شدن افزایش می‌یابد. در توان W ۵۰، به دلیل قدرت بالای دستگاه، میزان فلئوئوردار شدن به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایج به دست آمده در مطالعه‌ای مشابه بر روی گرافن/مس فلئوئوردار شده در توان‌ها و زمان‌های مختلف پلاسما مطابقت دارد [۴۲]. علاوه بر تشکیل پیوندهای کربن-فلئوئور، تشکیل پیوندهای کروم-فلئوئور از نشستن فلئوئور بر روی ناحیه کروم هم محتمل است. فلزات به راحتی فلئوئوردار می‌شوند اما در مورد زیرلایه‌ای چون شیشه و یا سیلیکون، به دلیل وجود پیوندهای کوالانسی اشباع، فقط در صورت اعمال توان بالا، زمینه گسستن پیوندهای بستر فراهم می‌شود تا فلئوئور با آنها پیوند بزند. نقشه عنصری از گرافن فلئوئوردار شده در نزدیکی لبه گرافن (شکل ۵. الف) نشان دهنده توزیع موضعی فلئوئور در لبه‌ها است در حالی که در ناحیه‌ای دور از لبه‌ها، توزیع فلئوئور روی سطح گرافن یکنواخت است (شکل ۵. د). در نواحی تمیزتر با نقص ساختاری کمتر، تجمع گروه فلئوئور زیاد نبوده و نسبت فلئوئور به کربن کمتر است. در نواحی بسیار تمیزتر نمونه، توزیع فلئوئور هم بسیار یکنواخت است.

همچنین گرافن بر روی کروم را در مقیاس‌های قابل قیاس، نشان می‌دهد. همچنین، جدول ۱ پارامترهای زبری (ناهمواری) نمونه‌های مذکور را که با نرم‌افزار SPIP از تصاویر مرتبط در شکل ۴ استخراج شده، مقایسه می‌کند. اطلاعات این جدول شامل پارامترهای زبری متوسط (Sa) و ریشه مربع میانگین زبری (Sq) می‌شود. مطابق داده‌های جدول ۱، هر دو زبری در کروم کاملاً تمیز، کمتر از شیشه هستند. با این حال، مقادیر زبری شیشه کاملاً تمیز، فقط کمی بیشتر از مقادیر زبری سیلیکون نیتريد [۳۹] است. با حضور گرافن بر روی هر دو بستر، مقادیر زبری، به خاطر وجود آلودگی‌های روی گرافن و چروکیدگی‌ها، افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی، اپتیکی و نیروی اتمی، ریخت‌شناسی سطح را نمایش می‌دهند اما اطلاعاتی از میزان فلئوئوردار شدن به دست نمی‌دهند. از این رو، از طیف‌سنجی EDS استفاده شده که روشی موضعی برای شناسایی عناصر موجود در سطح و تا عمق چندین میکرونی ماده است. از آنجا که نواحی قابل بررسی در هر اندازه‌گیری به مساحت ناحیه تصویربرداری SEM برمی‌گردد و نمی‌توان اطلاعات جامع از همه مساحت گرافن گرفت، بنابراین به صورت تصادفی از نواحی مختلف طیف‌سنجی شده و متوسط کمی مقادیر عنصری در هر نمونه با توجه به توان پلاسما در زمان ۱۵ s در جدول ۲ ارائه شده است. در این اندازه‌گیری، فقط اتم‌های کربن و فلئوئور



شکل ۵. (الف و د) تصاویر SEM و (ب، ج، ه، و) نقشه عنصری نمونه‌های گرافن فلئوردار شده در نزدیکی لبه گرافن و در ناحیه تمیز دور از لبه. فلئوردار شدن در نزدیکی لبه‌های گرافن به خاطر تجمع آلودگی‌ها، شدیدتر از نواحی دور از لبه است.

[۴۵].

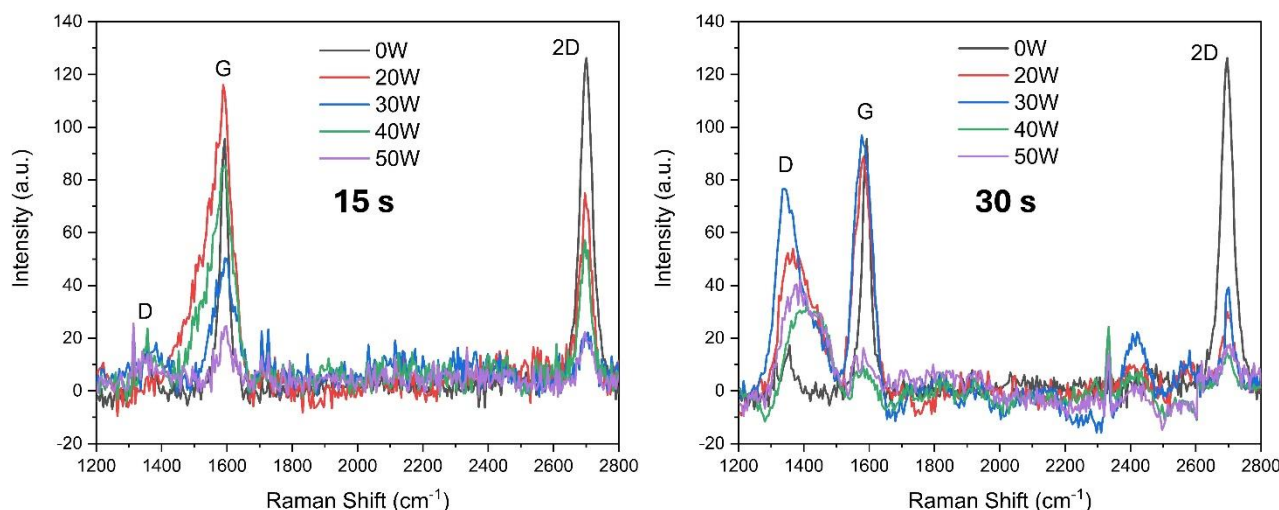
در اینجا، جابه‌جایی آبی ضعیف دیده شده عملتاً به تبادل هیبریداسیون آروماتیک $C=C$ sp^2 با هیبریداسیون $CF-CF$ sp^3 مربوط می‌شود که به دلیل افزایش زمان و توان فلئوراسیون مشاهده می‌شود. نسبت شدت قله D به G به طور معکوس با L_a متناظر است [۴۶]. L_a به عنوان اندازه کریستالیت، اندازه دامنه یا طول همبستگی درون صفحه شناخته می‌شود. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که L_a را می‌توان با طیف‌سنجی رامان از طریق رابطه (1) تخمین زد:

$$L_a = C(\lambda_L) \frac{I_G}{I_D} \quad (1)$$

که در آن طبق [۴۶]، $C(\lambda) = C_0 + \lambda_L C_1$ است. در این رابطه i $C_1 = 0.033$ و $C_0 = -12.6 nm$ و λ_L طول موج لیزر ($532 nm$) است. L_a (حدود $28 nm$) در گرافن بدون فلئوراسیون با مقادیر به دست آمده در [۴۷] مطابقت دارد. این مقادیر برای نمونه‌های مختلف در جدول ۳ محاسبه شده است. با انجام فلئوراسیون و افزایش عیوب سطح در $15 s$ ، L_a تقریباً

۲.۳. تحلیل رامان گرافن خالص و فلئوردار شده

طیف‌سنجی رامان یک تکنیک بسیار حساس، قدرتمند و غیرمخرب برای بررسی ساختار الکترونیکی و توصیف مواد مبتنی بر کربن از جمله گرافن است. دو قله G و $2D$ در شکل ۶ که در ناحیه‌های 1590 و $2700 cm^{-1}$ دیده می‌شوند، از مشخصه‌های بارز گرافن تک‌لایه هستند [۴۳]. همچنین قله دیگری موسوم به D که در حوالی $1340 cm^{-1}$ بروز می‌یابد مربوط به نقص‌های ساختاری پدید آمده است. ظهور قله G در نتیجه ارتعاشات درون صفحه کربن‌های sp^2 گرافن ($=C-C$) است، اما در اثر فلئوردار شدن به $-CF-$ (در کربن‌های کناری $-CF_2-$) با هیبرید sp^3 تبدیل می‌شود [۴۴]. هر چه نسبت شدت قله D نسبت به قله G افزایش یابد، نقص ساختاری بیشتر می‌شود. در هر مجموعه از نمونه‌ها، افزایش توان فلئوراسیون، شدت قله $2D$ را کاهش می‌دهد و قله D را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. جابه‌جایی آبی قله $2D$ اغلب به افزایش تعداد لایه‌ها، کاهش دما و کاهش کرنش و استحکام کششی مربوط می‌شود



شکل ۶: مقایسه طیف رامان گرافن فلئوردار شده در زمان‌های ۱۵ s و ۳۰ s در توان‌های مختلف.

جدول ۳. اطلاعات کمی مستخرج از طیف‌های رامان گرافن فلئوردار شده در زمان و توان‌های مختلف پلاسما در این پژوهش و مقایسه با داده‌های مشابه در منابع علمی. n_D و L_D به ترتیب مقادیر متوسط L_D^+ و L_D^- و نیز n_D^+ و n_D^- هستند. همه مقادیر L_D ، با افزایش توان پلاسما در یک زمان مشخص پلاسما، کاهش و همه مقادیر n_D ، با افزایش توان پلاسما در یک زمان مشخص پلاسما، افزایش می‌یابند.

Plasma duration	Plasma power	Plasma type	λ (nm) Laser	I_{GD}	L_a (nm)	L_D^+ (nm)	L_D^- (nm)	L_D (nm)	$n_D^+(\frac{1}{cm^2})$	$n_D^-(\frac{1}{cm^2})$	$n_D(\frac{1}{cm^2})$	Ref
۰s	۰W	SF _۶	۵۳۲	۵۵۹	۲۷.۷۵	۳۲.۰۹	۲۴.۱۲	۲۸.۱۱	۳.۱ e۱۰	۵.۵ e۱۰	۴.۳ e۱۰	این پژوهش
۱۵s	۲۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۲۱	۶/۰۲	۱۴/۹۳	۱۱/۲۲	۱۳/۰۷	۱/۴ e۱۱	۲/۵۲e۱۱	۱/۹ e۱۱	"
	۳۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۰۳	۵/۱۲	۱۳/۷۷	۱۰/۳۵	۱۲/۶۶	۱/۷ e۱۱	۲/۹e۱۱	۲/۳ e۱۱	"
	۴۰W	SF _۶	۵۳۲	۰/۹۳	۴/۶۱	۱۳/۰۸	۹/۸۴	۱۱/۴۶	۱/۸ e۱۱	۳/۳ e۱۱	۲/۶ e۱۱	"
	۵۰W	SF _۶	۵۳۲	۰/۹۱	۴/۵۵	۱۲/۹۴	۹/۷۳	۱۱/۳۴	۱/۹ e۱۱	۳/۴ e۱۱	۲/۷ e۱۱	"
۳۰s	۲۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۱۸	۵.۸۸	۱۴/۷۴	۱۱/۰۸	۱۲.۹۱	۱/۴ e۱۱	۲/۶ e۱۱	۲/۱ e۱۱	"
	۳۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۰۹	۵.۳۴	۱۴/۱۷	۱۰/۶۵	۱۲.۴۱	۱/۶ e۱۱	۲/۸ e۱۱	۲/۲ e۱۱	"
	۴۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۰۵	۵/۲۲	۱۳/۹۰	۱۰/۴۵	۱۲.۱۸	۱/۶ e۱۱	۲/۹ e۱۱	۲/۳ e۱۱	"
	۵۰W	SF _۶	۵۳۲	۱/۰۱	۵/۰۱	۱۳/۶۴	۱۰/۲۵	۱۱.۹۴	۱/۷ e۱۱	۳/۰ e۱۱	۲/۴ e۱۱	"
۱۰s	۵W	SF _۶	۵۱۲	۱/۱۱	۴/۷۷°	۴/۷۷°	۴/۷۷°	-	-	-	-	[۴۹]
	۴۰W	SF _۶	۵۳۲	۰/۴۰	۱/۹۸°	۱/۹۸°	۱/۹۸°	-	-	-	-	[۵۰]
	۵۰W	CF _۴	۵۱۴	۰/۸۰	۳/۴۹°	۳/۴۹°	۳/۴۹°	-	-	-	-	[۵۱]
۲۰s	۵W	SF _۶	۵۱۲	۰/۵۰	۲/۱۵°	۲/۱۵°	۲/۱۵°	-	-	-	[۵۰]	

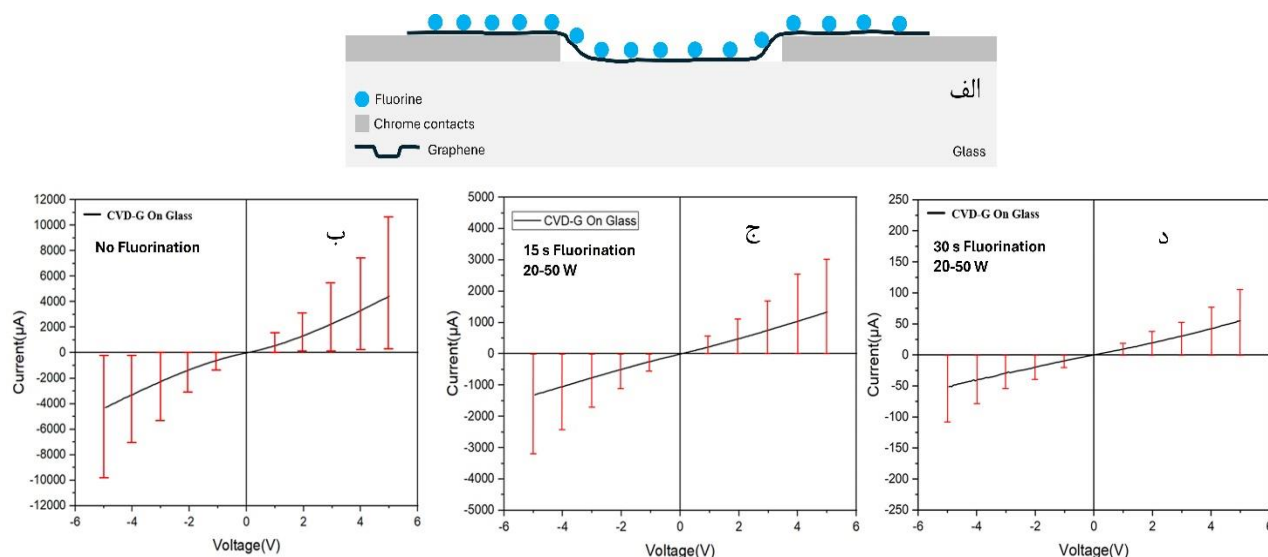
روند مشابه کاهش می‌یابد. L_D همچنین مربوط به تراکم نقص-ها یا $n_D(\frac{1}{cm^2}) = 10^{12} / (\pi L_D^2)$ است که از رابطه (۳) حاصل می‌شود [۴۸]:

$$n_D(\frac{1}{cm^2}) = (1/8 \pm 0/5) \times 10^{22} (1/\lambda_L^2) (I_D / I_G), \quad (3)$$

به طور یکنواخت از صفر تا ۵۰ W کاهش می‌یابد. این کمیت با فاصله نقص‌ها یا L_D ، از طریق (۲) مرتبط است [۴۸]:

$$L_D^2 (nm^2) = (1/8 \pm 0/5) \times 10^{-9} \lambda_L^2 I_G / I_D, \quad (2)$$

بنابراین، زمانی که L_a کاهش می‌یابد، فاصله بین نقص‌ها نیز با



شکل ۷. (الف) طرح‌وارهٔ قطعه گرافن فلئوئوردار شده، (ب) نمودار میانگین I-V گرافن/شیشه قبل از فلئوئوردار شدن و بعد از فلئوئوردار شدن در (ج) زمان ۱۵s و (د) زمان ۳۰s در توان‌های ۲۰-۵۰ W پلاسما.

عمل می‌کنند. از آنجایی که گرافن بسیار نازک است، دسترسی مستقیم به آن جهت اندازه‌گیری‌های الکتریکی با کاوشگرهای سوزنی نوک تیز، چالش برانگیز است؛ چون هر بار اتصال سوزن به گرافن، احتمال پارگی در گرافن را بیشتر می‌کند. استفاده از اتصالات الکتریکی به عنوان واسطه، از این مشکلات پیش‌گیری می‌کند. در گرافن بدون عیب و نقص، با اعمال ولتاژ، تحرک‌پذیری الکترون‌ها افزایش می‌یابد و الکترون‌ها بدون پراکندگی مسیری متفاوت را می‌پیمایند و همگی بدون مانع به نقطهٔ هدف می‌رسند. اما در گرافن CVD که از فرایند انتقال با پلیمر دارای ناخالصی‌ها، چروکیدگی‌ها، پارگی‌ها و عدم پیوستگی‌های مختلف است، حرکت الکترون‌ها پر از مانع است [۵۲]. مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ گرافن بر روی شیشه قبل و بعد از عامل‌دار شدن با پلاسما گاز SF₆ در دو زمان ۱۵ و ۳۰s مورد بررسی قرار گرفته است. در این اندازه‌گیری‌ها مطابق با شکل ۷ با توجه به بازهٔ ولتاژ در منابع علمی مشابه [۵۳]، ولتاژ در محدودهٔ ۵ V- تا ۵ V اعمال شده است. حدود ۳۰ نمونه در زمان ۳۰s و ۱۲ نمونه در زمان ۱۵s در این مطالعه بررسی شدند و میانگین رفتار جریان-ولتاژ آنها با مشخص کردن میزان خطا، در شکل ۷ آمده است. در زمان ۱۵s، مقدار جریان متوسط در نمونه‌های قبل از

با توجه به موارد فوق، انتظار می‌رود که n_D با کاهش L_D و افزایش L_D ۳ نشان می‌دهد که در فلئوئوراسیون ۱۵s مقدار n_D تقریباً به طور یکنواخت از ۲۰W به ۵۰W افزایش می‌یابد، در حالی که این مقدار در فلئوئوراسیون ۳۰s از ۲۰W به ۵۰W بسیار سریع‌تر افزایش می‌یابد. مقدارهای خطا و متوسط L_D و n_D در اینجا محاسبه و گزارش شده است. کاهش $I_{G/D}$ و افزایش $I_{G/2D}$ با افزایش زمان پلاسما در این کار مشابه با مطالعات دیگر در پژوهش‌های مربوط به گرافن CVD تک‌لایه [۴۹-۵۱] است.

۳.۳ رفتار الکتریکی گرافن فلئوئوردار شده

گرافن در حالت خالص، ماده‌ای با گاف انرژی صفر است؛ به همین دلیل است که تجمع الکترون در نوار رسانش آن آسان است. با اعمال ولتاژ بین دو سر نمونهٔ گرافن، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند. این مسئله در برابر الکتریکی الکترون‌ها بسیار اهمیت دارد. تحرک‌پذیری از نسبت سرعت سوق به میدان الکتریکی (ناشی از اختلاف پتانسیل) در ماده به دست می‌آید. اتصالات الکتریکی که قبل یا بعد از انتقال گرافن بر روی بستر دلخواه، تولید می‌شوند به‌عنوان عوامل تزریق الکترون در حضور اختلاف پتانسیل

از روش‌های دیگر به دست آوردن گاف انرژی گرافن، بررسی میزان هدایت الکتریکی نمونه با تغییرات دما است که این مورد هم نیازمند یک چیدمان دقیق آزمایشگاهی است و با آزمون و خطاهای صورت گرفته در این پژوهش، نتایج تکرارپذیری حاصل نشده است. بنابراین، انجام چنین آزمایش‌های دقیقی به آینده موکول می‌شود. نکته بعدی در تحلیل نتایج فوق، عدم وجود رابطه معنی‌دار بین توان‌های پلاسماهای گاز SF₆ بوده است؛ به نحوی که امکان تمایز نمودار جریان ولتاژ نمونه‌های اندازه‌گیری شده بر حسب توان پلاسما وجود نداشته است. دلیل این مسئله هم به تفاوت‌های ماهوی بین هر دو نمونه گرافن انتقال یافته برمی‌گردد.

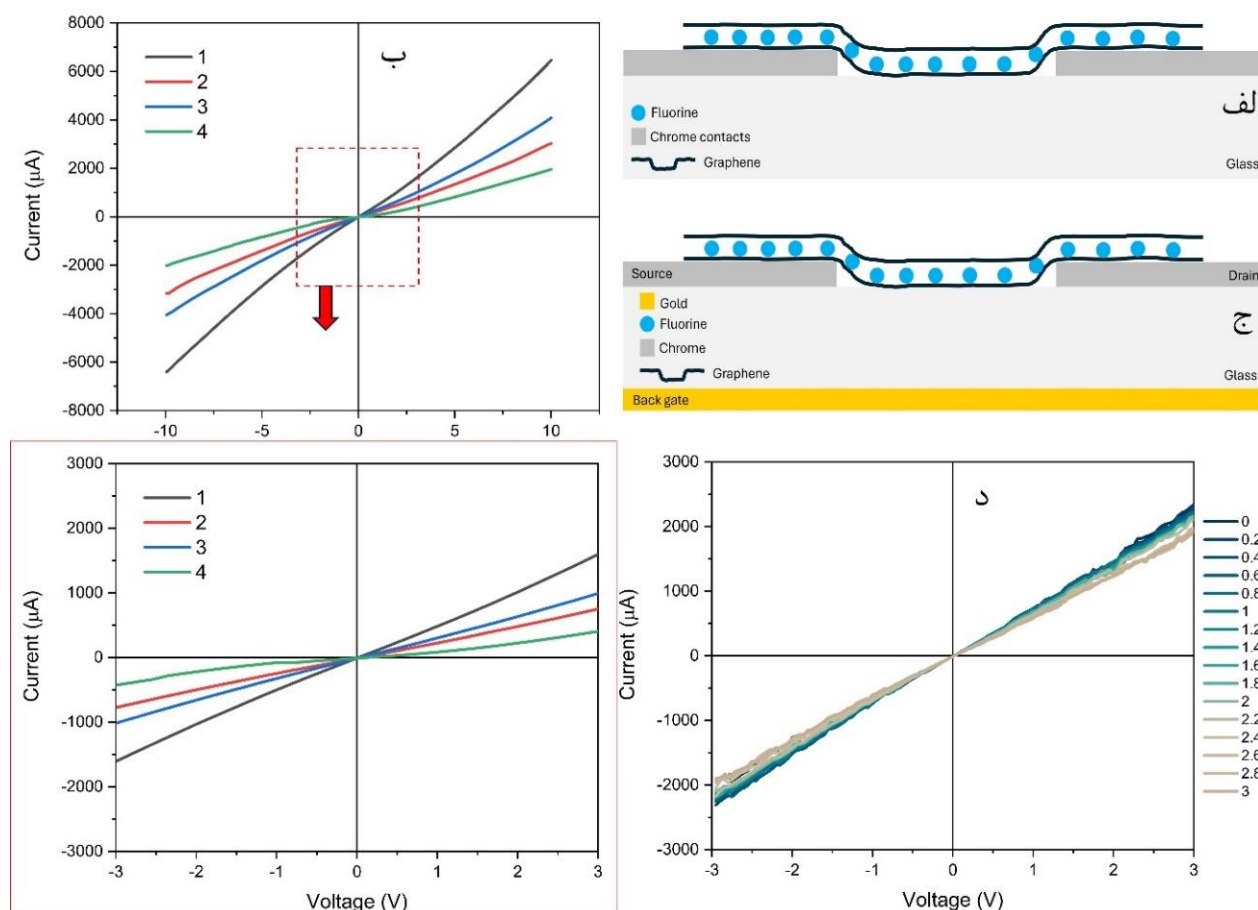
از نتایج بخش قبل مشخص شد که افزایش توان پلاسما در یک زمان مشخص، موجب افزایش گروه‌های فلئوئور نسبت به کربن می‌شود و بر همین اساس، جریان عبوری از نمونه‌های در معرض پلاسما با توان بالاتر، از نمونه‌های در معرض پلاسما با توان پایین‌تر، کمتر است. در مطالعات مشابه در [۶۱] بعد از فلئوئوردار کردن گرافن در بازه ولتاژ ۸ V تا ۸ V-۸ جریانی به ۳۵ μA رسیده و در مطالعه‌ای دیگر در [۶۲] با گذشت ۴۰ دقیقه از زمان عامل‌دار کردن در بازه ولتاژ ۱ V- تا ۱ V-۱، جریانی به ۴ μA رسیده است. آنچه اینجا اهمیت دارد این است که پلاسماهای گاز SF₆ در زمان ۳۰ s، گرافن تک‌لایه با رسانایی خیلی خوب را به گرافن تک‌لایه با رسانایی صفر مبدل می‌کند. این مسئله در تولید قطعات الکترونیکی که نیازمند بستر عایق با ضخامت اتمی‌اند، بسیار اهمیت دارد. بنابراین، اعمال زمان مناسب پلاسماهای گاز فلئوئوردار منجر به تولید تک‌لایه اتمی با رسانایی صفر می‌شود.

۴.۳. فلئوئور ساندویچ شده بین دو تک‌لایه گرافن

تک‌لایه گرافن CVD بر روی لایه گرافنی که قبلاً فلئوئوردار شده بود، انتقال یافت و رفتار جریان-ولتاژ آن بررسی شد. این مرحله با انتقال چهار نمونه گرافن جدید تک‌لایه بر روی گرافن‌هایی که طی زمان ۳۰ s فلئوئوردار شده بودند و جریان صفر نشان داده بودند انجام شد. طرح‌واره فلئوئور ساندویچ شده بین دو لایه گرافن در شکل ۸ الف نشان داده شده است.

فلئوئوردار شدن تقریباً دو برابر جریان متوسط در نمونه‌های بعد از فلئوئوردار شدن است و البته رفتار جریان-ولتاژ در هر دو حالت، مطابق انتظار برای گرافن تک‌لایه [۳۹]، یک رفتار تقریباً خطی است. در زمان ۳۰ s، مقدار جریان متوسط در نمونه‌های قبل از فلئوئوردار شدن بسیار بیشتر از جریان متوسط در نمونه‌های بعد از فلئوئوردار شدن است. در ۲۵ نمونه از این ۳۰ نمونه، جریان الکتریکی به مقدار صفر رسیده و صرفاً در ۵ نمونه، جریان مخالف صفر اندازه‌گیری شده که مقدار متوسط آنها حدوداً به بیشینه ۵۰ μA رسیده است.

یکی از دلایل تفاوت در مقدار جریان در نمونه‌های مختلف و بروز خطاهای نشان داده شده، تفاوت ماهوی بین نمونه‌های گرافن انتقال یافته است. هیچ دو نمونه‌ای از گرافن CVD بعد از شستشوی پلیمر واسطه، رفتار عیناً مشابهی ندارند و اصولاً باید در این نوع نمونه‌ها رفتار هر نمونه قبل از عامل‌دار شدن با همان نمونه بعد از عامل‌دار شدن مقایسه شود؛ چرا که توزیع آلودگی‌های به‌جا مانده از پلیمر، به طور موضعی در نمونه‌های مختلف متفاوت است. آنچه مشخص است این است که ماهیت رفتاری جریان با حضور گروه‌های فلئوئور تغییر نمی‌کند ولی اندازه جریان به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. با افزایش زمان فلئوئوردار شدن از ۱۵ s به ۳۰ s جریانی عبوری به شدت افت می‌کند و نمونه‌ها تقریباً نارسا می‌شوند. یکی از دلایل مهم این مسئله، الکترون‌گاتیوی بالای فلئوئور است و این که فلئوئور تا حد زیادی الکترون‌خواه است [۵۴]؛ لذا در پیوند با اتم‌های کربن در گرافن، ترجیح به جذب الکترون‌ها به سمت خود دارد و همین باعث کاهش تعداد الکترون‌های مشارکت‌کننده در ترابرد می‌شود. به همین علت رسانایی الکتریکی گرافن کاهش می‌یابد و احتمالاً مطابق با پیش‌بینی‌های نظری و مشاهدات تجربی [۵۵-۵۷]، گاف انرژی از مقدار صفر در گرافن خالص، به مقادیر قابل توجهی افزایش می‌یابد. در این پژوهش، امکان اندازه‌گیری گاف انرژی نبوده است. یکی از روش‌های استاندارد تعیین گاف انرژی، طیف‌سنجی UV-vis است. مطالعات تجربی و نظری [۵۸-۶۰]، نشان می‌دهد گرافن چه در حالت کاملاً خالص و چه در حالت فلئوئوردار شده، نسبت به این طیف، شفاف است و قله نمی‌دهد.



شکل ۸. طرح‌واره قطعه دولایه گرافن با فلئوئور ساندریج شده (الف) با دروازه، (ج) بدون دروازه، (ب) رفتار جریان ولتاژ چهار نمونه دولایه گرافن که جریان الکتریکی احیا شده دارند، (د) رفتار جریان ولتاژ قطعه (ج) با دروازه پشت.

دروازه اعمالی در اینجا توان تغییرات مؤثر در جریان گرافن بالایی را نداشته است (شکل ۸، د).

۴. نتیجه‌گیری

در اینجا از عایق شیشه به عنوان بستر مناسب برای انتقال گرافن استفاده شده است. پیش از انتقال گرافن، اتصالات الکتریکی کروم از طریق الگودهی فوتولیتوگرافی بر بستر مورد نظر تولید شده‌اند. نمونه‌های گرافن در دو زمان ۱۵ و ۳۰s توسط پلاسمای گاز SF_6 عامل‌دار شده‌اند. کیفیت، پیوستگی، حفره‌ها و ساختار گرافن از طریق تحلیل‌های میکروسکوپ اپتیکی، الکترونی و نیروی اتمی و نیز طیف‌سنجی رامان و پراش پرتو الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. سرانجام به وسیله کاوشگر چهارنقطه‌ای، رفتار جریان-ولتاژ قبل و بعد از

شکل ۸ ب نشان می‌دهد که در لایه بالایی جریان برقرار است. هرچند مقادیر جریان از یک نمونه به نمونه دیگر (به دلایلی که شرح داده شد)، متفاوت است. لذا لایه نارسای گرافن فلئوئوردار شده به‌عنوان بستر زیرین، محدودیتی در تولید جریان گرافن جدید ایجاد نمی‌کند. بنابراین، به روشی ساده، امکان ایجاد اتصال دو ماده دویعدی تک‌لایه رسانا/نارسانا فراهم شده است و میزان رسانایی لایه زیرین را می‌توان با تغییر پارامترهای پلاسمای گاز SF_6 تغییر داد و مهندسی کرد. طرح‌واره شکل ۸ ج نشان‌دهنده دروازه ایجاد شده با فرایند لایه نشانی طلا در پایین شیشه است. ضخامت دروازه به اندازه ضخامت شیشه است. در مورد یک نمونه با بستر سیلیکون، این ساختار معادل یک ترانزیستور اثر میدان عمل می‌کند. در اینجا بستر شیشه، می‌تواند در ترانزیستورهای لایه نازک کاربرد داشته باشد. ولتاژ

فلئوئوردار شدن، با افزایش زمان و توان پلاسما، حاکی از تضعیف شبکه بلوری گرافن و افزایش تعداد عیوب و نقص‌های شبکه است و این موارد به صورت کمی از طیف‌های رامان استخراج و تحلیل شده است. در نهایت، فلئوئور بین دولایه گرافن رسانا و نارسانا ساندویچ شده و جریان الکتریکی، بازیابی شده است. با این حال، اعمال ولتاژ دروازه تأثیر ناچیزی بر تغییر جریان عبوری از گرافن داشته و تأثیرگذاری فلئوئوردار شدن در چنین ساختاری، به مطالعات بیشتر نیازمند است.

عامل دار شدن نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. نتایج این تحقیق نشان داده که در یک زمان مشخص، با توجه به تفاوت‌های ساختاری بین نمونه‌های گرافن CVD، توان پلاسما بین ۲۰ تا ۵۰ W، عامل تأثیرگذاری در مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ نیست بلکه پارامتر تأثیرگذار در این بازه، زمان پلاسما است. ۱۵ s پلاسما گاز SF₆ جریان عبوری از گرافن تک‌لایه را به خاطر الکترون‌گاتیویته بالا، کاهش می‌دهد و افزایش زمان پلاسما به ۳۰ s، رسانایی گرافن را در اکثر نمونه‌ها کاملاً از بین می‌برد و گرافن با ضخامت یک لایه اتمی را به ماده دویعدی عایق تبدیل می‌کند. طیف‌سنجی رامان گرافن تک‌لایه بعد از

مراجع

1. X Li, et al., *Science* **324** (2009) 5932.
2. D Pradhan, et al., *J. Appl. Phys.* **123** (2017).
3. K S Novoselov, et al., *Science* **306** (2004) 666.
4. S Stankovich, et al., *Nature* **442** (2006) 282.
5. A Aghigh, et al., *Desalination* **365** (2015) 389.
6. Y Han, Z Xu, and C Gao, *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 3693.
7. K A Mahmoud, et al., *Desalination*, **356** (2015) 208.
8. S P Surwade, et al., *Nat. Nanotechnol.* **10** (2015) 459.
9. X Lu, et al., *Biosens. Bioelectron.* **62** (2014) 134.
10. J Zhang, et al., *Biosens. Bioelectron.* **26** (2010) 371.
11. J Yin, et al., *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 378.
12. S Park, et al., *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 258.
13. B Song, et al., *Nano Energy*. **16** (2015) 470.
14. S Wang, et al., *Nano Lett.* **10** (2009) 92.
15. C Wetzl, et al., *Angewandte*, **6** (2022).
16. S Tang, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013).
17. A S Kazemi, et al., *Desalination*, **508** (2021).
18. Z Nataj, et al., *Appl. Phys. A* **127** (2021) 874.
19. H Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **8** (2016) 8652.
20. J Ek Weis, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 1081.
21. J Son, *Nano Lett.*, **21** (2021) 891.
22. Antonova IV, et al., *J. Material Sci. Eng.* **6** (2017).
23. W Wu, *Nanoscale* **9** (2017) 7342.
24. I V Antonova, et al., *Mat. Des.* **164** (2019).
25. W Feng et al., *Advanc. Sci.* **3**(2016) 1.
26. H Wang, et al., *Sci. Rep.* (2020) 1.
27. R Stine, *Nano Lett.* **13** (2013) 4311.
28. H Wang, M Narasaki, and Z Zhang, *Sci. Rep.* **10** (2020) 17562.
29. A Mark Fanton, et al., *ACS Nano* **5** (2011) 8062.
30. D McNerny, B Viswanath, and D Copic, et al., *Sci. Rep.* **4** (2014) 5049.
31. Y Yuan, et al. *Vacuum* **202** (2022) 111136.
32. J Sun, et al., *Nano Lett.* **15** (2015) 5846.
33. H Lin, et al., *Nat. Photon* **11** (2017) 798.
34. K Wang, et al., *Nat. Commun.* **15** (2024) 5040.
35. D Geng, et al., *Nat. Electronics* **6** (2023) 963.
36. Y Kuo, *Electrochem. Soc. Interface.* **22** (2013), 55.
37. A F Paterson and T D Anthopoulos, *Nat. Comm.* **9** (2018) 5264.
38. G Xiaojun et al., *IEEE Trans. Electron Devices* **64**, **5** (2017)1906.

39. J Manion and B H Lessard, *Nat. Rev. Mater.* **9** (2024) 377.
40. M Pourkhiabi and A S Kazemi, *Appl. Phys. A* **130** (2024) 345.
41. A S Kazemi, S M Hosseini, and Y Abdi, *Desalination* **451** (2019) 160.
42. A S Kazemi, et al., *Desalination* **451** (2019) 148.
43. B Azodzadegan and A S Kazemi, *In peer review* (2024).
44. R Saito, et al., *Advanc. Phys.* **60** (2011), 413.
45. A C Ferrari and J Robertson, *Phys. Rev. B.* **61** (2000) 14095.
46. J B Wu, et al., *Chem. Soc.* **47** (2018) 1822.
47. A C Ferrari, *J. Robertson Phys. Rev. B.* **61** (2000) 14095.
48. L G Cançado, et al., *Nano Lett.* **11** (2011) 31903196.
49. A C Ferrari and D M Basko, *Nat. Nanotech.* **8** (2013) 235.
50. H Zhang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 8652.
51. L Cheng, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016) 5002.
52. T Lim and S Ju, *Surface & Coatings Technol.* **328** (2017) 89.
53. H Wong, M A Anwar, and S Dong, *Results In Physics*, **29** (2021) 104744.
54. F C Rufno, et al., *Carbon. Trends.* **4** (2021) 100056.
55. H Wang, et al., *Sci. Rep.* **10** (2020) 17562.
56. F Shayeganfar, *J. Phys. Chem. C.* **119** (2015) 12681.
57. T Xiaohui et al., *Sensors*, **21** (2021), 1443.
58. W Feng, et al., *Adv. Sci.* **3** (2016) 1500413.
59. W Li et al., *Carbon* **99** (2016) 348.
60. I Matulková, et al., *Carbon* **124** (2017) 250.
61. A Stathis et al., *Nanomaterials* **12** (2022) 152.
62. H Wang and M. Narasaki, *Sci. Rep.* (2020) 17562.