

مطالعه سازوکار رفتاری تراشه‌های ساخته شده از ترکیب اکسید گرافن و پرمنگنات پتاسیم

فاطمه حق شناس گرگابی^۱، کمال اسدی^۲، و داود عباس‌زاده^{*۱}

۱. دانشکده فیزیک دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، گاوازنگ، زنجان

۲. گروه فیزیک، دانشگاه بٹ، کلاورتون داون، بٹ BA2 7AY، انگلستان

پست الکترونیکی: d.abbaszadeh@iasbs.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۱/۰۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۰۴/۳۱)

چکیده:

اکسید گرافن، شکل نیمه اکسید شده گرافن و عایق الکتریکی است. از اکسید گرافن می‌توان در ساخت قطعات الکترونیکی با مقاومت و ظرفیت متغیر (مقاومت حافظه‌دار و حافظه ظرفیتی) و میکروابرخازن‌ها با ساختار فلز/عایق/فلز استفاده کرد که تغییر حالت قطعه بر اساس رشد خوشه‌های گرافن در اثر کاهش لایه اکسید گرافن رخ می‌دهد. این فرایند رشد خوشه‌ها، یک فرایند الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر است که به پارامترهای زیادی چون میزان میدان الکتریکی اعمالی و رطوبت محیط بستگی دارد و با کنترل آن می‌توان قطعات پایدار به منظور حافظه ظرفیتی یا ابرخازن ساخت. در این تحقیق از ماده اکسند پرمنگنات پتاسیم برای کنترل سرعت فرایند کاهش اکسید گرافن استفاده شده است و با توجه به مقدار پرمنگنات پتاسیم و مقدار میدان الکتریکی اعمالی در شرایط محیطی سه رفتار در ولتاژتری نمونه مشاهده می‌شود که می‌توان از این ساختار در ساخت مقاومت حافظه‌دار، قطعات یونی (ابزارهایی که فرایند یونی در آنها غالب است) و میکروابرخازن استفاده کرد. در این تحقیق، نتایج به‌دست آمده بررسی و عملکرد قطعات مورد نظر مطالعه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: گرافن، اکسید گرافن، فرایند کاهش اکسید گرافن، پرمنگنات پتاسیم، مقاومت حافظه‌دار، حافظه ظرفیتی، میکروابرخازن.

اکسید گرافن^۱ (GO) یک شکل نیمه اکسید شده از گرافن است

که در مقیاس بزرگ با استفاده از روش‌های کم هزینه در حضور عوامل اکسند تولید می‌شود، و مهمترین مشتق گرافن است که به طور گسترده مطالعه شده است [۲]. اکسیدهای گرافن، به ویژه آنهایی که با اکسیدانت‌های پرمنگنات (KMnO_4) تهیه شده‌اند، سطح مقطع و قابلیت فعالیت الکتروشیمیایی بالای این دسته از مواد، آن را برای ساخت تراشه‌های لایه نازک مناسب می‌سازد. از کاربردهای آن می‌توان ساخت قطعات ذخیره‌سازی پیشرفته انرژی، حافظه‌های الکترونیکی، حافظه‌های ظرفیتی، مقاومت‌های حافظه‌دار و حسگرها را نام برد [۳ و ۴]. به دلیل ساختار ساده، مقیاس‌پذیری و روش سنتز آسان، استفاده از اکسید گرافن در

۱. مقدمه

پیشرفت مواد الکترونیکی برای ساخت قطعات الکترونیکی به ویژه با کشف گرافن و مشتقات آن، پیشرفت‌های چشم‌گیری به همراه داشته است. گرافن، یک لایه از اتم‌های کربن است که در ساختاری لانه زنبوری مانند مرتب شده‌اند. این ماده به دلیل ویژگی‌های استثنایی الکتریکی، حرارتی و مکانیکی خود بسیار مورد توجه جوامع علمی تجربی و نظری قرار گرفته است. ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن زمینه جدیدی را در علم مواد و فیزیک ماده چگال باز کرده است که به کاربردهای فناورانه گسترده‌ای منجر شده است [۱].

ساخت تراشه‌های الکترونیکی مانند مقاومت‌های حافظه‌دار، قطعات یونی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق به مطالعه عملکرد قطعات ساخته شده از اکسید گرافن و کامپوزیت اکسید گرافن و پرمنگنات پتاسیم می‌پردازیم که این ترکیب بین دو الکتروود طلا محصور شده است.

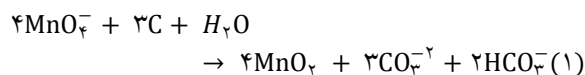
با اعمال میدان الکتریکی خارجی بالاتر از ولتاژ الکترولیز آب (۱/۲۳ ولت) به قطعه ساخته شده از اکسید گرافن، می‌توان حالت‌های مقاومت و حافظه داخلی متفاوت و پایدار که مشخصات اصلی مقاومت حافظه‌دار^۱ است به وجود آورد. تحقیقات تجربی زیادی در این زمینه انجام شده و به چاپ رسیده‌اند [۵]. برای مثال می‌توان به توسعه کلیدزنی و رفتار سیناپسی در مقاومت حافظه‌دار Ag/GO/FTO توسط ساهو و همکاران، و همچنین ساخت پرتکرار مقاومت حافظه‌دار لایه نازک Au/GO/Au برای کاربردهای نرومورفیک توسط حق‌شناس و همکاران نام برد [۸،۶].

سازوکار کلیدزنی پیشنهادی در اکسیدگرافن بر پایه رشد خوشه‌ای گرافن در اکسید گرافن کاهش یافته (rGO)^۲ است. در این تراشه (قطعه) با اعمال میدان الکتریکی، اکسیدگرافن با آب یا رطوبت محیط به صورت الکتروشیمیایی واکنش می‌دهد و بخشی از اکسیدگرافن که ماده‌ای عایق است به گرافن که رسانا است کاهش می‌یابد [۹،۸،۱۰].

از دیگر کاربردهای مهم اکسید گرافن و گرافن استفاده از آن‌ها برای ساخت الکتروودهای ابرخازن‌ها است. امروزه، ابرخازن‌ها به دلیل چگالی توان بالا و چرخه‌های شارژ-دشارژ سریع و زیاد، اهمیت قابل توجهی پیدا کرده‌اند [۱۱]. در حال حاضر توسعه میکرو ابرخازن‌ها (MSCs) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا نیاز به ذخیره انرژی کارآمد در ابعاد کوچک را که برای تامین انرژی نسل بعدی دستگاه‌های الکترونیکی کوچک ضروری است، برطرف می‌کند. ابرخازن‌های مبتنی بر گرافن علاوه بر این که ظرفیت خازنی بالا را تضمین می‌کنند، یک ماده سازگار با محیط زیست است که اهمیت بالایی برای توسعه فناوری‌های روز دارد [۱۳،۱۴،۱۵]. گرافن و مشتقات آن به دلیل قابلیت ساخت آن به

صورت لایه نازک کاندید مناسبی برای ساخت میکرو ابرخازن‌ها هستند. برای مثال می‌توان به ساخت میکرو ابرخازن بر پایه الکتروود از جنس اکسید گرافن احیا شده و کامپوزیت‌های نانولوله کربنی با عملکرد فوق‌العاده بالا در انتقال توان توسط بیداغی و همکاران، و همچنین توسعه میکرو ابرخازن نامتقارن انعطاف‌پذیر تمام حالت جامد مبتنی بر نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWNT)/rGO آلاییده شده با نیتروژن توسط ایکس و همکاران اشاره کرد [۱۹،۲۰].

همان‌طور که بیان شد سرعت کاهش اکسیدگرافن به عوامل محیطی بستگی داشته و ماهیتی برگشت‌ناپذیر دارد. بنابراین، برای کنترل کلیدزنی در تراشه‌های مقاومتی و پایداری در ذخیره بار به یک عامل کنترل کننده سرعت کاهش اکسیدگرافن، نیاز است [۱۵]. پرمنگنات پتاسیم (KMnO_۳) به عنوان یک عامل اکسنده قوی، به طور گسترده‌ای در سنتز اکسید گرافن (GO) از گرافیت به کار می‌رود و نقش به‌سزایی در تغییر ساختار و ویژگی‌های گرافن، به ویژه رسانایی الکتریکی آن، ایفا می‌کند [۱۶]. پرمنگنات پتاسیم طبق واکنش پیشنهادی زیر باعث اکسید شدن کربن‌های موجود در فرایند ساخت GO می‌شود:



همان‌طور که از واکنش بالا استنتاج می‌شود پرمنگنات باعث ورود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن به شبکه گرافن می‌شود که به طور مؤثری ساختار sp^۲ کربنی را تخریب و میزان پیوندهای sp^۳ را افزایش می‌دهد. این فرآیند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده را به طور چشم‌گیری تغییر می‌دهد. ساختار sp^۲ بین کربن‌های گرافن مسئول بالا بودن رسانندگی گرافن بوده و در صورتی که پیوندهای مزدوج به پیوندهای یگانه بین کربن‌ها تبدیل شوند رسانندگی به شدت افت خواهد کرد. مقدار اکسیداسیون به مقدار پرمنگنات سدیم بستگی دارد که کاملاً با یافته‌های ما سازگار است [۲۱،۲۴].

وارد شدن گروه‌های اکسیژن‌دار منجر به ایجاد نقص‌های ساختاری در شبکه گرافنی شده، بلورینگی ماده را کاهش داده و بی‌نظمی‌هایی را ایجاد می‌کند؛ این موارد از طریق روش‌هایی

۲. بخش تجربی

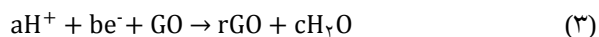
اکسیدگرافن مورد استفاده در این مقاله با استفاده از روش هامرز سنتز شده است (شکل ۱. الف) [۱۷، ۱۵]. محلول اکسیدگرافن با غلظت ۴ میلی گرم در یک میلی لیتر آب یون زدایی شده (کمتر از ۱/۰ میکروزیمنس) تهیه شد. سپس محلول ۱ میلی گرم بر میلی لیتر و ۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر پرمنگنات پتاسیم با آب یون زدایی شده را تهیه و با مخلوط کردن مقدار لازم از محلول پرمنگنات در محلول اکسید گرافن با درصد وزنی مورد نیاز ($\text{KMnO}_4 \text{ GO: } x\% \text{wt}$) که مقدار x برابر است با ۰٪، ۱٪، ۱۰٪، برای ساخت تراشه استفاده شد.

بسترهای شیشه‌ای پس از شسته شدن با آب و صابون و آب یون زدایی شده در اتانول و متعاقباً پروپانول در حمام فراصوت هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه فراصوت دهی شدند. برای ارتقای ترشوندگی بسترها در دستگاه پلاسمای UV/O_3 به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. الکترو د پایینی از طریق یک ماسک سایه به ترتیب ۱ نانومتر کروم (برای افزایش چسبندگی فلز به شیشه) و متعاقباً طلا تا ضخامت ۴۰ نانومتر به روش تبخیر فیزیکی لایه نشانی شد. لایه نشانی $\text{KMnO}_4 \text{ GO: } x\%$ با استفاده از پوشش قطره‌ای و خشک شدن آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت دوازده ساعت انجام شد و لایه‌های حاصل شده ضخامتی بین ۲ تا ۵ میکرومتر دارند. الکترو د بالا از جنس طلا و به ضخامت ۶۰ نانومتر با روش تبخیر حرارتی لایه نشانی شد. شکل ۱. ب، نشان دهنده ساختار نمونه ساخته شده است. ردیف‌های عمودی الکترو د طلای زیرین با ماده قهوه‌ای اکسید گرافن لایه نشانی شده است و ردیف‌های افقی لایه طلای لایه نشانی شده روی هستند.

آزمون الکتروشیمیایی جریان-ولتاژ چرخه‌ای^۶ با دستگاه راداستات ۱۰ و نرخ اسکن ۵۰ mV/s در شرایط محیط انجام شده است. تصاویر نوری با استفاده از میکروسکوپ نوری در حالت بازتابی گرفته شدند.

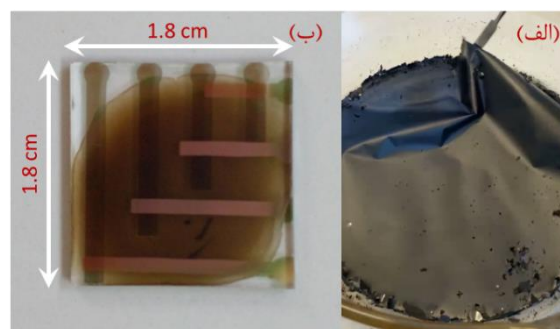
مانند پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی رامان و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تأیید شده‌اند [۲۶، ۲۵]. پرمنگنات پتاسیم با اکسایش گرافن و ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن دار، شبکه‌ی sp^2 آن را تخریب کرده و رسانایی الکتریکی را به طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. میزان این اثر به مقدار KMnO_4 بستگی دارد. این تغییرات GO و rGO را برای کاربردهایی نظیر ابرخازن‌ها و حسگرها مفید می‌سازد [۲۷، ۲۵]. بنابراین، در این پژوهش برای مقابله با کاهش اکسید گرافن در تراشه، از ماده پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) استفاده شده است تا سرعت کاهش اکسید گرافن در حضور رطوبت و میدان الکتریکی کنترل شود. برای آزمایش امکان پذیری اکسایش اکسید گرافن و یا جلوگیری از کاهش آن، اکسید گرافن در درصدهای مختلفی با پرمنگنات پتاسیم آلانیده شد و سپس تحلیل ولتاژ جریان آنها اندازه‌گیری شد که در ادامه به بررسی این نتایج پرداخته می‌شود. نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق دو کاناله بوده و ساختار MIM (فلز/عایق/فلز)^۱ دارند که بسته به مواد قرار گرفته بین دو الکترو د، ولتاژ اعمال شده، ابعاد لایه عایق، شرایط محیطی و میزان ماده اکسند در گرافن کاهش یافته، می‌توان سه رفتار متفاوت کلید زنی مقاومتی^۲، رفتار انتقال یونی به همراه رسانش الکترونی^۳ و رفتار ابرخازنی مشاهده کرد. با کنترل عامل‌های گفته شده می‌توان تراشه دلخواه با رفتار مقاومت حافظه‌دار^۴، قطعه یونی^۵ یا میکرو ابرخازن را داشت. این که فقط با کنترل مقدار ماده اکسند در یک ساختار تک لایه‌ای می‌توان رفتارهای متفاوتی مشاهده کرد و طی یک فرایند ساده این کار را انجام داد و قطعات متفاوتی را ساخت، هم از نظر سازوکارهای فیزیکی (فرایند انتقال الکترون و یون) و شیمیایی (واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی)، و هم از نظر ساخت تراشه‌ها که می‌توان برای کاربردهای مناسبی که در بالا ذکر شد عملکردش را بهینه سازی کرد، در خور توجه است.

۱. Metal/Insulator/Metal
۲. Resistive switching
۳. Capacitive switching
۴. Memristor
۵. Memcapacitor
۶. Cyclic voltammetry



این فرایند در شکل ۲. ب به صورت طرح‌واره نشان داده شده و اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) طبق سازوکاری که در بالا توضیح داده شد تشکیل شده و به تدریج به سوی الکتروود کار رشد می‌کند. برای تایید این فرایند، در شکل ۲. ج تصویربرداری میکروسکوپی انجام شده از نمونه‌های Au/GO/Au را هنگام اعمال چرخه‌ای ولتاژ نشان می‌دهد. با رشد خوشه‌ها مقاومت نمونه به آرامی کاهش می‌یابد تا اولین خوشه گرافن به الکتروود کار برسد. به محض رسیدن خوشه گرافن به الکتروود مقابل، افزایش جریان بسیار زیادی در نمونه خواهیم داشت و لایه از حالت عایق به حالت رسانا گذار فاز می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲. الف مشاهده می‌شود، قبل از رسیدن خوشه گرافن به الکتروود مقابل، افزایش جریان خیلی کم است و در چرخه ۶۵ خوشه‌ای از گرافن به الکتروود مقابل می‌رسد و به دلیل اتصال کوتاه افزایش جریان قابل توجهی رخ می‌دهد و رسانندگی نمونه در چرخه‌های (چرخه‌های ۶۶ و ۶۷) به بعد ثابت می‌ماند.

تشکیل rGO هنگام اعمال ولتاژ چرخه‌ای دوقطبی^۱ هم اتفاق می‌افتد. با این تفاوت که با تغییر قطبش، rGO از هر دو الکتروود رشد کرده و هنگامی که دو خوشه از rGO به هم می‌رسند، این افزایش جریان اتفاق می‌افتد. برای این نمونه، ولتامتری چرخه‌ای (۰ V → ۲/۵ V → ۰ V → -۲/۵ V → ۰ V) با نرخ اسکن ۴ mV/s (۵۰) در دمای اتاق (۲۵°C ± ۳) و رطوبت ۳۵ ± ۵٪ انجام شده است و در شکل ۳. الف چرخه اول تا چهارم و ۳. ب تمام چرخه‌ها را نشان می‌دهند. شکل ۳. الف نشان می‌دهد که نمونه جریان بسیار پایینی را در چرخه‌های اول از خود عبور می‌دهد و به ازای هر چرخه جریان به مقدار اندکی افزایش می‌یابد. پس از طی ۴ چرخه متوالی مشاهده می‌شود که نرخ افزایش جریان به طور قابل توجهی در چرخه ۱۵م (شکل ۳. ب) افزایش یافته که نشان دهنده رسیدن دو خوشه گرافن به همدیگر و تشکیل یک خوشه رسانای پیوسته از rGO بین دو الکتروود است.



شکل ۱. (الف) گرافن اکساید سنتز شده، (ب) تصویر چهار نمونه متقاطع Au/GO KMnO₄/Au ۱*۱ mm^۲ بر روی بستر شیشه‌ای.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳.۱. کلیدزنی مقاومتی

همان‌طور که بیان شد ما قطعاتی با ترکیب ۰ تا ۱۰ درصد وزنی اکسید پرمنگنات در اکسید گرافن ساختیم. نمونه مرجع که با پرمنگنات پتاسیم ترکیب نشده است قبلاً مطالعه شده و فرایند و عملکرد آن توضیح داده شده است [۷]. برای مطالعه نظام‌مند تاثیر میزان ترکیب اکسید گرافن با پرمنگنات پتاسیم، نمونه صفر درصد به صورت (فلز/عایق/فلز)^۱ ساخته شد که الکتروود فلزی از جنس طلا است. به نمونه ساخته شده از اکسیدگرافن در دمای محیط و رطوبت، ۳۰ درصد ولتاژ چرخه‌ای و تک قطبی (۰ V → ۲/۵ V → ۰ V) اعمال می‌شود که در چرخه ۶۵ ام، نمونه از یک ماده نارسا به یک ماده رسانا گذار فاز انجام می‌دهد که در شکل ۲. الف نشان داده شده است. اصطلاحاً به این تغییر فاز قطعه کلیدزنی گفته می‌شود. سازوکار کلیدزنی به صورت دو مرحله‌ای است و در مرحله اول الکتروولیز آب در الکتروود کار^۲ انجام می‌شود:



حداقل اختلاف پتانسیل لازم برای الکتروولیز آب ۱/۲۳ V است و کمتر از این مقدار الکتروولیز اتفاق نمی‌افتد و در نتیجه واکنش کاهش اکسیدگرافن انجام نمی‌گیرد. یون‌های H⁺ تشکیل شده از طریق لایه آب جذب شده به سمت الکتروود زمین نفوذ می‌کنند که در آن‌جا کاهش GO به rGO به صورت زیر اتفاق می‌افتد:

۱. Metal/Insulator/Metal

۲. Working electrode

۳. Bipolar

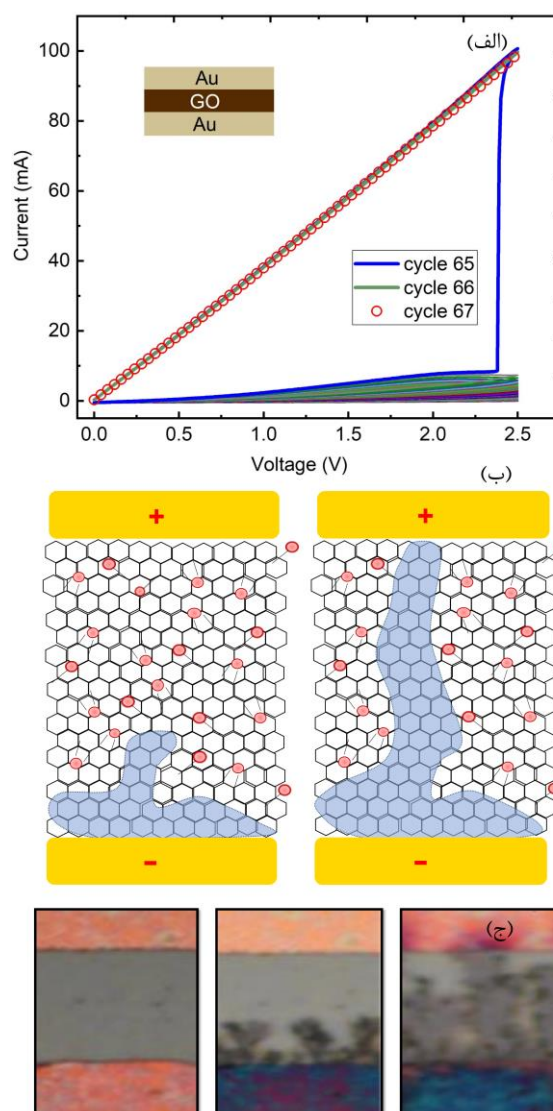
۴. Scan rate

نهایتاً بعد از چرخه ۱۸ ام جریان تقریباً به مقدار اشباع می‌رسد، در این مرحله GO بین دو الکترود کاملاً کاهش یافته و فرایند کاهش متوقف می‌شود. با تغییر قطبش ولتاژ اعمال شده دیگر تغییر فاز مقاومت (اکسید شدن مجدد rGO) اتفاق نمی‌افتد و تراشه در حالت رسانا می‌ماند و این نشان دهنده کلیدزنی غیرقابل برگشت دستگاه است.

۳.۲. کلیدزنی تدریجی به همراه حرکت یونی

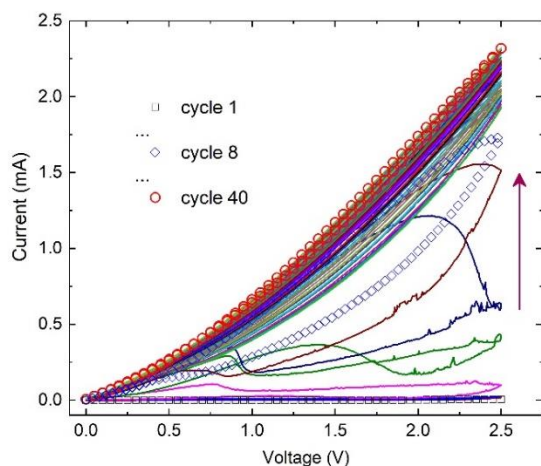
در نمونه Au/rGO/Au فرایند کاهش اکسید گرافن برگشت ناپذیر است. همان‌طور که مشاهده شد در حضور میدان الکتریکی و رطوبت این فرایند خیلی سریع رخ می‌دهد یعنی گذار از حالت عایق به حالت رسانا تقریباً ناگهانی است (شکل ۲. الف). حال برای کنترل سرعت تغییر فاز رسانندگی (فرایند کاهش) می‌توان از ماده‌ای در زمینه اکسید گرافن استفاده کرد که فرایند کاهش GO را کندتر نماید. هرچه فرایند کاهش اکسید گرافن کندتر باشد کلیدزنی مقاوم‌تری کندتر و نهایتاً به تأخیر می‌افتد.

برای کنترل فرایند کاهش، اکسید گرافن با پرمنگنات پتاسیم که یک عامل اکسنده بسیار قوی است ترکیب شد. شکل ۴ مشخصه جریان-ولتاژ نمونه اکسید گرافن با ۱/۰ درصد وزنی پرمنگنات پتاسیم را نشان می‌دهد. در این نمونه مشاهده می‌شود که برعکس نمونه خالص به تدریج افزایش جریان در اسکن‌های پی‌درپی مشاهده می‌شود و در حقیقت از کاهش ناگهانی نمونه جلوگیری می‌شود. با افزایش تدریجی جریان به ازای هر چرخه، نهایتاً جریان به اشباع می‌رسد و این نشان می‌دهد که فقط بخشی از اکسید گرافن کاهش می‌یابد و پرمنگنات پتاسیم مانع از کاهش کامل GO می‌شود و باعث می‌شود که طی اعمال ولتاژ چرخه‌ای فرایند کاهش تدریجی را در هر چرخه داشته باشیم و با افزایش چرخه‌ها، افزایش تدریجی جریان اتفاق می‌افتد. یعنی نمونه از مقاومت بسیار بالا به مقاومت به نسبت پایین‌تری گذار کرده و نهایتاً ثابت می‌ماند. در این شکل در همه چرخه‌ها یک رفتار پسماند ساعتگرد مشاهده می‌شود که قابل تکرار است. این رفتار به سرعت اسکن بستگی داشته و هر چه سرعت اسکن بالاتر باشد پسماند کوچکتر خواهد شد. این به معنی حرکت یون‌ها با اعمال ولتاژ در نمونه است که سرعت اسکن کم باعث ایجاد پسماند بزرگتر و سرعت اسکن بالا پسماند کوچکتر ایجاد می‌کند.



شکل ۲. (الف) نمودار جریان ولتاژ یک نمونه Au/rGO/Au که فرایند کاهش GO قرار گرفته بین دو الکترود طلا و تغییر فاز رسانندگی (کلیدزنی) در چرخه ۶۵ ام را نشان می‌دهد. (ب) طرح‌واره‌ای از رشد خوشه‌های گرافن در لایه اکسید گرافن که گلوله‌های قرمز نشان دهنده گروه‌های عاملی اکسیژن و محدوده داخل خط چین آبی نشان دهنده rGO است. (ج) تصویر میکروسکوپی از نمونه Au/rGO/Au و روند کلیدزنی است. این اندازه‌گیری در رطوبت ۳۵٪ و دمای محیط (°C) ۲۵ و با نرخ اسکن ۵۰ mV/s انجام شده است.

در چرخه‌های بعد از چرخه ۱۵ ام به علت رسیدن خوشه‌های بیشتری از خوشه‌های گرافن کاهش یافته به الکترود مقابل و در نتیجه بیشتر شدن کانال‌های رسانا، تعداد بیشتری از الکترون‌ها جاری می‌شوند و همان‌طور که در شکل ۳. ب مشخص است باز افزایش جریان اتفاق می‌افتد.

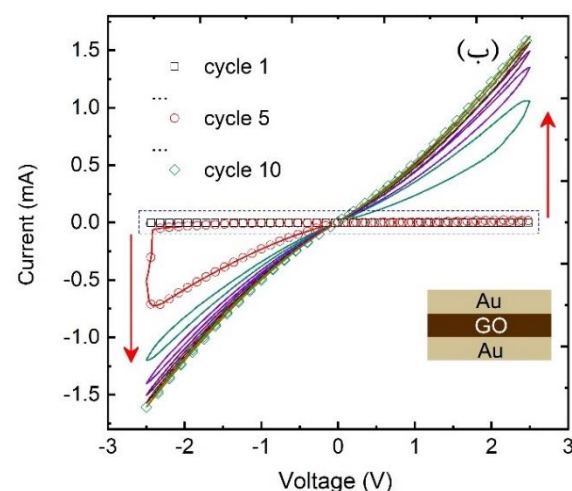
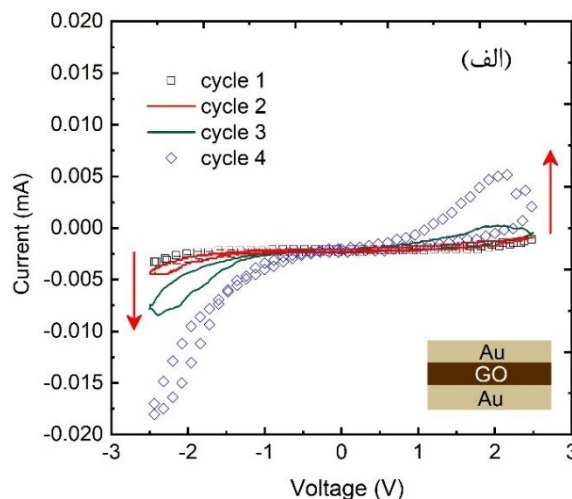


شکل ۴. نمودار جریان-ولتاژ نمونه $\text{Au/GO:0.1\% KMnO}_4/\text{Au}$ با درصد وزنی ۰.۱ درصد پرمنگنات پتاسیم که ولتاژ چرخه‌ای $0 \rightarrow 2.5 \text{ V}$ در دمای 24°C و رطوبت محیط ۴۰٪ با نرخ اسکن 50 mV/s اعمال شده است.

می‌توان از این نمونه‌ها (با اندکی ترکیب بیشتر با پرمنگنات پتاسیم) برای ساخت ابزارهای یونی مانند حافظه ظرفیتی استفاده کرد. یعنی قطعه می‌تواند مانند حافظه رفتار کند به این ترتیب که قبل از کاهش، ظرفیت خازنی تراشه صفر و بعد از کاهش، ظرفیت قطعه غیرصفر خواهد بود. همان‌طور که در مقاله قبلی‌مان نشان داده‌ایم با کنترل بیشینه ولتاژ اعمالی رسانندگی قطعه را می‌توان کنترل کرد و یک سامانه کنترل شده با رسانندگی دلخواه داشت [۷].

۳.۳ رفتار میکروابرخازنی

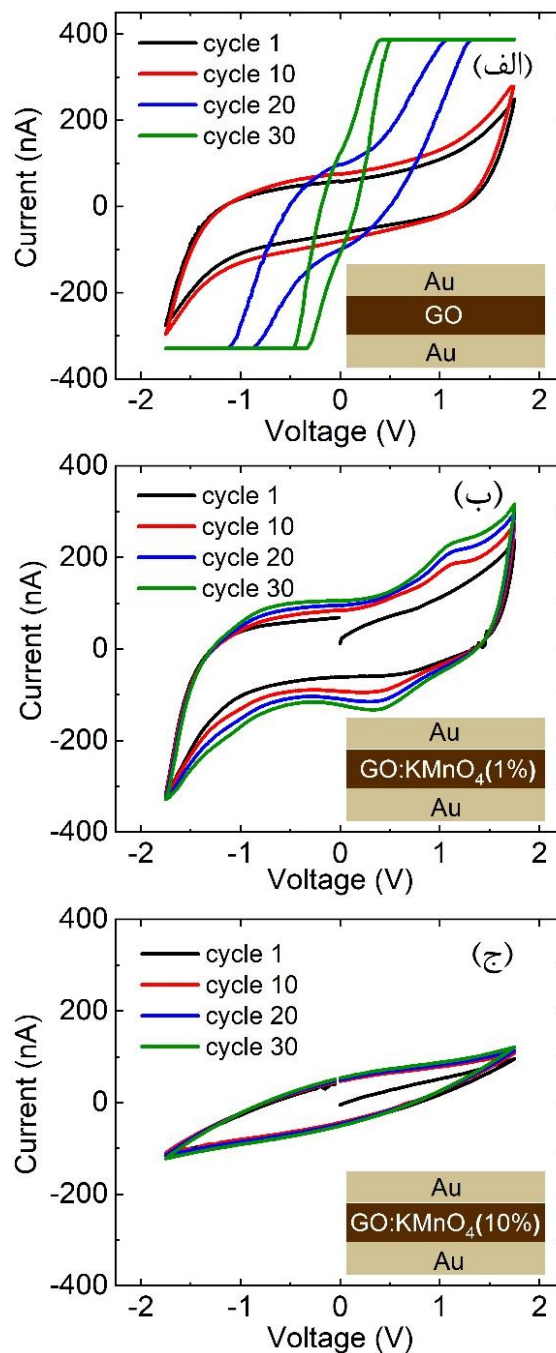
با بالا بردن مقدار KMnO_4 در زمینه اکسید گرافن، فرایند کاهش اکسید گرافن بسیار کند شده و در نمونه رفتار ابرخازنی پایدار طی اعمال ولتاژ مشاهده می‌شود. از آنجایی که افزایش مقدار پرمنگنات پتاسیم به شدت در رسانندگی نمونه تاثیر دارد و افزایش آن در ترکیب اکسید گرافن باعث کاهش رسانندگی می‌شود لازم هست رفتار این نمونه که دارای مقادیر متفاوت پرمنگنات پتاسیم هست به صورت نظام‌مند در جریان‌های پایین‌تر بررسی شود. در شکل ۵، نمودار جریان-ولتاژ سه نمونه مشابه نشان داده شده است که ولتاژ چرخه‌ای به نمونه‌های $\text{Au/GO: KMnO}_4/\text{Au}$ با درصدهای وزنی ۰، ۱ و ۱۰ از پرمنگنات پتاسیم به صورت $(0 \rightarrow 1/75 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 1 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 1/75 \text{ V} \rightarrow 0)$ اعمال شده است.



شکل ۳. نمودار I-V یک نمونه Au/GO/Au که ولتاژ چرخه‌ای 2.5 V در دما و رطوبت محیط به آن اعمال شده است. پیکان‌ها نشان دهنده افزایش جریان در چرخه‌های متوالی هستند. (الف) ۴ چرخه اول که شاهد افزایش تدریجی جریان هستیم. (ب) چرخه ۱ تا ۱۰. چهار چرخه اول که داخل کادر نقطه چین هست در قسمت (الف) بزرگنمایی شده است. در چرخه ۵ام کلیدزنی اتفاق می‌افتد و بعد از آن نمونه در طی اعمال ولتاژ رفتار اهمی نشان می‌دهد. تحلیل بالا در رطوبت و دمای محیط $35 \pm 5^\circ \text{C}$ و با نرخ اسکن 50 mV/s انجام شده است.

به احتمال زیاد چندین یون از جمله یون‌های هیدروژن و منگنز و غیره مسئول این رفتار هستند. این نمونه‌ها وقتی عایق (در چرخه‌های اول) هستند یعنی جریان بسیار پایینی دارند حلقه یا پسماندی که نشانه حرکت یونی است نشان نمی‌دهند و بعد از کاهش این رفتار در چرخه‌های بعدی نمایانگر می‌شود و با اسکن‌های بیشتر به خاطر بالا رفتن رسانندگی قطعه، رفتار پسماندی از بین می‌رود.

پرمنگنات پتاسیم، بیشینه جریان به ترتیب در محدوده بیشتر از $\pm 400 \text{ nA}$ ، $\pm 300 \text{ nA}$ و $\pm 125 \text{ nA}$ است (بعد از چرخه ۱۵ام به خاطر محدودیت دستگاه اندازه‌گیری حداکثر جریان عبوری 400 nA است). شکل ۵. الف نشان می‌دهد با افزایش تعداد چرخه‌ها جریان افزایش قابل توجهی پیدا می‌کند و نهایتاً گذار عایق به رسانا رخ می‌دهد. لازم به ذکر است که پسماند مشاهده شده در شکل ۳. ب که یک نمونه خالص است نیز مشاهده می‌شود که به خاطر بالا بودن مقدار جریان در این شکل قابل مشاهده نیست. در شکل‌های ۵. ب و ج، به ترتیب نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های ترکیب شده با ۱/۱ و ۱ درصد پرمنگنات پتاسیم نشان داده شده‌اند. مقایسه این دو شکل با ۵. الف نشان می‌دهد که در پی اسکن‌های متوالی رشد جریان بسیار محدود می‌شود و در حقیقت گذار عایق به رسانا اتفاق نمی‌افتد. در شکل ۵. ب، قله‌هایی در ولتاژهای ۱/۲ و ۰/۵ ولت مشاهده می‌شود که نشان از واکنش‌های اکسایش-کاهش هست که در شبه خازن‌ها دیده می‌شود و واکنش‌های فارادایی (اکسایش و کاهش) در کنار انباشت بار رخ می‌دهد. در این‌جا، فرایند اکسایش-کاهش را می‌توان به اکسید گرافن نسبت داد که در حضور مقدار کم پرمنگنات می‌تواند هم کاهش یافته و هم اکسایش را تجربه کند. اما در شکل ۵. ج این مسئله مشاهده نمی‌شود و نمونه کاملاً وضعیت پایداری دارد. این رفتار دقیقاً به خاطر ممانعت پرمنگنات پتاسیم از کاهش اکسید گرافن و به دنبال آن ثابت ماندن رسانندگی ترکیب رخ می‌دهد. در حقیقت در این حالت پایدار می‌توان ظرفیت خازنی به این نمونه‌ها نسبت داد که در شرایط محیطی کاملاً پایدار است و رطوبت باعث تغییر ظرفیت آن نمی‌شود. در این شرایط، با توجه به عدم مشاهده قله‌های اکسایش و کاهش، ظرفیت خازنی صرفاً ناشی از انباشت یون‌ها در اثر جابه‌جایی آن‌ها است. از آن‌جا که تنها فرایند انباشت رخ می‌دهد و هیچ واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد، پسماند کاهش یافته و در نتیجه ظرفیت خازنی نیز کمتر خواهد بود. با توجه به حلقه پسماند می‌توان ظرفیت آن‌ها را محاسبه کرد. چگالی ظرفیت حجمی محاسبه شده در چرخه‌های ۲۰ هر نمونه در شکل ۵. ب ۲/۶۸ و در شکل ۵. ج ۱/۳۴ فاراد بر سانتی متر مکعب است و علت بالا بودن ظرفیت



شکل ۵. ولتاژمتری چرخه‌ای نمونه‌های با ضخامت یکسان Au/GO:KMnO₄/Au با درصد وزنی (الف) ۰٪، (ب) ۱ و (پ) ۱۰٪ که ولتاژ چرخه‌ای (V → ۱/۷۵ V → ۰ V → -۱/۷۵ V → ۰ V) در دمای ۱۹°C و رطوبت محیط ۲۷٪ و با نرخ اسکن ۵۰ mV/s به آن اعمال شده است. مشاهده می‌شود که هر چه مقدار پرمنگنات پتاسیم افزایش یابد، مقدار جریان کاهش می‌یابد و از کاهش اکسیدگرافن جلوگیری به عمل می‌آید.

قابل مشاهده است که با افزایش درصد وزنی پرمنگنات پتاسیم، جریان عبوری از نمونه کاهش می‌یابد به طوری که در چرخه‌های اول و دوم نمونه‌های ترکیبی با ۰٪، ۱٪ و ۱۰٪

در نمونه شکل ۵. ب نسبت به شکل ۵. ج، همان‌طور که قبلاً بیان شد واکنش‌های فارادایی اکسایش و کاهش هست که در هر چرخه تکرار می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله ما نشان دادیم که با ترکیب اکسیدگرافن با پرمنگنات پتاسیم در مقادیر وزنی ۰ تا ۱۰ درصد می‌توان سه نوع تراشه برای کاربردهای مختلف ساخت. درک جنبش‌شناسی رشد خوشه‌های گرافن، تنظیم مقاومت و ظرفیت اکسیدگرافن را در دستگاه‌های MIM امکان‌پذیر می‌کند. کلیدزنی مقاومتی یا ظرفیتی به دلیل الکترولیز آب محیط در الکترودها رخ می‌دهد. رشد خوشه‌ای گرافن با اعمال ولتاژ به ساختار و رخ دادن فرایند کاهش اکسید گرافن انجام می‌گردد که از الکتروود زمین به سمت الکتروود کار رشد می‌کند.

برای کنترل سرعت کلیدزنی و تنظیم رشد خوشه گرافن، ماده اکسندۀ قوی پرمنگنات پتاسیم را با مقادیر مختلف ۱/۰، ۱ و ۱۰ درصد وزنی به ساختار Au/GO:KMnO₄/Au اضافه کردیم. با افزایش درصد وزنی پتاسیم پرمنگنات با توجه به ابعاد کم نمونه، رفتار تحرک یونی همراه با گذار فاز رسانندگی به شکلی تدریجی دیده شده و با ترکیب بیشتر رفتار پایدار میکروابرخازنی مشاهده می‌شود که به خاطر راحتی در ساخت و چگالی حجمی قابل توجه آن می‌تواند کاربردهای زیادی در

۵. مراجع

دستگاه‌های الکترونیکی با حجم کم داشته باشد. علاوه بر این، با افزایش مقدار پرمنگنات در زمینه اکسیدگرافن مشاهده می‌شود که رسانش اکسیدگرافن در حضور رطوبت و با اعمال میدان الکتریکی حالت پایدارتری پیدا کرده است. به عبارت دیگر، سرعت کاهش آن با بالاتر رفتن میزان ترکیب پرمنگنات پتاسیم کم می‌شود. با افزایش پایداری اکسیدگرافن با استفاده از پرمنگنات پتاسیم و کاهش ولتاژ اعمالی می‌توان رفتار ابرخازنی پایدار در نمونه مشاهده کرد که در ولتاژهای بالاتر از الکترولیز آب نیز پایدار است و می‌توان آن را در ابعاد بسیار کوچک مانند میکروابرخازن‌ها ساخت. نکته جالب توجه این جاست که دیگر رطوبت و شرایط محیطی عادی تأثیری در نوع عملکرد آن ندارد.

سپاسگزاری

از خانواده غضنفریان به خاطر حمایت از پروژه‌های آزمایشگاه و کمک به تاسیس آزمایشگاه مواد الکترونیک امیر علم غضنفریان در دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان قدردانی می‌شود. همچنین از کمک‌های خانم هانیه ظفرکیش و آقای مهدی امیدی فر برای کمک در نوشتن مقاله قدردانی می‌شود. این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری های علمی بین المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است.

1. K Andre, and S Konstantin Novoselov. *Nature materials* **6** (2007) 183.
2. W Li, M Wojcik & K Xu. *Nano Letters* **19** (2019) 983.
3. A Eng, A Ambrosi, C Chua, F Šaněk, Z Sofer & M Pumera. *Chemistry–A European Journal* **19** (2013) 12673.
4. M Zhou, Y Wang, Y Zhai, J Zhai, W Ren, F Wang & S Dong. *Chemistry–A European Journal* **15** (2009) 6116.
5. P Samuele, E Accornero, C Pirri, and C Ricciardi. *Carbon* **85** (2015) 383.
6. D Sahu, P Jetty, S Jammalamadaka. *Nanotechnology* **32** (2021) 155701.
7. X Guo, L Huang, X Zhou, Q Chang, C Cao, G Xiao & W Shi. *Advanced Functional Materials* **30** (2020) 2003635.
8. F Gorgabi, M Morant-Minana, H Zafarkish, D Abbaszadeh, K Asadi. *Journal of Materials Chemistry C* **11** (2023) 5.
9. M Morant-Minana, J Heidler, G Glasser, H Lu, R Berger, N Gil-Gonzalez, K Mullen, D M de Leeuw and K Asadi. *Materials Horizons* **6** (2018) 1176.
10. H Teoh, Y Tao, E Tok, G Ho, and C Sow. *Applied Physics Letters* **98** (2011).
11. S Senthilkumar, R Kalai Selvan, and J Melo. *Journal of Materials Chemistry A* **1.40** (2013) 12386.
12. E Kady, F Maher, and B Kaner. *Nature communications* **4.1** (2013) 1475.
13. K Kim, S Park, I Kim, B Park, S Kim & C Yang, *npj Flexible Electronics* **8** (2024) 18.
14. Z Wu, K Parvez, X Feng & K Müllen. *Nature communications* **4** (2013) 2487.
15. X Yuxi, H Bai, G Lu, C Li, and G Shi. *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5856.
16. K Shiyanova, M Gudkov, M Rabchinskii, L Sokura, D Stolyarova, M Baidakova, D Shashkin, A Trofimuk, D

- Smirnov, I Komarov, V Timofeeva. *Nanomaterials* **3** (2021) 915.
17. W Hummers and R Offeman. *J Am Chem Soc.* **80** (1958) 1339.
18. L Woo, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **118.5** (2014) 2834.
19. M Beidaghi., & C Wang. *Advanced Functional Materials* **22** ((2012) 4501.
20. X Wang, B Liu, R Liu, Q Wang, X Hou, D Chen, ... & G Shen *Angewandte Chemie* **126** (2014), 1880.
21. M Kashif, E Jaafar, P Bhadja, F Low, S Sahari, S Hussain, F Loong, A Ahmad, T AlGarni, M Shafa, and H Asghar. *Arabian Journal of Chemistry* **14** (2021) 102953.
22. J Hummers, S William, and E Richard. *Journal of the american chemical society* **6** (1958) 1339.
23. N Said, W Liu, W Chin, N Noriman, and U Hashim. *advanced materials research* **1133** (2016) 476.
24. O Kasinath, O Anjaneyulu, and A Ganguli. *Current Science* (2014) 397.
25. K Muhammad, E Jaafar, P Bhadja, F Low, S Sahari, S Hussain, F Loong et al. *Arabian Journal of Chemistry* **14** (2021): 102953.
26. A Kseniya, V Maksim. K Gudkov, M Rabchinskii, A Liliia. Y Dina, V Stolyarova, et al. *Nanomaterials* **11**, (2021) 915.
27. O Vryonis, T Andritsch, S Vaughan, and P Lewin. *Journal of materials science* **54** (2019) 8302.