

بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک اکسید گرافن احیا شده بروش سنتز

سبز

سعید صفاری؛ مهدی عادل فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان

چکیده

لایه نازک گرافن به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و حرارتی منحصر به فرد خود دارای کاربردهای گسترده ای در بسیاری از زمینه های علم و فناوری است. سنتز لایه های نازک گرافن با روش ارزان، دوستدار محیط زیست و کیفیت بالا یک چالش بزرگ است. در کار حاضر، ابتدا پودر اکسید گرافن (GO) به روش هامر سنتز شد و سپس با استفاده از فرآیند احیای سبز، لایه نازک اکسید گرافن احیا شده (RGO) بر روی زیرلایه های شیشه در دمای زیرلایه ۱۴۵ درجه سانتی گراد به روش اسپری پایرولیز تهیه شد. این نمونه با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگار UV-Vis-NIR و اندازه گیری اثر هال مورد آنالیز قرار گرفتند. تحلیل الگوهای پراش پرتو X تغییر فازی از GO به RGO ناشی از وجود عصاره برگ درخت انار به عنوان عامل احیاء را نشان داد. اندازه گیری های اپتیکی نیز نشان دادند که لایه نازک RGO تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه از میزان عبور و گاف نواری کمتری نسبت به لایه نازک GO برخوردار است. همچنین RGO از رسانش نوع p و مقاومت الکتریکی در حدود 110 kΩ برخوردار بود.

واژه های کلیدی: اکسید گرافن، سنتز سبز، لایه نازک، خواص فیزیکی.

ایمیل نویسنده مسئول: saeedsaffary@gmail.com

۱- مقدمه

لایه های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده ای مواد تشکیل دهنده آنها می باشد. خواص لایه های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و ... به پارامترهای زیادی وابسته است که این پارامترها مربوط به روش تولید و کیفیت و نوع ماده ی زیر لایه خواهند بود [۱]. به همین دلیل دارای کاربردهای زیادی از قبیل سیستم های الکتروکرمیک، حسگرهای الکتریکی، سلول های خورشیدی و ... می باشد [۲و۳]. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی قابل توجه، گرافن یکی از امیدوار کننده ترین مواد در زمینه ی لایه های نازک به دلیل خواص اپتیکی و الکترونیکی است که برای صنایع مختلف کاربرد های بسیار زیادی دارد. از جمله کاربرد های آن می توان به نانو سنسورهای شیمیایی، بیولوژیکی و سلول های خورشیدی، ابرخازن ها و ... اشاره کرد. با این حال، برای تحقق این برنامه ها برای گرافن نیاز به روش های مقرون به صرفه برای تولید در مقیاس بزرگ آن ضروری است.

تا کنون عوامل مختلفی بمنظور احیاء اکسیدگرافن از قبیل استفاده از اسیدهای آمینه، باکتری ها، چای سبز، گلوکز، اسفناج، هیدرازین و پلی فنل و استفاده شده است [۴-۷]. در این تحقیق ابتدا اکسید گرافن با استفاده از روش هامر سنتز شده و سپس لایه نازک اکسید گرافن احیاء شده با استفاده از عامل احیاء

سبز عصاره برگ درخت انار بر روی زیرلایه شیشه بروش اسپری پایرولیز تهیه شد.

۲- بخش فعالیت های آزمایشگاهی

۲-۱- سنتز اکسید گرافن (GO)

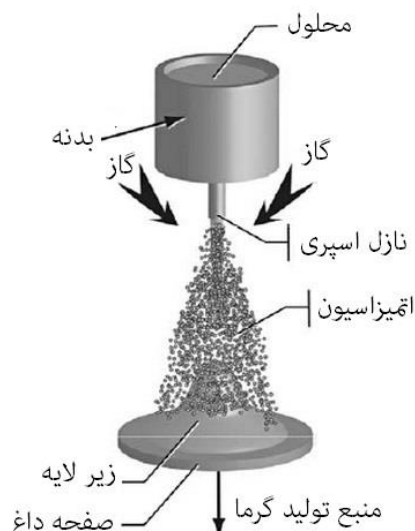
ابتدا ۳ گرم نیترات سدیم با ۶ گرم پودر گرافیت، مخلوط و به ۱۹۸ میلی لیتر اسیدسولفوریک اضافه شد. سپس در حالی که محلول در حمام یخ است ۱۲ گرم پرمنگنات پتاسیم به آن اضافه شد، در ادامه پس از ۲۲ ساعت محلول تشکیل شده با ۸۰۰ میلی لیتر آب رقیق شد و سپس حدود ۲۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به محلول اضافه شد. محلول بدست آمده پس از عملیات شستشو با آب، اتانول و اسید کلریدریک ۱۰ درصد وزنی، شد و رسوب حاصله تحت خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد و در نهایت پودر اکسید گرافن سنتز شد [۴].

۲-۲- تهیه عصاره برگ درخت انار

ابتدا مقداری برگ درخت انار در ۵۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در بالن قرار داده شد. سپس تحت عملیات رفلکس مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. با استفاده از کاغذ صافی عصاره برگ درخت انار جداسازی شد.

۳-۲- تهیه لایه نازک اکسید گرافن احیاء شده (RGO)

در مرحله لایه نشانی با استفاده از دستگاه اسپری پایرولیزیز ساخت شرکت تکنولوژی مدرن ایران که طرحواره آن در شکل (۱) نشان داده شده است، قبل از اضافه نمودن عامل احیاء عصاره



شکل ۱- طرحواره ای از فرایند اتمیزه شدن محلول و رسوب دهی توسط اسپری.

برگ درخت انار، ابتدا مقداری از پودر اکسید گرافن سنتز شده در مرحله قبل (۹۰ میلی گرم) در ۷۵ میلی لیتر آب دیونیزه شده اضافه گردید و سپس توسط دستگاه التراسونیک مرحله همگن سازی انجام شد و این محلول پایه در دمای لایه نشانی ۱۴۵ درجه سانتی گراد بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی گردید. سپس بمنظور بررسی تاثیر عصاره برگ درخت انار بر احیاء خواص فیزیکی اکسید گرافن، عصاره برگ درخت انار در حجم ۳ سی سی به محلول پایه فوق اضافه گردید و پس از طی مراحل آماده سازی محلول، فرایند لایه نشانی صورت گرفت. طرحواره کل فرایند در شکل (۲) و طرحواره ای از فرایند احیا اکسید گرافن توسط عصاره برگ درخت انار در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- طرحواره از احیای صفحات اکسید گرافن.

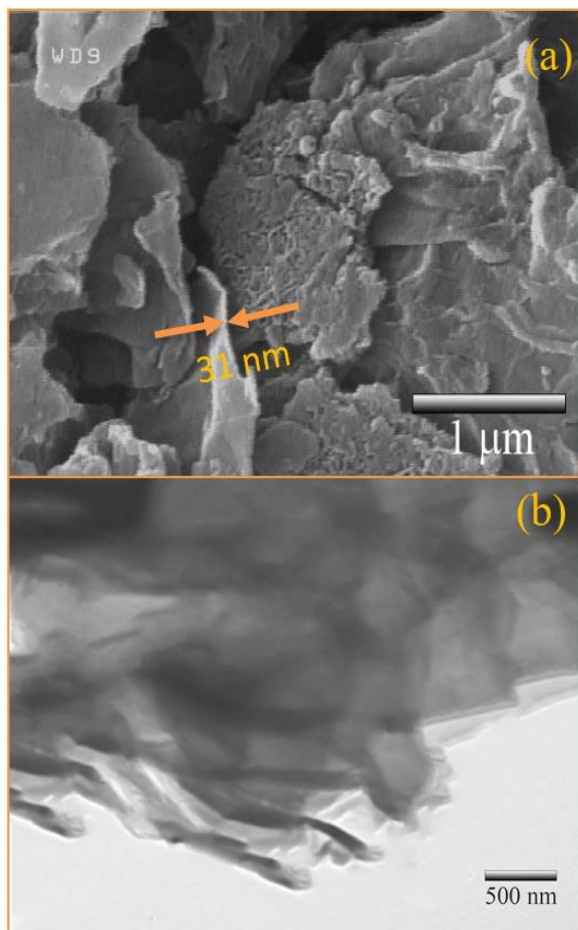
۴- تجزیه و تحلیل نتایج

۴-۱- مطالعه خواص ساختاری

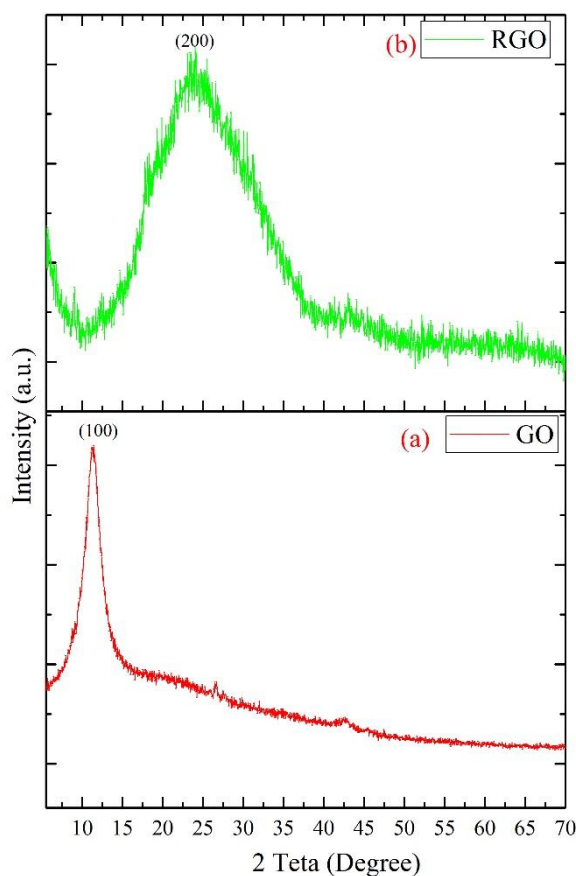
شکل (۳) الگوهای XRD مربوط به لایه های نازک اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده بر روی زیرلایه شیشه توسط عصاره برگ درخت انار را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می شود پس از فرایند لایه نشانی با اسپری در دمای ۱۴۵ درجه قله تیزی مربوط اکسید گرافن در ۱۱/۴ درجه (شکل ۴ (a)) مشاهده شد، که پس از افزودن عصاره برگ درخت انار مطابق شکل ۴ (b) این قله به طور کامل از بین رفته است و قله نسبتاً پهنی حوالی ۲۵ درجه دیده می شود.



شکل ۲- طرحواره رشد بلور لایه های نازک اکسید گرافن



شکل ۵- (a) تصویر SEM اکسیدگرافن (b) تصویر TEM اکسیدگرافن احیا شده



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به (a) اکسید گرافن تهیه شده روی زیر لایه شیشه، (b) اکسید گرافن احیا شده توسط عصاره برگ درخت انار بر روی زیر لایه شیشه.

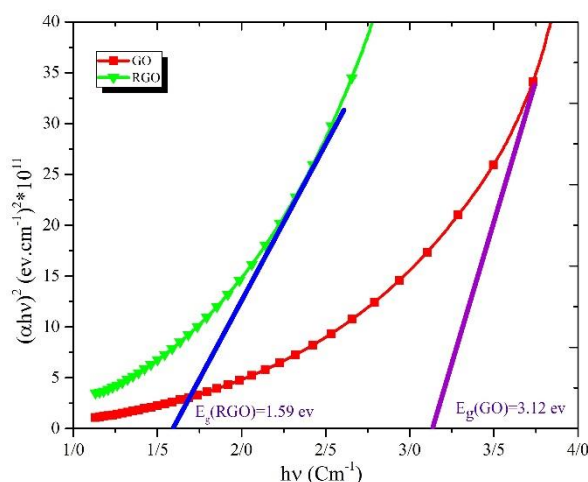
همانگونه که ملاحظه می شود نمونه های مورد مطالعه از میزان عبور پائینی برخوردارند و با اضافه کردن عصاره برگ درخت انار نیز از ضریب عبور آنها کاسته شده است که این امر ناشی از تیره تر شدن آن بدلیل عصاره انار می باشد. با اطلاع از میزان عبور و نیز ضخامت نمونه ها که در شکل (۶) و جدول (۱) آمده است، ضخامت نمونه ها با استفاده از دستگاه Stylus Profilometer اندازه گیری شد، ابتدا ضریب جذب لایه ها (α) با استفاده از رابطه $\alpha = (1/d) \ln(1/T)$ و با استفاده از این نتایج در معادله $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$ که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A مقداری ثابت است، با رسم $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ می توان بزرگی گاف نواری مستقیم آنها را با برون یابی بخش خطی نمودار در انرژیهای بالا با محور افقی $(\alpha h\nu)^2 = 0$ بدست آورد.

داده های مربوط به منحنی های ضریب جذب نمونه های مورد مطالعه شکل (۷) نیز حاکی از ضریب جذب بالای نمونه RGO در ناحیه مرئی و فروسرخ می باشد. لایه ی نازک GO بر روی زیرلایه شیشه همانگونه که ملاحظه می شود از ضریب جذب کمتری نسبت به نمونه ی مشابه احیا شده توسط برگ درخت انار بدلیل میزان عبور بیشتر برخوردار است.

در شکل (۵) (a) تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) ساختارهای ورقه ای اکسید گرافن تا حدودی در تصاویر مربوط قابل مشاهده است مقیاس نشان داده شده ۱ میکرومتر می باشد. همچنین وجود صفحات متخلخل در تصاویر با بزرگ نمایی پایین می تواند مربوط به حضور گروه های اکسیدی در این نمونه باشد و بعضی از صفحات نیز رشد کرده اند که دلیل آن می تواند افزایش انرژی سطحی به دلیل دمای ایجاد شده هنگام خشک کردن باشد. در شکل (۵) (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به وضوح تشکیل گرافن صفحه ای و متخلخل را به علت فرایند کاهش با استفاده از عصاره برگ درخت انار را نشان داده است که این ویژگی های ساختاری ویژه می تواند خواص بسیار جالبی برای گرافن ارائه دهد که مقیاس نشان داده شده ۵۰۰ نانومتر می باشد.

۴-۳- مطالعه خواص اپتیکی

شکل (۶) منحنی های عبوری نمونه های GO و RGO روی زیرلایه های شیشه را نشان می دهند. لازم به ذکر است که در تهیه طیف عبوری لایه های رشد یافته بر روی شیشه از یک نمونه فاقد عصاره برگ درخت انار به عنوان شاهد در دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV1800 استفاده شده است.

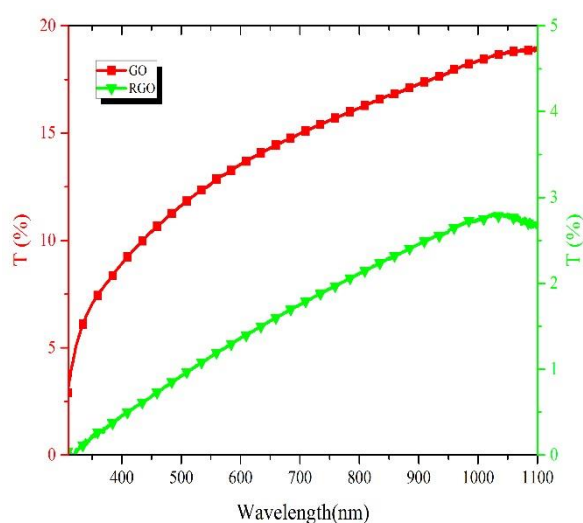


شکل ۸- نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ مربوط به لایه نازک GO و لایه نازک RGO

طی مراحل آزمایشگاهی صورت گرفته در این تحقیق، لایه نازک اکسید گرافن (GO) که در دمای زیرلایه از 145°C تهیه شد رفتار عایق گونه نشان داد که مطابق با گزارشات مربوط به لایه‌های نازک اکسید گرافن می‌باشد. بنابراین فرآیند احیای سبز به منظور ایجاد رسانندگی در نمونه‌هی مذکور جهت کاربرد آن در صنایع اپتوالکترونیک به کار گرفته شد. پس از فرایند احیاء سبز توسط عصاره برگ درخت انار، مقدار مقاومت الکتریکی کاهش چشمگیری را از مراتب بالاتر از ۲۰۰ مگا اهم برای لایه نازک GO به حدود ۱۱۰ کیلو اهم در لایه نازک RGO نشان داد و نوع حامل های بار از نوع P ارزیابی گردید.

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق سعی بر آن شد تا در ابتدا اکسید گرافن با روش اصلاح شده هافر تهیه شود. سپس با استفاده از روش اسپری پیرولیز لایه نازک اکسید گرافن و لایه نازک اکسید گرافن احیاء شده به روش احیاء سبز بر روی زیر لایه ی شیشه لایه نشانی شدند. بررسی خواص ساختاری نشان داد که در لایه نازک احیا شده توسط عصاره برگ درخت انار، قله ی GO در نزدیکی ۱۱،۴ درجه بطور کامل حذف گردیده و در نزدیکی ۲۵ درجه قله نسبتاً پهنی دیده شد. بررسی خواص اپتیکی نشان داد که نمونه‌های مورد مطالعه از میزان عبور پائینی برخوردارند و با افزودن عصاره برگ درخت انار به عنوان عامل احیاء، از ضریب عبور آن کاسته شده است. لایه نازک RGO از ضریب جذب بالاتری نسبت به لایه نازک GO برخوردار بود. همچنین عامل احیاء کاهش قابل توجه‌ای را در میزان گاف نواری اکسید گرافن در حدود ۰،۶ الکترون ولت در پی داشت. همچنین مقدار مقاومت الکتریکی کاهش چشمگیری را از مراتب بالاتر از ۲۰۰ مگا اهم برای لایه نازک GO به حدود ۱۱۰ کیلو اهم در لایه نازک RGO نشان داد و نوع حامل های بار از نوع P ارزیابی گردید.

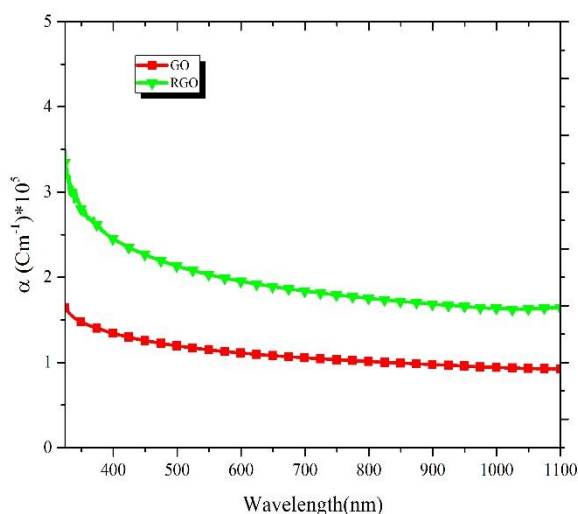


شکل ۶- منحنی های عبور مربوط به لایه های نازک GO و RGO بر روی زیرلایه شیشه.

جدول ۱- ضخامت نمونه های مورد مطالعه

نمونه ها	GO	RGO
d (nm±20)	185	230

مطابق نمودار شکل (۸) که مربوط به محاسبه انرژی گاف نواری است، ملاحظه شد در حالی که برای لایه نازک GO تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای 145°C درجه سانتی گراد گاف نواری در حدود ۳،۱۲ الکترون ولت محاسبه شد، بعد از اضافه نمودن عامل احیاء عصاره برگ درخت انار در محلول اسپری، کاهش قابل ملاحظه ای در میزان گاف نواری لایه ی نازک RGO مشاهده شد و مقدار انرژی گاف نواری به ۱،۵۹ الکترون ولت رسید.



شکل ۷- منحنی های ضریب جذب مربوط به لایه های نازک GO و RGO بر روی زیرلایه شیشه.

۵. منابع

1. M, Birkholz; with contributions by P.F. Fewster and C. Genzel. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-31052-4, (2005).
2. A, Hagfeldt; G, Boschloo; L, Sun; L, Kloo; H, Pettersson; Chem. Rev., 110, 6595, (2010).
3. J, A, Yan; L, Xian. Phys. Rev. Lett, 103,086802, (2009).
۴. درودی، حسین، عادل‌فرد، مهدی؛ «سنتز، مشخصه‌یابی و مطالعه‌ی خواص ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی اکسیدگرافین (GO) و اکسیدگرافین احیاشده (RGO)؛ بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال ۱۳۹۴، صفحه ۱ تا ۷، (۱۳۹۴).
5. Y, Wang; Z, Shi; J, Yin; ACS applied materials & interfaces, 3(4), 1127-33, (2011).
6. T, Suman; K, Niranjana. Carbon, 50, 5331-9, (2012).
7. T, Wu; X, Wang; H, Qiu; J, Gao; W, Wang; Y. Liu. Mater. Chem., 22, 4772-4779Y, (2012).