



دانشکده فیزیک

گروه نانو فيزيک

عنوان:

بررسي خواص الكتريكي نانو ساختارهاي كربني براي كاربردهاي صنعتي

دانشجو :

ميثاق قزلو

استاد راهنما :

دكتر حميد هراتىزاده

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

زمستان ۱۳۹۲

برای پدرم به پاس نور و امیدش

مادرم به پاس مهر و عشقش

و همسرم به شکرانه شکیباییاش در روزهای سخت

تقدیر و سپاسگذاری

سپاس خدایم را از آغاز تا انجام.

تجربهای متفاوت بود، سرشار از شور و هیجان، روشنایی و امید به آینده، آکنده از طراوت و ترنم دانشاش، آزمایشگاه ۳۰۱. شگفت انگیز بود همکاری در این تیم. هدف های تبیین شده مشخص و تلاش و پشتکار برای نیل به آنها. راهنمایی های ارزشمند معلممان، دکتر هراتی زاده بهترین مسیر بود برای پیمودن. بسیار سپاسگذارم از وجودش در کنارمان و خوشحال از اینکه بیش از دو سال از بهترین سالهای عمرمان را در کنار هم به شادی گذراندیم. صبوری را از آرامشش آموختیم و انسانیت را از قلب پاکش. و اینگونه آغاز کردیم مسیر بی انتهای دانش اندوزی را.

محبت های بی دریغ عزیزترین دوستانم را هرچند که شایسته مهرشان نیست، اما تمام چیزیست که دارم، با زیباترین جمله در دنیایم جبران می کنم؛ "دوستتان دارم". یاشار، جواد، امید و بهاره، مرضیه، مهرداد، رویا، مریم، وحید، صادق، نرگس، سپاس از حضورتان!

بر خود لازم میدانم از دوست عزیزم مهرداد نجفی بخاطر همکاری اش در کسب نتایج فصل چهارم این پایان نامه و محبت هایش جهت تدوین آن کمال تشکر و تقدیر را اعلام دارم.

٥

در انتها همچون همیشه قدردان حضور پر رنگ خانوادهام در تمام مراحل زندگی هستم.

چکیدہ:

نانو ساختارهای بر پایه کربن امروزه به دلیل روشهای ساده و گاها ارزان تولید، بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. یکی از انواع این نانو ساختارها که در سالهای اخیر حجم گستردهای از تحقیقات را در سرتاسر جهان به خود اختصاص داده است، گرافین میباشد. گرافین با ساختار *sp<sup>2</sup> خ*واص بسیار جالبی از خود نشان میدهد که آن را برای استفاده در سطح گستردهای از کاربردها مناسب کرده است.

در این پایان نامه نانو صفحات گرافینی با استفاده از روش شیمیایی هامرز <sup>۱</sup> تولید شدند. برای اطمینان از تشکیل این نانو ساختارها، آنالیزهای XRD، XRD، Raman و OM مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی یکی از خواص الکتریکی نانو ساختارهای کربنی، پس از مراحل متعدد و ارزیابیهای مختلف در مورد نوع زیر لایه و نیز روش لایه نشانی، قطعات حسگری بر پایه صفحات گرافینی ساخته شد و حساسیت آنها نسبت به گاز آمونیاک، بخار اتانول، بخار استون مورد سنجش قرار گرافینی ساخته در مورد نوع زیر لایه و نیز روش لایه نشانی، قطعات حسگری بر پایه صفحات میکری مورد سنجش می از گرافینی ساخته شد و حساسیت آنها نسبت به گاز آمونیاک، بخار اتانول، بخار استون مورد سنجش قرار گرفت. در یک مورد کاربری صنعتی، حسگر بر پایه گرافینی ساخته شده و حساسیت آنها نسبت به گاز آمونیاک، بخار اتانول، بخار استون مورد سنجش مراو گرفت. در یک مورد کاربری صنعتی، حسگر بر پایه گرافین سنتز شده، به گاز اتیلن متساعد از مورار گرفت. در یک مورد کاربری صنعتی، حسگر بر پایه گرافین سنتز شده، به گاز اتیلن متساعد از مورار گرفت. در یک مورد کاربری صنعتی، حسگر بر پایه گرافین سنتز شده، به گاز اتول میاک ، بخار اتانول، بخار استون مورد می موراد کمک میوه جات در دمای اتاق واکنش مناسب و قابل ثبتی از خود نشان داد که این موضوع می تواند کمک موثری در تجاری سازی نتایج حاصل از این تحقیقات را به دنبال داشته باشد.

در یک کاربرد دیگر، نانو صفحات گرافینی در ترکیب دوگانه آن با اکسید روی جهت آشکارسازی نور فرابنفش مورد آزمایش قرار گرفت.

آنالیز نمونههای ساخته شده کیفیت صفحات تشکیل شده را تایید کردند و بررسی کاربردهای ذکر شده نیز قابلیت های ویژه نانو ساختارهای بر پایه گرافین را در طیف گستردهای از کاربردهای صنعتی آشکار می کند.

<sup>&#</sup>x27; Hummers

کلمات کلیدی: نانوساختارهای کربنی، گرافین، حسگر گازی، آشکارساز فرابنفش

## فهرست مطالب

۱	فصل اول
٢	۱ – ۱ مقدمه
٢	۱–۲ کربن
٣	۱-۳ کربن چگونه ساختارهای متفاوتی تشکیل میدهد ؟
۴	۴-۱ پیوند زنی اوربیتالهای اتم کربن در ساختار الماس
۵	۱-۵ پیوندزنی اوربیتالهای اتمی کربن در ساختار گرافیت
۶	۱-۶ گرافین
۷	۱–۷ نانو لولههای کربنی
٨	۸–۸ فولرين
٩	۱-۹ بررسی دقیقتر ابتدایی ترین ساختار کربن، گرافین
١	۱–۹–۱ مورفولوژی و ساختار گرافین
١	۱–۹–۲ خواص الکترونیکی۱
۱	۳-۹-۹ خواص مکانیکی
۱	۱–۹–۴ خواص اپتيكى

۱۵	فصل دوم	
١۶	۲-۱ گرافین همبافته	
۱۷	۲−۱−۲ گرافین همبافته با استفاده ازSiC	
۱۸	۲-۲ لایه برداری میکرومکانیکی	
۱۹	۲-۳ لایه برداری از گرافیت با استفاده از محلول ها	
۱۹	۲-۴ سایر روشها	
در تهیه صفحات گرافین	۲–۵ بررسی دقیق تر دو رهیافت نمونه پایین به بالا و بالا به پایین	
۲۰		••••
۲۰	۲–۵–۲ CVD (رهیافت پایین به بالا)	
۲۲	۲-۵-۲ رهیاف بالا به پایین (تهیه گرافین از اکسید گرافین)	
۲۳	۲-۶ روش هامرز	
نه۲۳	۲-۶-۱ سنتز اکسید گرافین با استفاده از روش هامرز بهبود یاف	
۲۵	۲-۷ سنتز و مشخصه یابی صفحات گرافین در این پایان نامه	
۳۳	فصل سوم	
۳۴	۳– ۱مقدمه	
۳۵	۳- ۲ساخت قطعات حسگری۳	
۳۵	٣-٢-١ لايه فعال	
۳۵	۳-۲-۲ زیرلایه	

۳۷.	٣-٣-١ الكترودها
۳۸	۳-۲-۴ محفظه انجام حسگری
٣٩	۳-۳ آزمون حسگری قطعات ساخته شده
٣٩.	۳-۳-۱ آزمون حسگری برای بخاراستون
41	۳-۳-۲ آزمون حسگری برای بخار اتانول
41	۳-۳-۳ آزمون حسگری گاز آمونیا ( NH3 )
44	۳-۳-۴ حسگری گاز اتیلن تولید شده از میوهها
۴٨.	۳-۴ نتیجه گیری
49	فصل چهارم
۵۰	۲-۴ مقدمه
۵١	۴-۲ تهیه نانو کامپوزیت اکسید روی گرافین
۵۴.	۴-۳ مقایسه ویژگیهای حسگری فرابنفش اکسیدروی و نانوکامپوزیت اکسیدروی/گرافین
۵۵.	۴-۴ نتیجه گیری
۵۶.	۴–۵ پیشنهادات جهت ادامه کار
۵۸.	
	پيوست ۱ : طيف سنجي رامان
۶۰.	پيوست ۱ : طيف سنجى رامان پيوست ۲ : مقالات

شکل ۱-۱: انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت کلی۳
شکل ۱-۲ : انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت الماسی۴
شکل ۱-۳ : انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت الماسی۵
شکل ۱-۴ : تصویر میکروسکوپی از نمونه صفحات گرافیت۶
شکل ۱-۵: تصویر طرحوارهای از صفحات گرافیت۷
شکل ۱-۶: انواع مختلف نانو لولههای کربنی۸
شکل ۱-۷ : یک نوع فولرین (C60)۹
شکل ۱-۸ : گرافین، پایه نانو ساختارهای کربنی۹
شـکل ۱-۹ : الف) شـماتیکی از ساختار بلوری، مناطق بریلوئن و طیف پخش شدگی در گرافین.
ب) گرافین موج دار با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو. خطوط قرمز دارای طول ۸ نانومتر میباشند.
۱۰
شـکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR
HR- شـکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR ۱۱ از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی
۲۰۰۰ شکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی ۱۴ شکل ۱۱-۱۱ : عبور اپتیکی برای گرافین تک لایه و دو لایه
شکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی شکل ۱۱-۱۱ : عبور اپتیکی برای گرافین تک لایه و دو لایه شکل ۱۷-۱۱ : شماتیکی از رشد گرافین روی SiC۱۷
<ul> <li>HR ش. کل ۱۰-۱۱ : الف) ش. ماتیک جفت پنج ضلعی - هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR</li> <li>TEM از جفت پنج ضلعی - هفت ضلعی</li></ul>
۲۰۰۰ شکل ۱۰۰۱ : الف) شماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی شکل ۱۰۱۱ : عبور اپتیکی برای گرافین تک لایه و دو لایه
۲۰۰۰ شکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی شکل ۱۱-۱۱ : عبور اپتیکی برای گرافین تک لایه و دو لایه ۱۷ شکل ۱۲-۱ : شماتیکی از رشد گرافین روی SiC
<ul> <li>HR- شکل ۱-۱۰ : الف) شماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR</li> <li>TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی</li></ul>
<ul> <li>HR- شکل ۱۰-۱۱ : الف) شـماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR</li> <li>TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی</li></ul>
<ul> <li>HR- شکل ۱۰۰۱ : الف) شماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر -HR</li> <li>۲۲ از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی</li></ul>

شکل ۲-۷ : تصویر اپتیکی از اکسید گرافین (سمت راست) و اکسید گرافین کاهش یافته (سمت
چپ)
شـکل ۲-۸ : تصویر محلول آبی اکسید گرافین سنتز شده در این پایان نامه ( قبل از لایه برداری
به وسیله امواج ماورای صوت)
شـکل ۲-۹ : تصـویر میکروسـکوپ نوری از صـفحات جدا شـده اکسـید گرافیت. فاصله بین این
مجموعه صفحات از هم در حدود ۸۰۰ نانو متر بدست آمد
شکل ۲-۱۰ : دستگاه XRD. الف) نمای کلی دستگاه. ب) محل قرار گیری نمونه۲۶
شـكل ۲-۱۱ : الگوى پراش پرتو ايكس (XRD) گرافيت، اكسـيد گرافين و اكسيد گرافين كاهش
يافته۲۷
شـکل ۲-۱۲ : الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) بدست آمده از نمونه اکسید گرافین نیمه کاهش
یافته، سنتز شده در این پایان نامه ۲۷
شـكل ۲-۱۳ : الگوى پراش پرتو ايكس (XRD) از نمونه اكسـيد گرافين كاهش يافته، سنتز شده
در این پایان نامه
شـكل ۲-۱۴ : طيف رامان بدسـت آمده از نمونه اكسيد گرافين نيمه كاهش يافته، سنتز شده در
این پایان نامه
شـکل ۲-۱۵ : طیف رامان بدسـت آمده از اکسـید گرافین (سـیاه)، اکسـید گرافین کاهش یافته
توسط هیدرازین به مدت دو ساعت (آبی)، هفت ساعت (قرمز)، اکسید گرافین کاهش یافته با اعمال
حرارت در ۱۰۰۰ درجه (بنفش) و در ۲۴۰۰ درجه سانتیگراد (سبز)۳۰
شکل ۲-۱۶ : تصاویر SEM بدست آمده از الف) گرافیت طبیعی دست نخورده، ب) اکسید گرافین
کاهش یافته با پوشـش طلا روی نمونه، پ) بدون پوشش طلا و ت) با پوشش طلا در بزر گنمایی بالاتر
۳۱
شکل ۲-۱۷ : تصاویر SEM از نمونه های اکسید گرافین کاهش یافته به روش شیمیایی ۳۲

شکل ۳-۱ : زیر لایه سرامیکی (ترکیب آلومینا و مولایت) استفاده شده برای لایه نشانی ۳۶
شکل ۳-۲ : الگوی الکترودهای شانه ای ۳۸
شکل ۳-۳ : منحنی جریان-ولتاژ۳۸
شکل ۳-۴ : محفظه مورد استفاده جهت انجام آزمون های حسگری۳۹
شکل ۳-۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای بخار استون
شکل ۳-۶: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای بخار اتانول۴۱
شکل ۳-۲ : نمودار حساسیت بر حسب زمان به ترتیب از چپ برای ۳۰۰۰ ppm، ۲۰۰۰ و
۱۰۰۰ ppm گاز آمونیا
شــکل ۳-۸ : چگالی حالتهای NH <sub>3</sub> روی گرافین. الف)HOMO و ب) LUMO ملکول NH <sub>3</sub> . اتم
لیتروژن آبی رنگ و اتمهای هیدروژن سبز رنگ نشان داده شدهاند ۴۳
شکل ۳-۹ : نمودار مقاومت بر حسب زمان برای گاز آمونیا۴۴
شکل ۳-۱۰ : نمودار حساسیت برحسب زمان برای الف) پرتقال، ب) نارنگی، پ) لیمو شیرین، ت)
ليمو، ث) سيب زرد و ج) موز ۴۷
شـکل ۳-۱ : نمودار حساسیت بر حسب زمان برای میوه های مختلف در یک بازه زمانی مشخص
۴۸
شکل ۲۴ : طیف XRD نانو پودر اکسید روی ۵۲
شکل ۴-۲ : تصویر SEM از نانوکامپوزیت اکسیدروی-گرافین ۵۲
شکل ۴-۳ : مقایسه طیف فتولومینسانس اکسیدروی با کامپوزیت اکسید روی/گرافین ۵۳
شکل ۴-۴ : مقایسه منحنی جریان بر حسب زمان اکسیدروی و کامپوزیت اکسیدروی/گرافین ۵۵

79	ن گرافين .	طيف رامار	ىت آمدە از م	طلاعات بدر	51 : 1-Y ,	جدول
ه ۴۲	از وارد شد	مقادير گ	بازیابی برای	بان پاسخ و	, ۲ <b>-</b> ۱: زه	جدول

فصل اول

# کربن و نانو ساختارهای آن

#### ۱–۱ مقدمه

فراوانی یک ماده ضرورتا به معنای پر اهمیت بودن آن ماده نمیباشد. کربن با سهم ۰/۰۴۸ درصدی از پوسته زمین، پانزدهمین عنصر از لحاظ فراوانی محسوب میشود، اما بدون آن نابود خواهیم بود! چیزی که اتم کربن را خاص میسازد بیقاعدگی حیرت آور آن در برقراری پیوندهاست. به عبارت دیگر اتم کربن یک اتم عیاش در دنیای اتمی است! خودش را به همه اتمها از جمله اتمهای هم نوعش میچسباند و پیوندهای محکمی را ایجاد میکند. همچنین کربن خطوط ملکولی بسیار زیبا و هارمونیکی را شکل میدهد که حقه طبیعت در ساخت پروتئینها و DNA هاست [1].

#### ۲-۱ کربن

کربن با نماد "C" و عدد اتمی ۶ در گروه ۱۴ جدول تناوبی قرار دارد. آرایش الکترونی آن به صورت [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>] میباشد. همچنین این عنصر ۴ ظرفیتی و غیر فلز بوده و چهار الکترون در دسترس برای برقراری پیوند کوالانسی دارد.

کربن در اشـکال مختلفی (آلوتروپ) در طبیعت وجود دارد که از فولرینهای صـفر بعدی، نانو لولـههای یک بعدی و گرافن دو بعدی گرفته تا گرافیت و الماس سـه بعدی را شـامل میشـود و خاصیتهای این آلوتروپها میتواند به صورت گستردهای تغییر کند [۲]. برای مثال الماس سختترین ماده است و این در حالیست که گرافیت نرمترین میباشد. الماس به نور مرئی شفاف است اما گرافیت کدر میباشد. الماس عایق الکتریسیته است و گرافیت رسانای آن. نکته جالب اینجاست که تمامی این خاصیتهای متفاوت از یک نوع اتم، یعنی اتمهای کربن ناشی میشود که فقط به صورت سادهای در

قرار گیری ساختار اتمی متفاوتند.

۲-۱ کربن چگونه ساختارهای متفاوتی تشکیل میدهد [۳و۴]؟

آرایش الکترونی اتمهای کربن تشکیل اوربیتالهای اتمی متعددی را ممکن میسازد. اتمهای کربن در حالت عنصری، پیوندهای کوالانسی برقرار میکنند که این عمل با به اشتراک گذاری جفت الکترونها انجام میشود. پیوندهای کوالانس خاصیتهای سمتی<sup>۱</sup> دارند و به همین دلیل کربن قابلیت این را دارد که خود را با ساختارهای مختلف بلوری و مولکولی سازگار کند. در واقع آنچه پس زمینهی خواص مختلف فیزیکی و شیمیایی آلوتروپهای کربن است، طبیعت این پیوندهاست.

کربن نیز مانند سایر عناصر ردیف اول جدول تناوبی، اوربیتالهای اتمیای دارد که میتوانند پیوند برقرار کرده و جفت شوند و این به دلیل آن است که اوربیتالهای اتمی s و p در پوسته دوم الکترونی دارای انرژیهای بسیار نزدیک به هم هستند. در نتیجه کربن میتواند برای تشکیل پیوندهای شیمیایی با هندسههای مختلف آمادگی کاملی داشته باشد.



شکل ۱-۱: انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت کلی

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Directional properties

#### ۴-۱ پیوند زنی اوربیتالهای اتم کربن در ساختار الماس

در ساختار الماس، یک اوربیتال s و سه اوربیتال p از پیوند زنی sp<sup>3</sup> پیروی میکنند.



شکل ۲-۱ : انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت الماسی

هندسه اوربیتالهای پیوندی در این حالت چهار وجهی<sup>۱</sup> خواهد بود و به همین دلیل است که در ساختار الماس، هر اتم کربن چهار همسایه اول دارد. سختی الماس مربوط به ساختار کریستالی آن و استحکام پیوندهای شیمیایی بین اتمهای کربن است. هر اتم کربن در این ساختار چهار همسایه اول دارد که با پیوند σ به آنها متصل است. این شبکه متحد از پیوندهای کوالانسی ساختار الماس را بسیار سخت ساخته است. به دلیل این که الکترونهای ظرفیت در ساختار الماس در تشکیل پیوندهای م شرکت کردهاند و در این ساختار هیچگونه پیوند π غیر جایگزیدهای وجود ندارد، الماس دارای رسانندگی الکتریکی بسیار ضعیفی میباشد. الکترونها بواسطه پیوند بین اتمهای کربن، در درون الماس به سختی نگه داشته شدهاند و بنابراین تنها در محدوده نور فرابنفش جذب داشته و در محدوده مرئی جذبی ندارند. به همین دلیل است که الماس خالص بسیار شفاف میباشد.

<sup>\</sup> Tetrahedral

#### ۵–۱ پیوندزنی اوربیتالهای اتمی کربن در ساختار گرافیت

در ساختار گرافیت یک اوربیتال s و دو اوربیتال p از پیوندزنی  ${\rm sp}^2$  پیروی می کنند.



شکل ۱-۳ : انرژی اوربیتالهای اتم کربن در حالت الماسی

شکل هندسی این اوربیتالهای پیوندی سه گوش دو وجهی<sup>۱</sup> است. به همین دلیل است که هر اتم کربن در ساختار گرافیت دارای سه همسایه نزدیک در صفحه خود است. در این ساختار یکی از اوربیتالهای p دست نخورده باقی میماند. این اوربیتال p با اوربیتالهای p دست نخورده اتمهای کربن همسایه همپوشانی میکند و پیوندهای π را در بالا و پایین هر صفحه گرافیت تشکیل میدهد. اوربیتالهای اتمی جفت شده، پیوندهای شیمیاییای به وجود میآورند که ساختارهای متنوعی از گرافیت مانند فولرینها و نانو لولهها را تشکیل میدهد.

رسانش الکتریکی و نرمی گرافیت میتواند به ساختار کریستالی آن مربوط باشد. گرافیت بلوری از صفحات موازی اتمهای کربن تشکیل شده است که هر صفحه، از آرایههای شش گوشی اتمهای کربن ساخته میشود. پیوندهای برقرار شده بین اتمهای کربن در این صفحات از پیوندهای هم نوعشان در الماس محکمتر هستند. همچنین پیوندهای π نیز بین صفحات موازی برقرار است. رسانندگی

<sup>&#</sup>x27; Trigonal planar

الکتریکی در گرافیت به دلیل همین پیوندهای غیر جایگزیده π است. برهمکنش بین این پیوندها با نور مرئی نیز دلیل سیاه رنگ بودن گرافیت است. نرم بودن گرافیت نیز به دلیل پیوندهای ضعیف صفحات موازی با نیروی واندروالسی است [۳و۴].

۱-۶ گرافین

گرافیت که معمول ترین آلوتروپ کربن است و به وفور در طبیعت یافت می شود، از بهم پیوستن صفحات دو بعدی مسطح لانه زنبوری شکل کربن تشکیل شده است.

این صفحات به اندازه یک اتم ضخامت دارند. در سالهای اخیر جدا سازی و رشد این صفحات منفرد به وفور مورد بررسی قرار گرفته و به نتایج مطلوبی نیز رسیده است. این صفحات جدا شده گرافین نامگذاری شدهاند [۵و۶]. شکل دو وجهی و ساختار شیمیایی گرافین مجموعهای از خواص را به آن بخشیدهاند که به آسانی در مواد دیگر یافت نمی شود. بررسی دقیق تر گرافین را در بخش (۱–۹) ادامه خواهیم داد.



شکل ۱-۴ : تصویر میکروسکوپی از نمونه صفحات گرافیت



شکل ۱-۵: تصویر طرحوارهای از صفحات گرافیت

۷-۱ نانو لولههای کربنی

نانو لولههای کربنی با ضخامت یک اتم، و به شکل استوانهای تو خالی ساخته شدهاند. این استوانه ها دارای خواص ویژهای چون استحکام بالا، رسانش الکتریکی و رسانش گرمایی مطلوب بوده و از همین رو کاربردهایی در نانو الکترونیک، اپتیک و علم مواد دارند. اکثر نانو لولههای تک جداره <sup>۱</sup> (SWNT) نزدیک به یک نانو متر قطر دارند و طول آنها میتواند میلیونها برابر این قطر باشند. نانو لولههای چند جداره<sup>۲</sup> (MWNT) نیز از چندین لایه پیچیده شده (استوانههای هم مرکز) گرافین تشکیل شده اند. فاصله بین لایههای گرافین در این نانو لولهها تقریبا همانند فاصله بین صفحات گرافین در گرافیت میباشد، یعنی فاصلهای در حدود ۳۳۰ پیکومتر [۷].

پیش بینی شده است که خاصیتهای رسانش در نانو لولهها مربوط به هلیسیتی<sup>۳</sup> و قطر نانو لولهها باشـد [۸و۹]. نانو لولهها می توانند بر اساس طرز پیچش لوله، رفتار فلزی یا نیمرسانایی داشته باشند.

<sup>&#</sup>x27; Single Walled Nano Tube

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Multi Walled Nano Tube

<sup>&</sup>quot; Helisity

برای مثال نانو لوله صندلی راحتی<sup>۱</sup> فلز است در حالی که باقی گونهها نیمرسانا میباشند. از جمله موارد کاربری نانو لولهها میتوان استفاده آنها در ترانزیستورها، حسگرها و همچنین به عنوان جزئی از مدارات مجتمع<sup>۲</sup> را نام برد [۱۰].



شكل ۱-۶ : انواع مختلف نانو لولههاى كربنى [۷]

#### ۱–۸ فولرین

فولرین اولین بار در هنگام تبخیر گرافیت با استفاده از لیزر بدست آمد [۱۰]. کشف فولرین آغاز مطالعات جدید جهت کشف ساختار های دیگر کربن مانند نانو لولهها و گرافین را به همراه داشت. فولرین نیز مانند دیگر ساختارهای کربن کاربردهای گستردهای را داراست که از جمله آنها میتوان استفاده به عنوان رکتوفایرها و ترانزیستورها را نام برد. عمدهترین روش تولید فولرین استفاده از روش تخلیه الکتریکی میباشد. فولرینها به دلیل توانایی در برقراری پیوند با گونه خاصی از آنتی بیوتیکها، در حال حاضر در حال بررسی برای کاربردهای پزشکی نیز میباشند [۷].

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Armchair

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Integrated Circuit



شکل ۱-۷ : یک نوع فولرین (C60)

۹-۱ بررسی دقیق تر ابتدایی ترین ساختار کربن، گرافین

حال به بررسی جزئی و دقیق تر پایه اکثر نانو ساختارهای کربنی، یعنی گرافین می پردازیم.



شکل ۱-۸: گرافین، پایه نانو ساختارهای کربنی

گرافین مناده ای بسیار جالب میباشد [۱۲]. این مناده دارای ویژگی هنایی چون سطح ویژه بالا (۲۶۳۰ m<sup>r</sup>g<sup>-۱</sup>)، تحرک ذاتی (۱۰-۲۰' ۲۵۰ ۲۰۰۰) [۱۴و۱۹]، مدول یانگ (۹۷/ ~) [۱۵] و نیز رسنانش گرمایی بالاسنت (۲۰۰۰ Wm'۲۰) [۱۶] . عبور اپتیکی آن تقریبا ۹۷/۷٪ بوده و در کنار رسناندگی الکتریکی زیاد، آن را برای کاربردهایی مانند الکترودهای رسنانده شفاف و بسیاری دیگر از کاربردها مناسب و درخور توجه نموده است [۱۸و۱۸].

۱-۹-۱ مورفولوژی و ساختار گرافین

همانطور که در بخش ( ۱–۳–۳) گفته شد، شبکه لانه زنبوری گرافین از دو زیر شبکه یکسان از اتمهای کربن تشکیل شده است که با پیوندهای σ به یکدیگر متصل اند (شکل ۱–۹ الف). هر اتم کربن در این شبکه دارای یک اوربیتال π است که مربوط به یک شبکه غیر جایگزیده از الکترون هاست. همچنین یک ورقه گرافینی ممکن است دارای موجکها و خمشدگیهایی ذاتی روی سطح خود باشد. اما اینکه هر ورقه آزاد معلق گرافین دارای خم شدگی ذاتی است یا نه توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری قابل مشاهده است [۲۰].



شکل ۱-۹ : الف) شماتیکی از ساختار بلوری، مناطق بریلوئن و طیف پخش شدگی در گرافین. ب) گرافین موج دار با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو. خطوط قرمز دارای طول ۸ نانومتر میباشند [۱۲].

این موجکهای میکروسکوپیکی (شکل ۱–۹ ب) تخمین زده شده اند که دارای ابعاد جانبی تقریبا ۸ تا ۱۰ نانومتر و جابجایی ارتفاعی از ۰/۷ تا ۱ نانومتر باشـند. این خم شـدگیها میتوانند به صـورت عمدی اعمال شـوند [۲۱] که در این صورت می توان خواص موضعی الکتریکی و اپتیکی گرافین را با استفاده از مهندسی موج برای کاربردهای ممکن در ساخت قطعات با خواص مختلف دستخوش تعییر کرد. اما گرافین علاوه بر این موجها و خم شـدگیها در فضای سـه بعدی حقیقی، میتواند دارای نقصهای دیگری هم باشـد، نظیر نقصهای توپولوژیک (به طور مثال پنج ضلعی، هفت ضلعی و یا ترکیب آنها، مانند شکل ۱–۱۰)، تهی جاها، اتم های میانی اضافی، لبه ها و ترک ها، ناخالصی های جذب شده در سطح و غیره [۱۲].



شکل ۱۰-۱ : الف) شماتیک جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی در شبکه گرافیتی. ب) تصویر HR-TEM از جفت پنج ضلعی-هفت ضلعی [۱۲]

۱–۹–۲ خواص الکترونیکی

k به عنوان یک پیامد از ساختار گرافین، منطقه اول بریلوئن آن دارای دو نقطه غیر معادل k و k است که نتها است که نقاط دیراک نامید می شوند (شکل ۱–۹ الف) . با استفاده از رهیافت تنگ بست که تنها برهم کنش بین همسایه های اول را در نظر می گیرد، معادله پخش شدگی الکترون ها نزدیک نقاط k/k معادله زیر را نتیجه می دهد:

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_{x}a}{2}\cos\frac{k_{x}a}{2} + 4\cos^{2}\frac{k_{y}a}{2}}$$

در این معادله  $a = \sqrt{3}a_{cc}$  است که  $a_{cc}$  طول پیوند کربن-کربن است و t انتگرال انتقال است که انرژی ارتعاشی نزدیک ترین همسایه با بزرگی تقریبی ۲٫۸ الکترون ولت میباشد. علامت منفی بر نوار ظرفیت ( $\pi$ ) اعمال می شود که در گرافین کاملا اشغال شده است و علامت مثبت مربوط به نوار رسانش ( $\pi^*$ ) است. با بسط معادله بالا اطراف نقاط k و k، پخش شدگی به صورت زیر به دست می آید.

#### $E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar \nu_f |\vec{q}|$

که  $\tilde{q}$  تکانه اندازه گیری شده مربوط به نقاط دیراک است. هم چنین  $\hbar = h/2\pi$ و h ثابت پلانک  $\tilde{q}$  است و  $v_f$  نیز سرعت فرمی می باشد که مقدار تقریبی  $10^6 m/s \times 10^6 m/s$  را دارد.

این ساختار نواری خطی کاملا شبیه طیف دیراک برای فرمیون های بدون جرم می باشد [۱۲]. ترازهای الکترونی اطراف نقاط دیراک ترکیبی از ترازهای مربوط به زیر شــبکه ها ی مختلف اســت و سهم نسـبی آن ها باید با اسـتفاده از توابع موج دو مولفه ای در نظر گرفته شود. بنابر این هامیلتونی موثر نزدیک k و  $\hat{k}$  می تواند با استفاده از معادله دیراک با جرم صفر بیان شود:

$$\widehat{H} = \hbar \nu_f \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar \nu_f \, \vec{\sigma}. \, \vec{k}$$

که  $\overline{k}$  تکانه شبه ذرات در گرافین و  $\overline{\sigma}$  ماتریس دو بعدی پائولی است [۱۲]. مشاهدات آزمایشگاهی در مورد وابستگی جرم سیکلوترونی به جذر چگالی الکترونی در گرافین به عنوان شاهدی بر وجود شبه ذرات بی جرم دیراک در گرافین تفسیر می شود [۲۳و۲۲]. به عنوان یک نیم رسانای با گاف نواری صفر، گرافین اثر میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های بالایی چون  $^{2-1}$  میدان دو قطبی الکتریکی را نمایش می دهد و حامل های بار می توانند با تراکم های و معنی به دما دارند که این حفره ها تنظیم شوند. به علاوه این تحرک های مشاهده شده، بستگی ضعیفی به دما دارند که این واقعیت، تحرک های فوق العاده بالا را در دمای اتاق نوید می دهد [۱۴]. با کمینه کردن اثر پراکندگی توسط ناخالصی ها تحرک هایی بیشتر از  $^{2-1}$  ۲۰۰۰۰ در گرافن منفرد و معلق به دست آمده است که مقدار فوق العاده بالایی می باشد [۲۵].

اندازه گیری دیگر برای کیفیت الکتریگی گرافین، مشاهده اثر کوانتومی هال [QHE] در دمای اتاق در آن است [78]. در حقیقت، جایگزیدگی قوی [۲۷]، محدودیت حداقل رسانندگی  $e^2/\hbar$  بر وعنای در آن است [۲۸] و تونل زنی کلین در پیوندگاه های p - n گرافین [۲۹]، دلایلی هستند که بیان می کنند چرا گرافین برای تست اثرات الکترودینامیک کوانتومی مناسب است.

#### ۱–۹–۳ خواص مکانیکی

مدول یانگ گرافین چندلایه، به صورت تجربی با استفاده از اندازه گیری جابه جایی نیرو توسط میکروسکوپ نیروی اتمی اندازه گیری شده است[۳۰]. مدول یانگ یک گرافین بدون نقص ۱٫۰ تراپاسکال و استحکام در برابر شکست آن ۱۳۰ گیگا پاسکال گزارش شده است [۳۱].

### ۱-۹-۴ خواص اپتیکی

رسانندگی در فرکانس بالا برای فرمیون های دیراک در گرافین از ناحیه مادون قرمز تا ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیس به مقدار  $\pi e^2/2h$  گزارش شده است [۳۳ و ۳۳]. بنابراین عبور (T) و بازتاب (R) اپتیکی برای یک نور معمولی به صورت زیر خواهد بود.

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2}$$

$$R = \frac{1}{4}\pi^2 \alpha^2 T$$

در این روابط 1/137 e،  $\alpha = 2\pi e^2/\hbar^2 \approx 1/137$  در این روابط 1/137 در این م

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Quantum Hall Effect (QHE)

$$(1-T) \approx \pi \alpha \approx 2.3\%$$

خواهد بود.

باشد.

همانطور که در شـکل ۱–۱۱ مشـاهده می شود، این شفافیت بالا به صورت تجربی مشاهده شده است و میزان آن به صورت خطی با افزایش تعداد لایهها کاهش مییابد [۳۴].



شکل ۱۱-۱ : عبور اپتیکی برای گرافین تک لایه و دو لایه [۳۴]

ضریب شکست نیز در مطالعات مختلف برای گرافین بررسی شده است. در یک مطالعه خاص ضریب شکست برای یک گرافین تک لایه در ناحیه مرئی به صورت 1/1i - 2/0 = n گزارش شده است که مقدار کمی با گرافیت بالک تفاوت دارد (1/3i - 2/6 = n) [۵۵]. در مطالعه ای دیگر ضریب شکست پیچیده تری برای گرافین و گرافیت به دست آمد که به صورت  $n = 3 - ic/3\lambda$ میباشد. در این معادله  $1^{-1} = 5.44$  Gµm

فصل دوم

# مروری بر روش های سنتز و مشخصه یابی صفحات گرافینی و مقایسه آن با نتایج این پایان نامه

به طور کلی سـه روش پایه برای تولید گرافین خالص وجود دارد؛ گرافین همبافته<sup>۱</sup>، لایه برداری میکرومکانیکی<sup>۲</sup> و لایه برداری از گرافیت در محلول ها<sup>۳</sup> [۱۹]. همچنین در سـالهای اخیر روشهای جدیدی برای تولید گرافین معرفی شده اند که در ادامه به بررسی آنها نیز خواهیم پرداخت.

۲-۱ گرافین همبافته

این روش شامل فرآیندهای <sup>•</sup>*CVD* و رشد بر روی سطوح فلزی با تطابق همبافته است. یکی از این فرآیندها رشـد گرافیت تک لایه و دولایه بر روی بلور نیکل (۱۱۱) اسـت که در دهه ۱۹۷۰ در مجموعه ای از مقالات توسـط بلیلکی<sup>۵</sup> و همکارانش منتشـر شـد [۳۶–۳۹]. بیش ترین تلاشها در سالهای گذشته مربوط به رشد مساحتهای بالای همبافته گرافین بر روی سطوح ویفرهای سیلیکون کارباید<sup>۶</sup> (*SiC*) می باشـند. این فرآیند با تبخیر سـیلیکون<sup>۷</sup> (*Si*) در دماهای بالا (۲۰۰۰<)، هم در خلاهای بالا [۴۰ و ۴۱ و ۴۲] و هم در فشـار اتمسـفر [۳۴] انجام می شـود. در این روش مسـاحت گرافین رشـد داده شـده بـه انـدازه سـایز ویفر بوده و ترابرد حـامـلهـا در آن بـه مقدار تقریبی ارفین رشـد داده شـده بـه انـدازه سـایز ویفر بوده و ترابرد حـامـلهـا در آن بـه مقـدار تقریبی مس<sup>۸</sup> (*Cu*) انجام شده است [۸۱ و ۴۴ و ۴۵]. همچنین رشد گرافین تک لایه با مساحت بالا بر روی ورقههای مس<sup>۸</sup> (*Cu*) انجام شده است [۸۱ و ۴۴ و ۴۵]، که این روش در واقع می تواند به تولید گرافین با طول بی نهایت گسـترش داده شــود. در این مجموعه از فرآیندها می توان امکان رشــد از فلزات مذاب و

<sup>&#</sup>x27;Epitaxial Graphene

 $<sup>^{</sup>r}$  Micromechanical Exfoliation

<sup>&</sup>lt;sup>*v*</sup> Exfoliation of Graphene in Solvents

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>&</sup>lt;sup><sup>a</sup></sup> M. Blakely

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Silicon Carbide

<sup>&</sup>lt;sup>v</sup> Silicon

<sup>&</sup>lt;sup>^</sup> Copper

زیرلایههای فلزی آمورف را جای داد.

SiC گرافین همبافته با استفاده از

زمانی که زیر لایههای SiC در دماهای بالا بازپخت می شوند، اتمههای Si از سطح جدا شده و اتمهای کربن باقی میمانند، که باعث تشکیل گرافین با لایههای کم میشوند (FLG)<sup>۱</sup>. به دلیل اینکه SiC یک نیمرسانای با گاف نواری پهن می باشد، گرافین رشد یافته روی SiC برای کاربردهای الکترونیکی بسیار مناسب میباشد [۴۶]. شمای کلی رشد گرافین روی SiC در شکل ۲-۱ نمایش داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۲</sup> نمونه ای از ساختار رشد داده شده به آن روش توسط کامارا<sup>۳</sup> و همکارانش در شکل 2-2 مشاهده می شود.



شکل ۲-۱ : شماتیکی از رشد گرافین روی SiC [۴۶]

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Few Layer Graphene

<sup>&</sup>lt;sup>Y</sup> Surface Electron Microscope

<sup>&</sup>quot; Camara



شکل ۲-۲ : تصویر SEM گرافین رشد داده شده بر روی SiC [۴۷]

# ۲-۲ لایه برداری میکرومکانیکی

راف<sup>۱</sup> و همکارانش با مقالات متعددی که در سال ۱۹۹۹ منتشر کردند اصول لایه برداری میکرومکانیکی را بنیان نهادند. آنها همچنین به بررسی کاربردهای متعدد و مطالعات بنیادی نیز بر روی گرافین پرداختند [۴۸ و ۴۹]. این کار، دانشمندان بسیاری را در سرتاسر جهان بر آن داشت که روشهایی چون استفاده از کانتیلور<sup>۲</sup> میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) [۵۰] یا استفاده از چسب نواری را جهت تولید صفحات بسیار باریک گرافیت به کار گیرند.

با استفاده از این روش می توان صفحات کوچکی از گرافین را به منظور اهدافی چون مطالعه خواص الکترونیکی ترابردی یا دیگر مطالعات بنیادی به دست آورد، اما تا کنون تولید صفحات بزرگ با این روش امکان پذیر نبوده است.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Ruoff

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Contilever



شکل ۲-۳ : تصویر SEM از گرافین به وسیله لایه برداری میکرومکانیکی [۵۱]

۲-۳ لایه برداری از گرافیت با استفاده از محلول ها

در این روش ابتدا محلول کلوئیدی از اکسید گرافیت به دست میآید و سپس با استفاده از حمام ماورای صوت این لایه ها از یکدیگر جدا می شوند. در مرحله نهایی محلول اکسید گرافین تولید شده با استفاده از روش های متعددی که در مقالات متنوع گزارش شده است، کاهش مییابد و محصول نهایی که گرافین کاهش یافته می باشد به دست میآید [۵۲ و ۵۳].



شکل ۲-۴ : گرافین سنتز شده به روش لایه برداری شیمیایی [۵۴]

۲-۴ سایر روشها

از دیگر روشهای تولید گرافین که در سالهای اخیر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است می توان به سنتز گرافین در راکتور پلاسمای مایکروویو [۵۵] و یا استفاده از تخلیه الکتریکی الکترودهای گرافیت در محیطهای گازی مختلف [۵۶] اشاره کرد.



شکل ۲-۵: گرافین سنتز شده به روش تخلیه الکتریکی [۵۷]

۲-۵ بررسی دقیق تر دو رهیافت نمونه پایین به بالا و بالا به پایین در تهیه صفحات گرافین

#### ۲−۵−۲ رهیافت پایین به بالا (CVD)

همانطور که اشاره شد گرافین را می توان با استفاده از جداسازی سطحی<sup>۱</sup> کربن با تجزیه هیدروکربن ها<sup>۲</sup> روی سطوح فلزی رشد داد.

با این حال استفاده از محصول این روش تنها زمانی عملی است که لایه گرافین تولید شده در سطح فلز به زیرلایههای دیگر انتقال یابد. تا کنون چند لایه هایی غیر یکنواخت از گرافین با این روش روی نیکل<sup>۳</sup> (Ni) [۸۸ و ۵۹] و تک لایههای یکنواخت آن روی Cu [۴۴] رشد داده شده اند.

بر خلاف روش گران قیمت تولید گرافین در خلا بسیار بالا<sup>۴</sup> و روی تک بلورهای فلزات، اخیرا

<sup>&#</sup>x27; Surface segregation

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Hydrocarbon decomposition

<sup>&</sup>quot; Nickel

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Ultra high vacuum

روشی برای تولید گرافین کم لایه با استفاده از CVD متان در فشار محیط روی ورقههای چند بلوری Ni گزارش شده است که در این روش با کنترل نرخ خنک شدن زیرلایه، رسوب کربن نیز در حین خنک شدن کنترل و گاها متوقف می شود [۶۰].

به دلیل آن که حل شدگی کربن در Ni نسبتا بالاست، کنترل و توقف کامل رسوب کربن کار مشکلی است و به همین دلیل لایههای گرافین رشد داده شده به این روش از یک تا ده لایه متغیر اند [۱۹]. اما فیلمهای با مساحت بالای گرافین که بیش از ۹۵ درصد آن تک لایه اند، بر این اساس که حل شدگی کربن در *Cu* کم است، با استفاده از *CVD* متان روی ورقههای *Cu* رشد داده شده اند [۴۴].



شکل ۲-۶ : الف) تصویر SEM از سطح Cu، مرزدانه و پلهها را در سطح Cu و صفحات گرافینی و چین و چروکهای آن را نشان میدهد. شکل درونی تصاویر TEM از لبه های گرافین تا شده است. ب) تصویر میکروسکوپ نوری از گرافین انتقال یافته بر روی زیر لایه کوارتز (SiO2) را نمایش میدهد [۴۴].

بنابراین به دلیلی که در بالا ذکر شد، رشد گرافین روی ورقه *Cu* فرآیندی است که توقف آن بستگی به اندازه ورقه *Cu* دارد. یعنی اگر روی ورقه به طور کامل با اتمهای کربن پر شود، فرآیند خود به خود متوقف خواهد شد [۶۱]. رشد گرافین روی زیر لایههای فلزی، ترابرد حاملها در حدود ۲۰۰۰ تا ۲۰<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ۴۰۰۰ را به همراه کیفیت بالای لایهها نمایش میدهد. این مقادیر، از مقادیر گزارش شده در مورد نمونههای ساخته شده به وسیله لایه برداری میکرومکانیکی کمتر است و دلیل آن نیز می تواند کیفیت لایههای رشد یافته و چگونگی انتقال لایه به زیر لایه دلخواه باشد [۱۹].

# ۲-۵-۲ رهیاف بالا به پایین (تهیه گرافین از اکسید گرافین)

به طور کلی اکسید گرافیت به سه روش برودی<sup>۱</sup> [۶۲]، استادنمای<sup>۲</sup> [۶۳] و هامرز<sup>۳</sup> [۵۲] و یا با اندک تغییراتی در این روشها سنتز میشود. هر سه این روشها شامل اکسیداسیون گرافیت در مراحل مختلف است. برودی و استادنمایر ترکیبی از پتاسیم کلرات (*KClo*3) و اسید نیتریک (*HNO*3) را برای اکسید کردن گرافیت به کار بردند. هامرز هم در روش خود ترکیب پتاسیم پرمنگنات (*KMn0*4) و اسید سولفوریک (*H*2*S*0<sub>4</sub>) را به کاربرد. نمکهای گرافیت که با میانگذاری<sup>†</sup> گرافیت توسط اسیدهای قوی مانند *H*2*S*0<sub>4</sub> ، *BNO*3 و *HOO*4 ساخته شده بود به عنوان پیش مرحله برای تولید اکسید گرافیت مورد استفاده قرار می گیرد [۶۴]. اکسید گرافیت می تواند در بسیاری از حلالها تحت لایه برداری قرار گیرد. این ماده بخصوص در آب به خوبی پخش می شود، زیرا گروههای عاملی اکسیژن قطبی روی اکسید گرافیت آن را آبدوست می نماید [۵۶]. صفحات اکسید گرافین می توانند با همخوردن قوی محلول اکسید گرافیت در آب و سپس سونیکیت<sup>۵</sup> کردن آن بدست آیند. کاهش شیمیایی محلول اکسید گرافین می تواند به روشهای مختلفی مانند استفاده از هیدرازین<sup>۶</sup> [۶۶].

- " Hummers
- \* Intercalating
- <sup>a</sup> Sonication
- <sup>°</sup> Hydrazine
- <sup>v</sup> Hydroquinone
- ^ Sodium Borohydrido [NaBh4]
- <sup>°</sup> Ascorbic Acid

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Brodie

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Staudenmaire
کاهش به وسیله عملیات حرارتی که روش ارزان و به صرفه ایست نیز گزارش شده است. در این پایان نامه به دلیل اصرار بر استفاده از روشهای ارزان، قابل دسترس و صنعتی، روش هامرز مورد استفاده قرار گرفت که در ادامه به جزئیات آن خواهیم پرداخت.

۲-۶ روش هامرز:

در سال ۱۹۵۸ ویلیام هامرز<sup>۱</sup> و همکارانش روشی را برای تهیه اکسید گرافیت آزمایش کردند. در این آزمایش آنها با استفاده از اسید سولفوریک، سدیم نیترات و نفوذ آنها بین لایه های گرافیت این لایه ها را عامل دار نمودند. سـپس با اضـافه کردن 40*M*م و واکنش آن با ترکیبات درون محلول، 4*M*04 ، 2*M*0*M* و *KOH* را تولید کردند. در آخر نیز با اضـافه کردن محلولی از آب اکسیژنه (20<sub>2</sub>) و آب باعث تبدیل 4*M*04 و 2*M*0*M* به 4*M*0*M* شدند. محلول اکسید گرافیت نهایی نیز از شستشوی محلول حاصله توسط *H*14 در چندین مرتبه بدست آمد.

۲-۶-۲ سنتز اکسید گرافین با استفاده از روش هامرز بهبود یافته

همانطور که در بخش قبل اشاره شد، هامرز و همکارانش توانستند اکسید گرافیت را به خوبی سنتز نمایند. اما برای تهیه اکسید گرافین و در نهایت تبدیل آن به اکسید گرافین کاهش یافته باید صفحات گرافین را از هم جدا نمود. روش مورد استفاده در این پایان نامه روش هامرز اصلاح شده است که توسط ژانگ<sup>۲</sup> و همکارانش در مقاله ای در سال ۲۰۱۰ به چاپ رسید [۲۱]. در روش مورد استفاده توسط ژانگ و همکاران ابتدا مقدار ۲۰ گرم پودر گرافیت طبیعی<sup>۳</sup> و یک گرم سدیم نیترات درون ظرفی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شدند. ظرف در یک حمام یخ

<sup>&#</sup>x27; Williham Hummers

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Jiali Zhang

<sup>&</sup>quot; Natural Graphite

قرار داشت تا دمای آن در صفر درجه سانتی گراد نگه داشته شود. سپس ۵۰ میلی لیتر H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به آرامی به ظرف اضافه شد و تحت همزدن قوی قرار گرفت.

سـپس دما در ۵ درجه سـانتیگراد ثابت نگه داشـته شد. این ترکیب به مدت ۲ ساعت تحت همزدن قرار گرفت و بعد از آن مقدار ۷٫۳ گرم *KMnO*<sub>4</sub> به آرامی به آن اضافه شد تا دمای محلول از ۱۰ درجه سانتیگراد تجاوز نکند.

پس از اتمام این مرحله دمای محلول به ۳۵ درجه سانتیگراد رسانده و به مدت ۲ ساعت دیگر همزده شد. بعد از انجام واکنش مقدار ۹۰ میلی لیتر آب به آرامی به محلول در حال همزدن افزوده شد تا محلول به رنگ قهوه ای تیره حاصل شود. سپس با اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر آب و ۷ میلی لیتر 20<sub>2</sub> ۳۰ درصد به سوسپانسیون حاصله، 40*n*0 و 2*m*0 باقیمانده در آن به *MnSO*4 حل شده تبدیل شدند. رنگ سوسپانسون در این حالت زرد روشن بود. اکسید گرافیت با استفاده از فیلتراسیون از محلول واکنش جدا شد. این پودر زرد-قهوه ای رنگ در نهایت با استفاده از هیدروکلریک اسید رقیق شده (۳٪) ولرم (۲۰°۴) شسته شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد تحت خلا به مدت ۲۲ ساعت خشک سازی گردید.

در انتها برای بدست آوردن اکسید گرافین، پس از ریختن پودر اکسید گرافیت درون آب و قرار گرفتن سوسپانسیون در حمام ماورای صوت، لایههای اکسید گرافیت از هم جدا شده و اکسید گرافین شکل گرفت.



شکل ۲-۲ : تصویر اپتیکی از اکسید گرافین (سمت راست) و اکسید گرافین کاهش یافته (سمت چپ) [۷۱]

۲-۲ سنتز و مشخصه یابی صفحات گرافین در این پایان نامه

در این پایان نامه، با الگو برداری از آزمایش ژانگ و همکارانش [۲۱] صفحات اکسید گرافین بهدست آمدند. مشخصه یابی این صفحات با بهره گیری از دستگاههای پراش اشعه ایکس(XRD)<sup>۱</sup>، میکروسکوپ اکترونی روبشی(SEM)<sup>۲</sup> و طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy)<sup>۳</sup> و همچنین میکروسکوپ نوری (OM)<sup>۴</sup> انجام پذیرفت.



شکل ۲-۸ : تصویر محلول آبی اکسید گرافین سنتز شده در این پایان نامه ( قبل از لایه برداری به وسیله امواج ماورای صوت)

اولین ابزار مشخصهیابی به کار رفته میکروسکوپ نوری بود که در نخستین قدم برای بررسی تشکیل صفحات اکسید گرافیت مورد استفاده قرار گرفت، همانطور که در شکل ۲-۹ قابل مشاهده است صفحات گرافیت به خوبی از یکدیگر جدا شده اند. در شبکه شش گوشی<sup>۵</sup> فاصله بین اتم های گرافیت از هم برابر ۲۵۵٫۰ نانومتر است و با توجه به اینکه فاصله بین صفحات گرافیت در این تصویر برابر ۸۲۶ نانومتر می باشد [۷۲] جدا شدن صفحات از هم به وضوح قابل اعتماد است.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup>X-Ray Diffraction

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Scaning Electron Microscopy

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Raman Spectroscopy

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Optical Microscopy

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Hexagonal



شکل ۲-۹ : تصویر میکروسکوپ نوری از صفحات جدا شده اکسید گرافیت. فاصله بین این مجموعه صفحات از هم در حدود ۸۰۰ نانو متر بدست آمد

مشخصه یابی XRD جهت بررسی تشکیل اکسید گرافین و نیز اکسید گرافین کاهش یافته توسط

دستگاه مدل (Bruker – AXS) موجود در دانشگاه دامغان انجام شد.



شکل ۲-۱۰ : دستگاه XRD. الف) نمای کلی دستگاه. ب) محل قرار گیری نمونه.

با توجه به نتایج به دست آمده در مشخصه یابی XRD نمونههای سنتز شده توسط ژانگ و همکارانش که در شکل ۲-۱۱ آمده است و تطابق کامل نتایج بدست آمده در این پایان نامه با نتایج شكل ۲-۱۲، كيفيت صفحات به خوبي قابل اطمينان مي باشد.



شکل ۲-۱۱ : الگوی پراش پرتو ایکس (D·XR) گرافیت، اکسید گرافین و اکسید گرافین کاهش یافته [۷۱].



شکل ۲-۱۲ : الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) بدست آمده از نمونه اکسید گرافین نیمه کاهش یافته، سنتز شده در این پایان نامه.

شـکل ۲-۱۳ طیف XRD از نمونه ای میباشـد که بهطور کامل کاهش نیافته است و این کاهش یافتگی مختصـر حدس زده می شود که به دلیل اعمال دمای کم جهت کاهش آن باشد. در این تصویر پیک مربوط به اکسـید گرافین به خوبی قابل تشـخیص میباشد و پیک پهن گرافین نیز مؤید تشکیل این صفحات است. با این حال جهت حصول اطمینان از اصالت پیک مربوط به گرافین، نمونه پس از کاهش یافتن کامل توسط اعمال حرارت در ۲۰۰° دوباره تحت مشخصه یابی XRD قرار گرفت و نتیجه حاصل شده حدس ما را تایید کرد.



شکل ۲-۱۳ : الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه اکسید گرافین کاهش یافته، سنتز شده در این پایان نامه.

با توجه به تصویر ساختار آمورف صفحات گرافین کاملا در این طیف قابل تشخیص می باشد. به منظور حصول اطمینان از تشکیل صفحات گرافین، مشخصه یابی رامان می تواند مورد استفاده قرار گیرد. در سال ۲۰۰۶ فراری<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۳] با چاپ مقالهای به بررسی طیف رامان گرافین و صفحات گرافینی پرداختند. برای یک تک صفحه گرافین رشد داده شده به روش *CVD* که ناخالصی و نقصهای کمینهای دارد، یک طیف رامان نوعی دارای دو پیک مشخصه است، پیک *G* در حدود <sup>1–</sup> مام۸۰ و پیک  $\hat{D}$  یا *D* که در حدود <sup>1–</sup> ۲۷۰۰ قرار دارد [۷۳]. اما برای یک نمونه رشد داده شده به روش لایه برداری شیمیایی که بدون شک دارای مقداری گرافیت نیز میباشد، پیکهای دیگری نیز قابل رویت است؛ پیک *D* و  $\hat{D} + \hat{D}$ 

اما هر کدام از این پیکها حاوی چه اطلاعتی می باشد و یا به عبارت دیگر بیان کننده چه مشخصهای از نمونه مورد مطالعه هستند؟

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Ferrari

جدول ۲-۱ : اطلاعات بدست آمده از طیف رامان گرافین

اطلاعات پیک	مکان پیک ( <i>cm</i> <sup>-1</sup> )	نام پیک
پیوند بین صفحات گرافینی	1800	D
پیوند بین صفحات کربن در حلقه sp <sup>2</sup>	۱۵۸۰	G
پیک مشخصه گرافین	77	2 <i>D</i>
وجود نقص در گرافین	798.	D + D

بنابراین طیف رامان به دست آمده از نمونه سنتز شده در این پایاننامه ۲–۱۴ به دلیل وجود پیکهای مشخصه گرافین به خوبی بیانگر تشکیل صفحات گرافینی میباشد.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Full Width at Half Maximum



شکل ۲-۱۴ : طیف رامان بدست آمده از نمونه اکسید گرافین نیمه کاهش یافته، سنتز شده در این پایان نامه.

عدم وجود پیک شارپ 2D در این نمونه می تواند به عدم کاهش کامل آن مربوط باشد، زیرا برای کاهش کامل اکسید گرافین و ظهور پیک شارپ 2D در آن نیاز به دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد یا بالاتر است. دیز بتریو<sup>۱</sup> و همکارانش با مقالهای که در سال ۲۰۱۳ منتشر کردند به بررسی طیف رامان اکسید گرافین و اکسید گرافین کاهش یافته پرداختند که نتیجه حاصل شده آن در شکل ۲–۱۵ آمده است.



شکل ۲-۱۵ : طیف رامان بدست آمده از اکسید گرافین (سیاه)، اکسید گرافین کاهش یافته توسط هیدرازین به مدت دو ساعت (آبی)، هفت ساعت (قرمز)، اکسید گرافین کاهش یافته با اعمال حرارت در ۱۰۰۰ درجه (بنفش) و در ۲۴۰۰ درجه سانتیگراد (سبز) [۲۵]

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Xavier Díez-Betriu

با توجه به این شـکل و همچنین طیف XRD نمونهها، حدس عدم کاهش کامل نمونه سـنتز شده در این مقاله به قطعیت تبدیل میشود.

در آخرین مرحله مشخصهیابی برای بررسی کیفیت لایههای سنتز شده از دستگاه SEM استفاده شد. تصاویر به دست آمده این مشخصهیابی با تصاویر بدست آمده از روشهای مشابه توسط دیگران مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی فرآیند انجام شده، از نمونه گرافیت اولیه نیز تصاویری ثبت شد. نتایج این مشخصهیابی در شکل ۲–۱۶ و نتایج کار دیگران در شکل ۲–۱۷ قابل مشاهده است.



شکل ۲-۱۶ : تصاویر SEM بدست آمده از الف) گرافیت طبیعی دست نخورده، ب) اکسید گرافین کاهش یافته با پوشش طلا روی نمونه، پ) بدون پوشش طلا و ت) با پوشش طلا در بزرگنمایی بالاتر



شکل ۲-۱۷ : تصاویر SEM از نمونه های اکسید گرافین کاهش یافته به روش شیمیایی [۷۶ و ۷۷ و ۷۸]

با مقایسه تصاویر بدست آمده از نمونههای سنتز شده در این پایاننامه با نمونههای موجود در مقالات دیگر، تشکیل صفحات دو بعدی گرافین مورد تایید قرار گرفت.

فصل سوم

# بررسي خواص حسگري نانو صفحات

گرافینی

#### ۲-۱ مقدمه:

خواص الکترونیکی ویژه گرافین که با جذب سطحی ملکولهای دیگر به شدت تحت تاثیر قرار می گیرد، این ماده را برای کاربردهای حسگری بسیار مناسب کرده است. در واقع این خاصیت یک پیش شرط برای یک حسگر بیهنه عمل کننده بر اساس خواص الکتریکی است [۷۵]. این حساسیت بالا دو دلیل اصلی دارد، از یک سو طبیعت دوبعدی گرافین باعث می شود تا تمام اتمهایش در معرض مولکولهای گاز جذب شونده قرار گیرند که نسبت سطح به حجم بسیار بالا را برای حسگر فراهم می کند [۷۶] و از سوی دیگر گرافین به دلیل کیفیت ساختار بلوری و مجددا ساختار دوبعدی اش که می کند [۱۶] و از سوی دیگر گرافین به دلیل کیفیت ساختار بلوری و مجددا ساختار دوبعدی اش که می باشد. علاوه بر این گرافین به دلیل روشهای ساده تولید و کاربری آسان و نیز پایداری قطعات می باشد. علاوه بر این گرافین به دلیل روشهای ساده تولید و کاربری آسان و نیز پایداری قطعات می باشد. علاوه بر این گرافین به دلیل روشهای ساده تولید و کاربری آسان و نیز پایداری قطعات می باشده بر پایه آن، برای کاربردهای حسگری بسیار مناسب می باشد [۸۸ و ۷۷]. هنگامی که یک صفحه گرافین در معرض ملکولهای گازی قرار می گیرد، ملکولهای گاز روی آن جذب سطحی شده و با توجه به اینکه طبیعت پذیرنده<sup>۱</sup> و یا دهنده<sup>۲</sup> دارند، باعث تغییر در رسانندگی و بنابراین مقاومت لایه گرافین می گردند [۷۷]. این تغییر در مقاومت می تواند به صورت یک سیگنال درآمده و جهت تشخیص نوع گاز به کار رود.

در این پایاننامه قطعات حسـگری سـاخته شـده بر پایه گرافین برای تشـخیص گاز آمونیا، بخار اتانول و اسـتون و گاز اتیلن تولید شـده توسط میوهها مورد استفاده قرار گرفت. پیش از آغاز بحث در

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Acceptor

۲ Donor

مورد نتایج کار ابتدا به تشریح فرآیند ساخت قطعات حسگری و نیز مجموعه مورد استفاده جهت انجام آزمونها می پردازیم.

۲-۳ ساخت قطعات حسگری

قطعه حسـگری سـاخته شـده شـامل سه قسمت اصلی لایه فعال، زیرلایه و الکترودها بود که در ادامه به تشریح آنها خواهیم پرداخت.

٣-٢-٢ لايه فعال

لایه فعال حسگر ساخته شده صفحات اکسید گرافین کاهش یافته میباشد که روش تهیه آنها در بخش (۲-۲) به تفصیل مورد بحث قرار گرفت.

۳-۲-۲ زیرلایه:

برای استفاده از صفحات تهیه شده، لایه نشانی آنها روی یک زیرلایه مطلوب امری ضروری می برای استفاده از صفحات تهیه شده، لایه نشانی آنها روی یک زیرلایه نشانی با بهره گیری از می باشد. به این منظور در ابتدا زیر لایه شیشه مورد استفاده قرار گرفت. لایه نشانی با بهره گیری از روش دراپ کستینگ از محلول اکسید گرافین انجام شد. در ابتدا پودر اکسید گرافین رشد داده شد و سپس محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه چکان، محلول روی زیر لایه چکانده شد. در این تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه چکانده شد. در این تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه حکانه محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره چکان، محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره می محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه گردید. پس از تهیه محلول با استفاده از قطره می محلول روی زیر لایه می محلول آبی آن تهیه محلول روی زیر لایه می نوده می از ته می محلول با استفاده از قطره می محلول روی زیر ای محلول روی زیر ای محلول روی زیر ای محلول آبی آن ته می محلول روی زیر ای می محلول روی زیر ای محلول روی زیر ای می محلول روی زی محلول روی ای محلول روی زیر ای می محلول روی زیر ای محلول روی زی می محلول روی زیر ای می محلول روی زیر ای محلول روی زیر ای محلول روی زی می محلول روی زیر ای محلول روی زیر ای می محلول روی زیر ای محلول روی زی محلول روی زیر ای محلول روی زی محلول روی زیر ای محلول روی زی محلول روی زیر ای محلول روی زیر روی محلول روی زیر ای محلول روی زی محلول

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Drop Casting

جهت انجام آزمونهای حسـگری نبودند و به همین دلیل این زیر لایه قبل از ادامه کار کنار گذاشـته شـده و زیر لایه دوم که ترکیبی از آلومینا<sup>۱</sup> و مولایت<sup>۲</sup> بود جهت انجام لایه نشـانی مورد اسـتفاده قرار گرفت (شکل ۳–۱).



شکل ۳-۱ : زیر لایه سرامیکی (ترکیب آلومینا و مولایت) استفاده شده برای لایه نشانی

این زیرلایه به عنوان یک ماده متخلخل مورد استفاده قرار گرفت. دلیل استفاده از زیرلایه متخلخل عدم پایداری لایه ها روی زیر لایه شیشه بود. زیرا حدس زده شد که عدم پایداری به دلیل آب گریز بودن شیشه باشد و نیز هنگام خشک سازی ممکن است مولکولهای بخار گیر افتاده زیر صفحات گرافین، هنگام آزاد شدن پیوند سطحی بین صفحات را از بین ببرند و باعث عدم پیوستگی در لایه تشکیل شده گردند. به همین دلیل استفاده از زیر لایهای متخلخل که مولکولهای آب بتوانند از مناف ایه تشکیل شده گردند. به همین دلیل استفاده از زیر لایه متخلخل که مولکولهای آب بتوانند از مناف تشکیل شده گردند. به همین دلیل استفاده از زیر لایهای متخلخل که مولکولهای آب بتوانند از منافذ آن به بیرون هدایت شوند در دستور کار قرار گرفت. قدم بعدی جهت نزدیکتر شدن به تولید صنعتی این قطعات استفاده از فرآیندهای سریعتر لایه نشانی بود. از این رو سعی شد تا عملیات کاهش صفحات اکسید گرافین به گرافین در زمان لایه نشانی صورت گیرد. به این ترتیب که باچکاندن محلول اکسید گرافین روی زیر لایه داغ ( ۲۰۰۳) عملیات کاهش همزمان با لایه نشانی صورت گرفت. به این ترتیب که باچکاندن محلول اکسید گرافین روی زیر لایه مورت گیرد. به این ترتیب که باچکاندن محلول استفاده از ترتیب لایه ها به خوبی روی زیر لایه متخلخل لایه نشانی شدند و پیوستگی قابل قبولی را از خود نشان

<sup>\</sup> Alomina

<sup>&</sup>lt;sup>v</sup> Molite

### ٣-٢-٣ الكترودها:

جزء اساسي حسكرهاي كازي مقاومتي الكتردهاي آن مي باشد. وظيفه الكترودها انتقال تغييرات مقاومت الکتریکی به یک دستگاه حساس (اهم متر) برای تبدیل این تغییرات به سیگنال قابل فهم میباشد. ابتدا الکترودها با آرایش معمول یعنی در دو طرف نمونه به صورت مستطیلی روی لایه فعال قرار گرفتند به طوری که فاصله بین آنها را لایه فعال یوشانده بود. اما بررسیها جهت بهبود کارایی حسـگر، ما را به سـمت اسـتفاده از الکترودهای شـانهای سـوق داد (شـکل ۳-۲). در واقع اسـتفاده از الکترودهای شانه ای شانس بیشتری را جهت آشکارسازی تغییرات جزئی تر در لایه فعال میدهد و بنابر این باعث افزایش سرعت پاسخ حسکر و نیز حساسیت آن می گردد. در کارهای مشابه، که از الكترودهاي شانه اي استفاده شده است، فاصله بين الكترودها در حد ميكرومتر مي باشد كه با استفاده از لیتوگرافی حاصل میشود [۹۶] اما تهیه این فاصله برای ما عملا غیر ممکن بود و به همین دلیل حد اقل فاصله با روشی کاملا ابتکاری و صنعتی در حد چند صد میکرومتر تهیه گردید. در این روش ابتدا یک ماسک با طرح الکترودها تهیه شد و سپس روی زیر لایه قرار گرفت. با استفاده از چسب نقره به عنوان اکترود طرح الکترودهای شانه ای روی زیر لایه ایجاد گردید (روش اسکرین پرینتینگ)<sup>۱</sup> . برای ارتباط بین الکترودها و اهم متر برای ثبت تغییرات مقاومت از سیمهای مسی استفاده شد. برای اطمينان از اهمي بودن اتصالات منحني تغييرات جريان-ولتاژ رسم شد (شكل ٣-٣) و اهمي بودن اتصالات مورد تایید قرار گرفت.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Screen Printing



شكل ۳-۲ : الگوى الكترودهاى شانه اي



شكل ۳-۳ : منحنى جريان-ولتاژ

۳-۲-۳ محفظه انجام حسگری

محفظه استفاده شده در این پایان نامه، محفظهای از جنس آلومینیوم بود که اتصالاتی روی درب آن تعبیه شده بود تا الکترودهای نمونه را به اهم متر متصل نماید. همچنین علاوه بر این اتصالات شیرهای ورود و خروج گاز قرار داشت تا بتوان ورود و خروج گاز را به درون محفظه کنترل کرد.



شکل ۳-۴ : محفظه مورد استفاده جهت انجام آزمون های حسگری

۳-۳ آزمون حسگری قطعات ساخته شده حساسیت قطعات حسگری آماده شده نسبت به بخار اتانول، بخار استون، گاز آمونیا و در یک مورد کاملا به خصوص به گاز اتیلن تولید شده توسط میوهها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه به بررسی جزئی و دقیق تر نتایج به دست آمده در هر مورد خواهیم پرداخت.

لازم به ذکر است رابطه استفاده شده برای تعیین حساسیت به صورت زیر میباشد.

$$S_g = \left| \frac{R_{Baseline} - R_{Gas}}{R_{Baseline}} \right|$$

در این رابطه Sg حسـاسـیت گاز، R<sub>Baseline</sub> مقاومت نمونه در برابر گاز بی اثر یا هوا و R<sub>Gas</sub> مقاومت حسگر در حضور یک گاز خاص می باشد.

۳-۳-۱ آزمون حسگری برای بخاراستون شکل ۳-۵ حساسیت حسگر ساخته شده را به دو مقدار مختلف از بخار استون نشان میدهد همان طور که در شکل مشاهده می شود، ابتدا مقدار ppm ۱۵۰۰۰ بخار استون وارد محفظه حسگری شده و پس از رسیدن به مقدار ثابت نهایی با استفاده از جریان گاز نیتروژن به مقدار N/1 N/3 حسگر مورد بازیابی قرار گرفت. سپس مقدار کمتری از بخار استون، یعنی ppm ۱۰۰۰۰ وارد محفظه گردید. در این مورد نیز پس از رسیدن پاسخ حسگر به مقدار نهایی از جریان گاز  $N_2$  جهت بازیابی استفاده شد. زمان پاسخ و زمان بازیابی برای حسگر نسبت به بخار استون به ترتیب ۶ ثانیه و ۱۱۴ ثانیه به دست آمد.حدس زده می شود، دلیل این تقاوت بالا بین زمان پاسخ و بازیابی، عدم حذف بخار استون به طور کامل از محفظه باشد.



شکل ۳-۵: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای بخار استون

متاسفانه به دلیل عدم وجود مقالات مربوط به حسگری گرافین نسبت به بخار استون نتوانستیم نتایج به دست آمده را با نتایج حاصل از کار دیگران مورد مقایسه قرار دهیم.

# ۳-۳-۲ آزمون حسگری برای بخار اتانول

نمودار حساسیت برحسب زمان در شکل ۳–۶ نسبت به بخار اتانول نمایش داده شده است. در این مورد نیز جهت بازیابی حسگر به حالت اولیه از جریان گاز نیتروژن به مقدار ۴/۵ /۱ ۴/۵ استفاه شد. مقدار بخار اتانول وارد شده به محفظه ۳۰۰۰ بوده و زمان پاسخ و بازیابی نسبت به این گاز به ترتیب ۸ ثانیه و ۲۰۸ ثانیه به دست آمدند. در این مورد نیز مانند بازیابی از بخار استون، این زمان بالای بازیابی به عدم حذف اتانول از محفظه به طور کامل مربوط می شود.



شکل ۳-۶: نمودار حساسیت بر حسب زمان برای بخار اتانول

۳-۳-۳ آزمون حسگری گاز آمونیا ( NH<sub>3</sub> )

شـکل ۳–۷ نتایج مربوط به آزمونهای حسگری نسبت به گاز آمونیا را نمایش میدهد. در مرحله اول ۳۰۰۰ ppm گاز آمونیا وارد محفظه شـده و حساسیت حسگر به این مقدار گاز در حدود ۵ درصد به دسـت آمد. سپس از گاز نیتروژن برای بازیابی حسگر استفاده شد، که جریان این گاز در ۱/۸ ۲٫۵ ثابت نگه داشــته شــده بود. در مراحل بعدی به ترتیب ۲۰۰۰ و ۲۰۰۰ ppm ۱۰۰۰ گاز آمونیا وارد محفظه شد که حساسیت به دست آمده برای آن ها به ترتیب حدود ۳٫۳ و ۲٫۸ درصد اندازه گیری شد. در این مراحل نیز از گاز نیتروژن جهت بازیابی استفاده گردید.



شکل ۲۳-۲ : نمودار حساسیت بر حسب زمان به ترتیب از چپ برای ۳۰۰۰ ppm، ۳۰۰۰ و ۲۰۰۰ گاز آمونیا

زمان پاسخ و بازیابی برای مقادیر گاز وارد شده به محفظه درجدول ۳-۱ آمده است.

زمان بازیابی (S)	زمان پاسخ (s)	مقدار گاز (ppm)
۴۲	۱۵۲	۳۰۰۰
۳۸	١٧٩	7
۲۹	١٨٨	١٠٠٠

جدول ۳-۱: زمان پاسخ و بازیابی برای مقادیر گاز وارد شده

همانطور که مشاهده می شود زمان پاسخ و بازیابی با کاهش مقدار گاز به ترتیب افزایش و کاهش

می یابد. مکانیزم جذب  $NH_3$  بر روی گرافین در مقاله ای که در سال ۲۰۱۳ توسط لینارت<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۹] منتشر شد شرح داده شده است. به طور خلاصه، دو حالت جذب  $NH_3$  روی گرافین بررسی گردیده است. مورد اول حالتی است که اتم نیتروژن به صفحه گرافین نزدیک است و مورد دوم حالتی است که مربوط به نزدیک بودن اتم های هیدروژن به صفحه گرافین است. در این مقاله نشان داده شده که تمام خواص این جذب فیزیکی با چرخش اطراف محور عمود بر سطح گرافین ناوردا<sup>۲</sup> هستند. لینارت و همکارنش انتقال الکترون از مولکول ها به گرافین را برای هر دو حالت محاسبه کرده و مقدار آن را برای حالت اول P ۲۰٫۰ و برای حالت دوم صفر به دست آوردند. دلیل این موضوع با در نظر گرفتن ( $3\alpha_1$ ) قابل بیان است.



شکل ۳-۸ : چگالی حالتهای NH3 روی گرافین. الف)HOMO و ب) LUMO ملکول NH3. اتم نیتروژن آبی رنگ و اتمهای هیدروژن سبز رنگ نشان داده شدهاند [۲۹].

با توجه به شـکل ۳-۸ در جهت گیری حالت اول، HOMO تنها اوربیتالی اسـت که میتواند همپوشانی قابل توجهی با اوربیتال های گرافین داشـته باشد. بنابر این میتواند باعث انتقال بار گردد. در نتیجه مولکولهای NH<sub>3</sub> به صـورت دهنده عمل خواهند کرد. در جهت گیری حالت دوم، هم

<sup>\</sup> Leenart

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Invarient

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Lowest Unoccupied Molecular Orbital

اوربیتالهای UMO و HOMO می توانند در انتقال بار نقش مشابهی داشته باشند، اما این انتقال در جهتهای مخالف بوده و بنابراین بار انتقال یافته خالص صفر خواهد بود [۲۹]. با توجه به نتایج به دست آمده در مقاله لینارت و همکاران، دلیل زمان پاسخ طولانی حسگر به گاز آمونیا میتواند به نرخ انتقال بار کم از مولکول آمونیا جذب شده در گرافین مربوط باشد. همچنین این موضوع که گاز آمونیا بر روی سطح گرافین رفتار دهنده دارد با توجه به نتایج عملی حاصل شده در این پایان نامه کاملا میتواند به نرخ مواهد بود این پایان نامه کاملا انتقال بار کم از مولکول آمونیا جذب شده در گرافین مربوط باشد. همچنین این موضوع که گاز آمونیا بر روی سطح گرافین رفتار دهنده دارد با توجه به نتایج عملی حاصل شده در این پایان نامه کاملا محوانی دارد. شکل ۳–۹ منحنی تغییرات مقاومت بر حسب زمان را برای حسگر گرافینی در حضور گاز آمونیا نشان میدهد. به وضوح مشخص است آز آنجائیکه گرافین چند لایه نیمرسانای نوع *P* میباشد [۸۰] و حفرهها در آن وظیفه رسانندگی را دارا هستند و نیز رفتار دهنده بودن آمونیا، با



تزريق الكترون به گرافين، رسانندگی حسگر گرافينی كاهش می يابد (مقاومت افزايش می يابد).

شکل ۳-۳ : نمودار مقاومت بر حسب زمان برای گاز آمونیا

۳-۳-۴ حسگری گاز اتیلن تولید شده از میوهها

اتیلن به عنوان کوچکترین هورمون گیاه نقش مهمی را در فرآیند رشد گیاهان ایفا میکند. برای مثال، اتیلن آغاز گر رسیده شدن، جوانه زنی و گل دهی گیاهان بوده و مسئول بوی تولید شده از برگها و گلهاست [۸۱]. فرآیند رسیده شدن گیاهان نتیجه پیوند اتیلن به پذیرنده<sup>۲</sup> ۲(ETR) است که منجر به انتقال ژنهای رسیدگی شده و در نهایت تولید آنزیمهای ایجاد کننده اثرات ظاهری رسیده شدن را سبب میشود. بنابراین شناسایی مقادیر گاز اتیلن در صنایع باغبانی علمی<sup>۳</sup>بسیار قابل اهمیت است. شناسایی مقادیر اتیلن درون میوه میتواند به عنوان نشان دهنده تقریبی زمان مناسب برداشت مورد استفاده قرار گیرد، جاییکه که شناسایی مقادیر اتیلن موجود در انبارهای نگهداری میتواند به جلوگیری از رسیدن بیش از حد میوهها کمک کند [۸۳].

در این پایان نامه حسگر تولید شده برای شناسایی گاز اتیلن تولید شده از میوهها به گار گرفته شد و نتایج قابل توجهی به دست آمد که توانایی این حسگرها را برای استفاده در صنعت باغبانی علمی به طور ویژه ای آشکار می کند. روش استفاده شده در این قسمت با قسمتهای قبل کاملا متفاوت می باشد، به این ترتیب که به جای وارد کردن مقادیر مختلف گاز درون محفظه حسگری خود میوه به عنوان منبع تولید اتیلن درون محفظه قرار می گیرد. در واقع هدف از انجام این قسات پایان نامه نه شناسایی دقیق مقدار گاز بلکه شناسایی زمان مناسب رسیده شدن میوهها بود. البته لازم به ذکر است در صورت وجود چشمه گاز اتیلن خالص به عنوان مرجعی برای کالیبراسیون حسگر، شناسایی مقادیر دقیق گاز نیز قابل انجام خواهد بود. اما به دلیل عدم دسترسی به منبع اتیلن خالص در این پایان نامه، قادر به انجام این کار نبوده ایم.

حال به بررسی دقیق تر مکانیزم حسگری می پردازیم. هنگامی که میوه به عنوان چشمه گاز اتیلن درون محفظه قرار می گیرد، شروع به تولید گاز اتیلن از خود، درون محفظه می کند. این مقدار گاز به مرور درون محفظه افزایش یافته و پاسخ حسگر به آن در طول زمان تغییر می-کند. اما تشخیص زمان رسیدگی میوه با توجه به مقدار اتیلن تولید شده از آن در طول زمان مشخص قابل انجام است. یعنی

<sup>۲</sup> یک نوع پذیرنده اتیلن در گیاهان (برای اطلاعات بیشتر به مرجع [۸۲] مراجعه شود)

<sup>&#</sup>x27; Receptor

<sup>&</sup>quot; Horticulture

مساحت زیر نمودار مقاومت حسگر بر حسب زمان، برای تشخیص رسیدگی قابل استفاده است. هرچه مقدار مساحت بیشتر باشد اتیلن تولید شده توسط میوه در زمان مشخص بیشتر خواهد بود و بالعکس. در شکل ۳–۱۰ نمودارهای حساسیت برای میوههای مختلف در واحد زمان رسم شده است.

همانطور که از شکل بر میآید، نمودار تغییرات بر حسب زمان برای میوهها مختلف متفاوت است. در شکل ۳–۱۱ نمودار حساسیت بر حسب زمان برای چهار میوه مختلف در یک بازه زمانی مشخص رسم شده است. با توجه به این نمودار و تفاوت پاسخ حسگر به میوههای مختلف میتوان قابلیت این حسگرها برای استفاده در صنایع بیولوژیکی، به خصوص در تهیه بینیهای مصنوعی را مد نظر قرار داد.





شکل ۳-۱۱ : نمودار حساسیت بر حسب زمان برای میوه های مختلف در یک بازه زمانی مشخص

۳-۴ نتیجه گیری:

حسگرهای ساخته شده با توجه به قیمت تمام شده ارزان تولید و روش آسان استفاده به ویژه عمل کردن در دمای محیط به خوبی نیازهای یک حسگر بی خطر (به دلیل عدم استفاده از محرک ها برای فعال سازی) مورد نظر صنعتی را دارا هستند و میتوانند در صنایع مختلف همچون صنایع یخچال سازی (جهت آشکارسازی گاز آمونیا) و صنایع غذایی (جهت تشخیص زمان دقیق رسیدگی میوهها) به کار روند.

فصل چهارم

# تولید نانو کامپوزیت اکسید روی/گرافین و بررسی خاصیت آشکارسازی آن برای نور فرابنفش

۴–۱ مقدمه

جذب ضعیف فوتون و سرعت بالای حامل ها در گرافین، کاربردهای این ماده را در آشکارسازی نوری محدود کرده است. این محدودیت می تواند با استفاده از برخی نانو ساختار های حساس به نور در کنار گرافین مرتفع شود [۸۹]. در سال های اخیر توجهات روزافزونی بر روی آشکار سازهای نوری مبتنی بر گرافین متمرکز شده است. برای افزایش حساسیت نوری، نانو ساختار های حساس به نور مانند نقاط کوانتومی<sup>۱</sup> (QDs) یا نانو ذرات به گرافین افزوده شده اند تا نانو کامپوزیت های عاملی<sup>۲</sup> را تشکیل دهند [۹۰ و ۹۱ و ۹۲].

اکسید روی (ZnO)<sup>۳</sup> نیمرسانای با گاف نواری پهن (۳/۳ الکترون-ولت) بوده و در دمای اتاق انرژی بستگی اکسیتونی بالایی را داراست (۶۰ مگا الکترون-ولت). این ماده به دلیل جذب بسیار کم در ناحیه مرئی، پایداری شیمیایی بالا و همچنین قیمت ارزان، برای کاربرد های فوتو الکترونی در ناحیه فرابنفش (UV)<sup>۴</sup> بسیار امید بخش ظاهر شده است. همچنین رشد انواع نانو ساختار های اکسید روی نیز آسان می باشد [۹۴ و ۹۴].

در این پایان نامه از نانو ذرات اکسید روی به عنوان جذب کننده های نور و تولید کننده حامل

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Quantum Dots

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Functional Nano Composites

<sup>&</sup>lt;sup>*r*</sup> Zinc Oxide

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Ultra Violet

های بار در حسـگر های فرابنفش تولید شده بر اساس نانو کامپوزیت اکسید روی/گرافین استفاده شده است. همچنین گرافین نیز که مراحل رشد آن در فصل ۲ به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت به عنوان انتقال دهنده بار به کار رفته است.

حال به شرح روش تولید حسگر نوری نانو کامپوزیت اکسید روی/گرافین پرداخته و مشخصه یابی های XRD و SEM انجام شده برای این نانو کامپوزیت را بررسی خواهیم کرد.

## ۲-۴ تهیه نانو کامپوزیت اکسید روی گرافین

پس از تهیه اکسید گرافین از روش هامرز (شرح داده شده در فصل ۲)، ۶۰ میلی لیتر از محلول آبی با غلظت L/۵ mg/L آن را با ۳ میلی مول نیترات روی<sup>۱</sup> ترکیب کرده و با اســـتفاده از محلول آمونیاک PH ترکیب به ۸ رسـانده شد. سپس ترکیب حاصل شده تحت حمام مافوق صوت قرار گرفته و در مرحله آخر درون اتو کلاو<sup>۲</sup> در دمای ۲۰۵۵ آون<sup>۳</sup> به مدت ۱۴ سـاعت نگه داشــته شـد. پس از خشـک شـدن پودر خاکسـتری رنگ نانو کامپوزیت اکسـید روی/گرافین تشـکیل شد. همچنین برای مقایسه اثر گرافین بر اکسید روی، اکسید روی نتها نیز به همین روش رشد داده شد.

برای اطمینان از حصول پودر اکسید روی از مشخصه یابی XRD استفاده گردید. شکل ۴–۱ طیف XRD از نانو پودر اکسـید روی تهیه شـده به روش هیدروترمال<sup>۴</sup> را نشـان می دهد. در این طیف تمام پیک های اصلی اکسید روی مربوط به ساختار شش وجهی ورتزایت<sup>۵</sup> قابل رویت است.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup>Zinc Nitrate

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Auto clove

<sup>&</sup>quot; Oven

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Hydrothermal

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Vertzite



شکل ۲-۴ : طیف XRD نانو پودر اکسید روی

برای تهیه حسگر نور فرابنفش کامپوزیت اکسید روی/گرافین، ابتدا با استفاده از لایه نشانی به روش کندوپاش و بهره گیری مجدد از الگو های الکترود های شانه ای، آرایه ای شانه شکل از طلا روی لا م آزمایشگاهی لایه نشانی گردید. سپس مقداری از پودر اکسید روی/گرافین در الکل پخش و با قطره چکان روی لام شیشه ای چکانده شد. لام به مدت ۳۰ دقیقه در دمای <sup>C</sup> ۶۰ خشک شده و در نهایت قطعه حسگری حساس به نور فرابنفش اکسید روی/گرافین ساخته شد.

برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت تولید شده از آنالیز SEM بهره برده شد. شکل ۴-۲ تصویر میکروسـکوپ الکترونی روبشـی از نانو کامپوزیت اکسـید روی گرافین را نمایش می دهد. با توجه به تصویر بدست آمده قطر نانو ذرات اکسید روی حدود ۶۰ نانو متر بدست آمد.



شکل ۲-۴ : تصویر SEM از نانوکامپوزیت اکسیدروی-گرافین

برای درک ویژگی های تفرق<sup>۱</sup> و بازترکیب<sup>۲</sup> جفت الکترون-حفره تولید شـده توسـط نور در یک نیمرسانا، طیف فوتولومینسانس را می توان به کار برد. شکل ۴–۳ طیف گسیل فوتولومینسانس (PL)<sup>۳</sup> پودر اکسـید روی و پودر کامپوزیت اکسـید روی/گرافین در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر و در دمای اتاق را نشـان می دهد. طیف PL بدست آمده از پودر اکسید روی، دو نوار گسیلی در طول موج های ۳۸۶ نانومتر و ۴۳۸ نانومتر را نشـان می دهد. نوار گسـیلی در ناحیه فرابنفش با پیک در ۳۸۶ نانومتر را می توان به بازترکیب اکسـیتون های ازاد طی گذار نوار به نوار<sup>۴</sup> در نیمرسـانای اکسـید روی نسـبت داد (شکل ۴–۳). همچنین نوار گسیلی ناحیه آبی با پیک در ۴۳۸ نانومتر می تواند به اتم های روی (Zn)<sup>۵</sup> درون شبکه ای مربوط باشد [۹۵ و ۹۶].



شكل ۴-۳ : مقايسه طيف فتولومينسانس اكسيدروي با كامپوزيت اكسيد روي/گرافين

در بررسی طیف PL نانو کامپوزیت اکسید روی/گرافین مشاهده می شود که بخش قابل توجهی از نوار های گسیلی موجود در طیف PL پودر اکسید روی، در این طیف کاهش یافته اند. در واقع با تولید زوج الکترون-حفره در اکسید روی با تابش نور فرابنفش، الکترون ها به صفحه گرافین منتقل شده و پس از اعمال بایاس<sup>2</sup> به حسگر به سرعت به دلیل انتقال بالای الکترون در گرافین، در صفحه

- <sup>r</sup> Recombination
- " Photoluminescence
- <sup>\*</sup> Band to Band
- <sup>a</sup> Zinc
- ' Bias

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup>Seperation

آن جا به جا می شوند. در نتیجه این الکترون ها از حفره ها دور شده و نرخ بازتر کیب الکترون-حفره به طور قابل توجهی کاهش می یابد. این کاهش در نرخ بازتر کیب، خود منجر به افزایش جریان نوری و کاهش زمان آشکار سازی می گردد.

## ۴-۳ مقایسه ویژگیهای حسگری فرابنفش اکسیدروی و نانوکامپوزیت اکسیدروی/گرافین

مکانیزم آشکارسازی فرابنفش به این صورت است که در حالت عادی نیمه هادی نوع n اکسید روی دارای الکترون در سطح خود است که در اتمسفر با اکسیژن واکنش داده و چگالی الکترون ها در سطح کاهش یافته و به طبع هدایت سطحی نیز به شدت کاهش می یابد.در حضور نورفرابنفش، جفت الکترون-حفره تولید شـده و حفره با یون اکسـیژن در سـطح واکنش داده و گاز O2 آزاد می شـود. بازسازی لایه تخلیه شده سبب تولید الکترون های ذاتی نیمه هادی نوع n اکسید روی شده و می تواند میزان هدایت را تغییر دهد. بنابراین هر چه سطح موثر در معرض محیط افزایش پیدا کند میزان تغییر رسـانش ناشـی از بازسـازی لایه سـطحی افزایش می یابد. کامپوزیت شـدن اکسید روی با گرافین نیز علاوه بر افزایش سطح موثر به دلیل نسبت سطح به حجم بالای گرافین، زمان بازترکیب الکترون حفره

شـکل ۴-۴ منحنی جریان عبوری از حسگر بر حسب زمان در ولتاژ بایاس ۵ ولت، تحت روشن و خاموش شـدن تابش فرابنفش را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود با روشن شدن لامپ جریان افزایش یافته و به یک مقدار اشـباع می رسـد، و سپس با خاموش کردن لامپ جریان افت می کند. با مقایسـه نمودارهای اکسـیدروی و نانوکامپوزیت اکسـیدروی/گرافین روشن است که در شرایط برابر، حساسیت کامپوزیت اکسیدروی/گرافین تقریبا دو برابر حساسیت اکسیدروی بوده و پاسخ بهتری نسبت به نور فرابنفش می دهد.



شکل ۴-۴ : مقایسه منحنی جریان بر حسب زمان اکسیدروی و کامپوزیت اکسیدروی/گرافین

۴-۴ نتیجه گیری:

پس از ساخت آشکارساز فرابنفش بر پایه نانوکامپوزیت اکسیدروی-گرافین با استفاده از آنالیز فتولومینسانس مشخص شد که نرخ بازترکیب جفتهای الکترون-حفره کاهش چشمگیری داشته و در نتیجه تعداد الکترونهای آزاد موجود افزایش می یابد. بررسی پاسخ دهی اکسیدروی با کامپوزیت اکسیدروی-گرافین و بهبود حساسیت نمونه تحت تابش فرابنفش دلیل دیگری بر نقش موثر گرافین در خواص نوری و آشکارسازی اکسید روی دارد.

### ۵-۴ پیشنهادات جهت ادامه کار

با توجه به روش آسان تولید گرافین از پودر گرافیت طبیعی با بهره گیری از روش هامرز و نیز قابلیت های ویژه گرافین برای کاربرد در صنایع مختلف مانند صنایع غذایی، معادن و پتروشیمی، اپتیک و الکترونیک، پیشنهاداتی در جهت ادامه فعالیت های صورت گرفته در این پایان نامه می تواند مطرح گردد. از جمله آنها می توان موارد زیر را برشمرد:

- کالیبراسیون حسگر گرافینی ساخته شده برای گاز اتیلن تولید شده از میوهها
- ساخت ابرخازن هایی با قابلیت ذخیره مقادیر زیاد انرژی به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالا در گرافین
  - ساخت الکترودهای شفاف با رسانندگی بالا با استفاده از گرافین
- بهبود خواص الکتروکرومیکی موادی مانند WO<sub>3</sub> و NiO با استفاده از گرافین به دلیل نسبت سطح به حجم و نیز ترابرد الکترونی بالا
- تهیه حسگر صنعتی بر پایه گرافین برای تشخیص مقادیر زیر ppm گازهای مختلف مخصوصا
  گازهای سمی و خطرناک
- ساخت حسگرهای دوگانه بر پایه گرافین (به خصوص ترکیب دوگانه گرافین و پلی آنیلین)
  جهت بکارگیری در شناسایی گازهای قابل اشتعال همچون گاز متان

### طيف سنجي رامان

طیف سنجی رامان مطالعه نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاسـتیک میشـود. در آزمایشهای طیف سنجی رامان، فوتونهای تک طول موج (در ناحیهی مرئی، نور تكفام گفته می شود) روی نمونه متمركز می شود. عموما لیزر به عنوان چشمه تكفام شدت بالا بكار ميرود. فوتونها با مولكولها برهمكنش ميكنند و بازتابيده، جذب يا پراكنده مي شوند. طيف سنجي رامان فوتونهای پراکنده شده را مطالعه میکند. غالباً فوتونهایی که با مولکولها برهمکنش میکنند، به طور الاستیک پراکنده می شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی ریلی گفته می شود و فوتونهای پراکنده شـــده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیرالاستیک پراکنده میشود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش میکند و طول موج آن به سـمت طول موجهای بیشـتر یا کمتر شیفت می یابد. شیفت به طول موجهای بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس می گویند. اتفاقی که در اینجا می افتد آن است که فوتون با ابر الکترونی پیوندهای گروههای عاملی برهمکنش میکند و الکترون را به یک حالت مجازی برانگیخته مي كند. سـپس الكترون از حالت مجازي به يك حالت ارتعاشي يا چرخشي برانگيخته واهلش مي يابد. این باعث می شود که فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به صورت پراکندگی رامان استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده ارتباط مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتمهای مولکول و محیط آن دارد. طیفهای رامان هر مولکول، منحصربهفرد است. از این رو می توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد. در شکل زیر مکانیزم کلی برهمکنش نور با فونون نشان داده شده است.



برهمکنش فوتون با فونون در یک ماده نوعی

اجزا مختلف دستگاه طيف سنجى رامان

یک سیستم رامان معمولی از چهار بخش اصلی تشکیل می شود. این چهار بخش عبارتند از: چشمه برانگیختگی (لیزر)، سیستم نورتابی به نمونه و عدسی های اپتیکی، انتخابگر طول موج (فیلتر یا اسپکتروفوتومتر) و آشکارساز. شکل زیر اجزای مختلف یک دستگاه رامان معمولی را به طور شماتیک نشان می دهد.


اجزاى مخالف يك سيستم طيف سنج رامان

طیف رامان بدست آمده از یک نمونه می تواند جابجایی استوکس و پاد استوکس را شامل گردد. به طور کلی برهمکنش نور با فونون می تواند تغییر در انرژی را به صورتی که در شکل زیر آمده است شامل گردد.



تغییر در انرژی فوتون در هنگام برهمکنش با فونون ها که به صورت پراکندگی ریلی (بدون تغییر انرژی) و یا رامان (کاهش یا افزایش انرژی) همراه است. کاهش انرژی به پراکندگی استوکس و افزایش انرژی به پراکندگی پاد استوکس معروف است.

# پيوست ۲

مقالات

### Detecting Low-Concentrations of Ammonia Using Reduced Graphene Oxide Gas Sensor

M. Ghezellou\*<sup>a</sup>, H. Haratizadeh<sup>a</sup>, O. Malekan<sup>a</sup>

Department of Physics, Shahrood University of Technology, University Blvd., Shahrood, Iran (m.ghezellou@gmail.com)

## Keywords: Graphene Nanosheets, XRD, SEM, Ammonia, Sensor Device Introduction

Ammonia is a flammable, toxic and colorless gas, though monitoring PPMs of that is a challenge for human health care and property protection. To the flammability, detecting of this gas at room temperature (RT) is so important. Graphene with mono layer  $sp^2$  bounded carbon atoms, has a specific electronic properties.[1] Graphene based gas sensors has been attracted many researches around the world in recent years because of their operating at RT. We fabricated a simple, cheap and RT operating sensor device for NH<sub>3</sub> detection. The sensor device has been studied for exposing to NH<sub>3</sub> Gas. The results showed very fast response to low-concentrations of Ammonia gas.

#### **Experimental methods**

Graphite oxide solution was obtained through modified Hummers method by using of natural graphite powder as starting material.[2] The obtained solution was bright yellow in color. The solution was centrifuged and washed by warm diluted HCl and dried at 40°C for 24 hours. Then by the mean of ultrasonication the graphite oxide was turned to GO. The sensing device was fabricated by drop-casting of aqueous solution onto pre interdigitated electrode-deposited alumina substrate.

*X-Ray Diffraction* (XRD)and *Scanning Electron Microscopy* (SEM)has been used to characterize the structural and morphological properties of prepared layers respectively.

Gas sensing measurements was done by using of self-designed set up. The mechanism of tests was measuring the change in resistivity when device was exposed to target gas.

#### **Results and discussion**

XRD pattern Fig [1] proved that nearly amorphous structure of GNSs was produced. As the SEM images show in Fig [2], GNSs are created.







Fig 2. SEM images of GNSs

When GNSs thin film as an active layer exposes to target gas, the molecules of the gas adsorb with the surface of the layers and the electron transform occurs between GNSs and gas molecules. The behavior of GNSs is similar to p-type semiconductor [3] and when it was exposed to target gases its

resistivity decreases or increases with regard to the gas that is reducer or oxidizer respectively. The sensitivity was calculated using the expression below:



R<sub>Baseline</sub> is resistivity of the active layer being exposed to nitrogen gas. Response time has got on 30 sec and the recovery time on 45 sec. It has understood from these data that the greatest recovery time is due to low temperature of reaction and subsequently it causes to need





more time to removing the gas from chamber. The amount of Ammonia injected to the chamber was calculated by weighting the amount of pure gas in a syringe and it was obtained as 2000 ppm.

#### Conclusion

Graphene nanosheets has been synthesized successfully and the sensing device was fabricated. Ourcheap and simple fabricated device promises very high capabilities for graphene based sensors. References

[1]. Wei Gao; Lawrence B. Alemany; Lijie Ci; Pulickel M. Ajayan., Nat. Chem, 2009, 10, 1038 [2]. Jiali, Z.; Haijun, Y.; Guangxia, S.; Ping, C.; Jingyan, Z.; Shouwu, G.; Chem. Commun, 2010, 46

[3]. Ganhua Lu; Leonidas E. Ocola; Junhong Chen; Nanotechnology, 2009, 20, 44

#### Synthesis and Characterization of Graphene Nano-Sheet films

M. Ghezellou\*<sup>a</sup>, H. Haratizadeh<sup>a</sup>, Z. Mohammadian<sup>a</sup>

Department of Physics, Shahrood University of Technology, University Blvd., Shahrood, Iran (m.ghezellou@gmail.com)

#### Keywords: Graphene Nano-sheets, XRD, SEM, Raman, Hummers Method

#### Introduction

Graphene is an exciting material.[1] This material with monolayer  $sp^2$  bounded atoms has many specific properties. Its optical transparency beside its hardness as well as its high electron mobility marked it as fascinating material ever known. Synthesis of graphene films could done by numerous methods but the simple inexpensive one is synthesis through Hummers method. In this this study Graphene Nano-sheets (GNSs) were synthesized successfully through Hummers method and typical analysis like Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy have been investigated for proving whether they're created or not and if yes, what is the characteristics of as prepared layers.

#### **Experimental methods**

Initially, ball-milled natural graphite powder and sodium nitrate were putted in 250 ml flask. Then 50 ml of  $H_2SO_4$  was added. Temperature of flask has been kept on 0°C by using of an ice bath. During the process flask and bath were on magnetic stirrer. After 2 hours KMnO<sub>4</sub> was added slowly to the solution and the temperature was prevented to exceed from 10°C. After adding KMnO<sub>4</sub> the temperature was raised to 35°C and stirred for another 2 hours. After completion of the reaction, 90 ml of water was poured slowly into the solution under vigorous stirring, and dark brown suspension was obtained. The suspension was treated further by adding a mixture of  $H_2O_2$  and distilled water to convert residual permanganate and  $MnO_2$  into soluble  $MnSO_4$ . The obtained solution was bright yellow in color. The graphite oxide powder was separated from the mixture by centrifugation and was washed by warm diluted HCl and finally was dried at 40°C for 24 hours. The resulting graphite oxide was turned into GO by ultrasonication at room temperature for 4 hour.[2] Afterward GNSs film was formed by drop-casting of solution on 300°C alumina/quartz substrate. In fact changing of GO into Reduced Graphene Oxide (RGO) was due to thermal reduction of GO suspension.

*X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) and *Raman Spectroscopy* was used to characterize the structural and morphological properties of prepared layers.

#### **Results and discussion**

XRD pattern proved that nearly amorphous structure of GNSs were produced and although it shows the effect of reduction of graphene oxide on its spectrum. As we see in Fig [1a] there are two peaks with one sharp and the other wide peak that are relate to GO and RGO respectively. But in Fig [1b]



we cannot see the sharp one anymore and this is due to fully reduction of GO.

As the SEM images show in Fig [2], GNSs are created but it can't help us to determine the number of layers. For being insure from formation of few layer GNSs *Raman Spectroscopy* is needed. The 2D peak at ~2687 cm<sup>-1</sup> of the spectra proves the formation of few layer GNSs. The number of layers are related to FWHM of the 2D peak.[3] D peak and G peak are relates to defects in graphene and  $sp^2$  bounds relatively. Another peak, which is the D+D' band (2954 cm<sup>-1</sup>) is the combination of phonons with different momenta around K and  $\Gamma$ .[4]

#### Conclusion

Graphene Nano-sheets were synthesized successfully through Hummers Method; and SEM pictures, XRD spectra and the 2D peak in Raman spectroscopy proves our assertion.

Fig4.Ramarsspectra of graphene

g4.Kamarespectra-op graphen oxide Nano-sheets.

- [1]. Geim, A.K.; Novoselov, K.S.; Nat. Mater, 2007, 6, 183
- [2]. Jiali, Z.; Haijun, Y.; Guangxia, S.; Ping, C.; Jingyan, Z.; Shouwu, G.; Chem. Commun, 2010, 46
- [3].Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardachi, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K.; *Physical Review Letters*, 2006, 97, 187401-1
- [4]. Iqbal, M.W.; Singh, A.K.; Iqbal, M.Z.; Eom, J.; J. Phys.: Condens. Matter, 2007, 24, 335301

[1]. Bill Bryson, (2003), "A Short History of Nearly Everything", andom House Large Print, USA, pp 152

[2]. Michio Inagaki, (2000), "New Carbons - Control of Structure and Functions", Elsevier, Nigeria

[3]. http://www.invsee.asu.edu-nmodules-carbonmod-bonding.html

[4]. Muhammad Monjur Morshed, (**2003**), PhD. Thesis, "ADHESION AND COHESION PROPERTIES OF DIAMOND-LIKECARBON COATINGS DEPOSITED ON BIOMATERIALS BY SADDLE FIELD NEUTRAL FAST ATOM BEAM SOURCE; MEASUREMENT AND MODELLING", Faculty of Engineering and Design, Dublin City University,

[5]. Li D, Muller MB, Gilje S et al (2008) "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", **Nat Nanotechnol 3:101–105** 

[6]. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV et al (2004) "Electric field effect in atomically thin carbon films", **Science 306:666–669** 

## [7]. http://www.thenanoage.com/carbon.htm

[8]. Hamada N, Sawada S, Oshiyama A (1992) "New one-dimensional conductors: graphitic Microtubules", **Phys Rev Lett 68:1579–1581** 

[9]. Saito R, Fujita M, Dresselhaus G et al (1992) "Electronic structure of chiral graphene tubules", **Appl Phys Lett 60:2204** 

[10]. Julio R. Pinzo'n, Adria'n Villalta-Cerdas, and Luis Echegoyen (2012) "Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene for Molecular Electronics", Top Curr Chem 312: 127–174

[11]. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC et al (1985) "C60: buckminsterfullerene", Nature

## 318:162-163

[12]. A. K. Geim, K. S. Novoselov (2007)," The rise of graphene" Nat. Mater., 6, pp183.

[13]. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone,

P. Kim, H. L. Stormer (2008), "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene" Solid **State Commun. 2008, 146, pp 351**.

[14] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C.

Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim (2008), "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer" Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 016602.

[15] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone (2008), "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene" Science, **321**, **385**.

[16] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.
N. Lau (2008) "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene" Nano Lett.
2008, 8, 902.

[17] W. CAI, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, R. S. Ruoff (2009) "Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes" Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 123115.

[18] X. Li, Y. Zhu, W. CAI, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner,

L. Colombo, R. S. Ruoff (2009) "Transfer of large-area graphene films for highperformance transparent conductive electrodes" **Nano Lett. 2009, 9, 4359**.

[19] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff (2010) "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications" Adv. Mater. 2010, 22, 3906–3924

[20]. Ayako Hashimoto, Kazu Suenaga, Alexandre Gloter, Koki Urita & Sumio Iijima(2004) "Direct evidence for atomic defects in graphene layers" Nature 430, 870-873

[21]. W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C. N. Lau (2009) "Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes" **Nat. Nanotechnol 2009, 4, 562**. [22]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene" Nature 2005, 438, 197.

[23]. Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene" **Nature 2005, 438, 201**.

[24]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" Science 2004, 306, 666.

[25]. T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes" **Nano Lett. 2004, 4, 35.** 

[26]. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler,J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, "Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene" Science 2007, 315, 1379.

[27]. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, A. K. Geim, "Strong Suppression of Weak Localization in Graphene" Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 016801.

[28]. M. I. Katsnelson, "Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene" Eur. Phys. J. B 2006, 51, 157.

[29]. N. Stander, B. Huard, D. Goldhaber-Gordon, "Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions" **Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 026807**.

[30]. M. Poot, H. S. J. Van Der Zant, "Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes" Appl. Phys. Lett. 2008, 92.

[31]. C. Gomez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets." Nano Lett. 2008, 8, 2045

[32]. N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto, "Electronic Properties of Disordered Two-Dimensional Carbon" **Physical Review B 2006**, **73**, **125411**.

[33]. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, J. P. Carbotte, "Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene" **Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 256802**.

[34]. C. Gomez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, "Elastic properties of suspended graphene Oxide sheets" Nano Lett. 2008, 8, 2045

[35]. Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, Z.X. Shen, "Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy" Nano Lett. 007, 7, 2758.

[36]. J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, "Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition" **Surf. Sci. 1974, 43, 493**.

[37]. M. Eizenberg, J. M. Blakely, "Carbon Interaction with Nickel Surfaces: Monolayer Formation and Structural Stability" **J. Chem. Phys. 1979, 71, 3467**.

[38] M. Eizenberg, J. M. Blakely, "Carbon Monolayer Phase Condensation on Ni (111)" Surf. Sci. 1979, 82, 228.

[39] J. C. Hamilton, J. M. Blakely, "Surface Carbon Segregation in Dilute Alloys of Pt, Pd and Co" **Surf. Sci. 1980, 91, 119.** 

[40]. C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. De Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics" **J. Phys. Chem. B 2004, 108, 19912**.

[41]. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, a. A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene" Science 2006, 312, 1991.

[42]. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, "Epitaxial graphene" Solid State Commun. 2007, 143, 92.

[43] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide." Nat. Mater. 2009, 8, 203.

[44]. X. S. Li, W. W. CAI, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A.

Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Largearea synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils." **Science 2009**, **324**, **1312** 

[45]. X. S. Li, W. W. CAI, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling" **Nano Lett. 2009**, **9**, **4268**.

[46]. Hiroki Hibino, Hiroyuki Kageshima, and Masao Nagase, "Graphene Growth on Silicon Carbide" **NTT Technical Review, Vol. 8 No. 8 Aug. 2010** 

[47]. Camara N, Jouault B, Jabakhanji B, Caboni A, Tiberj A, Consejo C, Godignon P, Camassel "Multidimensional characterization, Landau levels and Density of States in epitaxial graphene grown on SiC substrates" **J** - Nanoscale Res Lett (2011)

[48]. X. K. Lu, M. F. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff, "Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets" Nanotechnology 1999, 10, 269.

[49]. X. K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, R. S. Ruoff, "Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching" **Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 193**.

[50]. Y. B. Zhang, J. P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, "Fabrication and Electric Field Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices" Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 3.

[51]. Weifeng Zhao,a Ming Fang,a Furong Wu,a Hang Wu,a Liwei Wanga and Guohua Chen\* "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling" **J. Mater. Chem., 2010, 20, 5817-5819** 

[52]. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite" Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 563.

[53]. William S. Hummers, Jr, Richard E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide" J.AM. Chem. Soc. 1958, 80 (6), 1339

[54]. http://www.acsmaterial.com/product.asp?cid=25&id=20

[55]. A. Dato, V. Radmilovic, Z. H. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, "Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets" **Nano Lett. 2008, 8, 2012.** 

[56]. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. GU, S. Xu, "Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method" Carbon 2010, 48, 255.

[57]. Chuxin Wu, Guofa Dong, Lunhui Guan "Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge" **Physica E 42 (2010) 1267–1271** 

[58]. J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes" **ACS Nano 2009, 4, 43.** 

[59]. A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus,J. Kong, "Layer Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition" Nano Lett. 2009, 9, 3087.

[60]. Q. K. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, S. S. Pei, ", Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators" Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 113103.

[61]. X. S. Li, W. W. CAI, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling" **Nano Lett. 2009**, **9**, **4268**.

[62]. B. C. Brodie, "Sur le poids atomique du graphite" Ann. Chim. Phys. 1860, 59, 466.

[63]. L. Staudenmaier, Ber. Deut. "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure" Chem.Ges. 1898, 31, 1481.

[64]. H. P. Boehm, M. Eckel, W. Scholz, Z. Anorg. "Adsorptionsverhalten sehr dunner Kohlenstoff-Folien" Allgem. Chem. 1967, 353, 236.

[65]. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, "Graphene oxide dispersions in organic solvents" Langmuir 2008, 24, 10560.

[66]. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via

chemical reduction of exfoliated graphite oxide" Carbon 2007, 45, 1558.

[67] G. X. Wang, J. Yang, J. Park, X. L. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, "Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets" J. Phys. Chem. C 2008, 112, 8192.

[68] Y. Si, E. T. Samulski, "Synthesis of Water Soluble Graphene" Nano Lett. 2008, 8, 1679.

[69] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance" Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1987.

[70] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, "All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide" **Angew. Chem. Int. Ed.2010, 122, 2200**.

[71]. Jiali Zhang, Haijun Yang, Guangxia Shen, Ping Cheng, Jingyan Zhang and Shouwu Guo "Reduction of graphene oxide viaL-ascorbic acid" Chem. Commun., 2010,46, 1112-1114

[72]. ^ Delhaes, P. (2001). Graphite and Precursors. CRC Press. ISBN 90-5699-228-7.

[73]. Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardachi, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K.; "Raman spectrum of graphene and graphene layers" **Physical Review Letters, 2006, 97, 187401-1** 

[74]. M W Iqbal, Arun Kumar Singh, M Z Iqbal and Jonghwa Eom, "Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene" J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 335301

[75]. Xavier Díez-Betriu, a Susana Álvarez-García, a Cristina Botas, b Patricia Álvarez, b Jorge Sánchez-Marcos, a Carlos Prieto, a Rosa Menéndezb and Alicia de Andrés "Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films" J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 6905-6912

[76]. Xian Du, Peng Guo, Huaihe Song, Xiaohong Chen, "Graphene nanosheets as

electrode material for electric double-layer capacitors" Electrochimica Acta55 (2010) 4812–4819

[77]. Han Hu a, Zongbin Zhao a,\*, Quan Zhou a, Yury Gogotsi a, b, Jieshan Qiua,\*, "The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide"
CARBON50 (2012) 3267–3273

[78]. A. Dideykin a, A.E. Aleksenskiy, D. Kirilenko P. Brunkov, V. Goncharov, M. Baidakova D. Sakseev, A. Ya.Vul', "Monolayer graphene from graphite oxide"
Diamond & Related Materials 20 (2011) 105–108

[79]. Y.M. Lin, Ph. Avouris., "Strong Suppression of Electrical Noise in Bilayer Graphene Nanodevices" Nano Lett., 8, pp. 2119-2125 (2008)

[80]. F. Schedin, K.S. Novoselov et al., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene" **Nat. Mater., 6, pp. 652-655 (2007).** 

[81]. C. Berger, A. Walt de Heer et al., "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics" **Journal of Physical Chemistry B**, 108, pp. 19912-19916 (2004).

[82]. J.T. Robinson, P.E. Sheehan et al., "Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors" Nano Lett., 8, pp. 3137-3140 (2008)

[83]. R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova "Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO2detection" Sensors and Actuators B155 (2011) 451–455

[84]. O. Leenaerts\*, B. Partoens†, and F. M. Peeters‡ "Adsorption of H2O, NH3, CO, NO2, and NO on graphene: A first-principles study" Phys. Rev. B 77, 125416 (2008)
[6 pages]

[85]. S. Basu, P. Bhattacharyya "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors" Sensors and Actuators B 173 (2012) 1–21

[86]. A. A. Kader, M. S. Reid, J. F. Thompson, in Postharvest Technology of Horticultural Crops, (Ed: A. A. Kader), University of California, Agricultural and Natural Resources, Publication 3311, 2002, pp. 39 ff., 55 ff., 113 ff., 149 ff., 163 ff.

#### [87]. http://www.wikigenes.org/e/gene/e/842951.html

[88]. Esser, Birgit, Jan M. Schnorr, and Timothy M. Swager. "Selective Detection of Ethylene Gas Using Carbon Nanotube-based Devices: Utility in Determination of Fruit Ripeness." Angewandte Chemie International Edition 51.23 (2012): 5752–5756.

[89]. Haixin Chang, Zhenhua Sun, Keith Yat-Fung Ho, Xiaoming Tao, Feng Yan, Wai-Ming Kwok and Zijian Zheng "A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facilein situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure" **Nanoscale**, **2011**, **3**, **258** 

[90]. H. X. Chang, X. J. Lv, H. Zhang and J. H. Li, "Quantum dots sensitized graphene: in situ growth and application in photoelectrochemical cells" **Electrochem. Commun. 2010,12, 483.** 

[91]. A. N. Cao, Z. Liu, S. S. Chu, M. H. Wu, Z. M. Ye, Z. W. Cai, Y. L. Chang, S. F. Wang, Q. H. Gong and Y. F. Liu, "A Facile One-step Method to Produce Graphene–CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials" Adv. Mater., 2010,22, 103.

[92]. X. M. Geng, L. Niu, Z. Y. Xing, R. S. Song, G. T. Liu, M. T. Sun, G. S. Cheng, H. J. Zhong, Z. H. Liu, Z. J. Zhang, L. F. Sun, H. X. Xu, L. Lu and L. W. Liu, "Aqueous-processable noncovalent chemically converted graphene-quantum dot composites for flexible and transparent optoelectronic films." Adv. Mater., 2010, 22, 638.

[93]. H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law and P. D. Yang, "Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches" Adv. Mater., 2002, 14, 158.

[94]. Q. H. Li, T. GAO, Y. G. Wang and T. H. Wang, "Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements" **Appl. Phys.** Lett., 2005, 86, 123117.

[95]. S. Zandi, P. Kameli, H. Salamati, H. Ahmadvand, M. Hakimi "Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method" **Physica B 406** (2011) 3215–3218

[96] Z. Sofiani, B. Derkowska, "Optical properties of ZnO and ZnO: Ce layers grown by spray pyrolysis " **Optics Communications 267(2006)433** 

## Abstract

Nowadays carbon based Nano-structures have gained a lot of attentions to themselves due to their simple and cheap production methods. One of them which has studied widely in recent years is Graphene. Graphene with  $sp^2$  structure shows very fascinating properties of itself which have made this material suitable for a wide range of applications.

In this thesis Graphene Nano-sheets have been synthesized through Hummers method. To approve the creation of these Nano-sheets variety of characterizations have been used namely; XRD, SEM, Raman and OM. To investigate one of electrical properties of this Nano-structures, gas sensing behavior of them has been studied after several evaluations about substrate type and also methods for continuous layer formation. Sensitivity of these sensors has been studied for several gases such as, Ammonia, Ethanol, and Acetone and in a novel case for Ethylene emitted from fruits. In this industrial case fabricated sensors showed very good response to the gas and it could be a key way to create a sensor for electronic noses. In another industrial application, hybrid composition of these Nano-sheets with Zinc Oxide has been made and used for UV light detection.

Characterizations results of these Nano-sheets approved the quality of them and furthermore investigation of the applications showed a great potential of Graphene based Nano-structures in a wide range of industrial applications.

Keywords: Carbon Nano structures, Graphene, Gas sensor, UV detector



Shahrood University of Technology

## **Physics Department**

Nano Physics

**Master of Science Thesis** 

# Investigation of Electerical Properties of Carbon Nano-structures for Industrial Applications

Misagh Ghezellou

# Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

Winter 2014