

## ستتزر گرافن از مواد آلی به روش لایه نشانی بر سطح فلز

اصغر کاظم زاده\*، نادى شجاعى، فرنوش گودرزى

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۲/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۲/۴/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۶/۱۷

**چکیده** گرافن به علت داشتن خواص فوق العاده در رسانش الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحرک پذیری حامل های بار، اپتیکی خواص مکانیکی به ماده ای منحصر بفرد تبدیل شده است. نحوه دستیابی به ورقه های تک لایه و چند لایه گرافن، رسوب نشانی شیمیایی از فاز بخار بر روی بستر نیکل از گاز متان و در فشار محیط است. نتایج آنالیزها نشان دهنده خلوص نمونه ها و تعداد اندک ورقه های گرافنی بود. تصاویر میکروسکوپ عبوری نشان می دهد که اکثر ورقه های گرافنی دارای ضخامت ۱ تا ۵ لایه هستند. تصویر تفرق نقاط تیز و واضحی را نشان می دهد که همانند طرح های SAED حاصله از صفحات گرافن است. به نظر می رسد کیفیت ورقه های گرافن حاصله قابل قیاس با نانوصفحات کربنی که به روش های دیگری به دست آمده اند باشد.

کلمات کلیدی: گرافن، رسوب نشانی شیمیایی از فاز بخار، نیکل

## Synthesis of graphene from organic materials via layer deposition on metal surface

A. Kazemzadeh\*, N. Shojaee and F. Goudarzi

*Materials and Energy Research Center*

**Abstract** A method for bulk growth of mono- to few-layer graphene on Nickel substrate by chemical vapor deposition of methane at atmospheric pressure is described. Optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy and XRD measurements reveal the high quality of the obtained graphene. After the growth of graphene, the nickel particles can be effectively removed by a modest treatment without degradation of the quality of producing high yield and high purity graphenes with no carbon impurities such as carbon nanotubes.

**Keyword:** Graphene, Chemical vapor deposition, Nickel substrate.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: -، دورنگار: -، پیام نگار: ASG642001@yahoo.com

## ۱- مقدمه

فیلم‌های گرافن وسیع از تک لایه تا چند لایه روی فیلم‌های نیکل پلی کریستالین و فویل‌های مسی به کار گرفته شده‌اند. فیلم گرافن که توسط این روش رشد یافته است موبیلیته بیشتر حاملان بار (تا  $4000 \text{Cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ) نزدیک به گرافنی که بصورت مکانیکی کلیواژ شده است، مقاومت ورقه بسیار کم، شفافیت اپتیکی زیاد و خواص مکانیکی قابل توجهی را نشان داده است که کیفیت و پتانسیل زیاد آن برای کاربردهای مختلف را نشان می‌دهد [۹].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پروژه به منظور افزایش سهولت تولید گرافن ورقه‌های نیکل بصورت مستقیم و بدون هیچ‌گونه عملیات حرارتی و شیمیایی در کوره کوارتزی قرار داده شدند. تیوب کوارتزی کوره دارای قطر ۴ سانتی‌متر بود و نمونه‌ها تا  $1000^\circ \text{C}$  تحت اتمسفر آرگون ( $500 \text{sccm}$ ) و هیدروژن ( $2 \text{sccm}$ ) حرارت داده شدند. پس از آنیل ۵ دقیقه‌ای، مقدار کمی متان ( $10 \text{sccm}$ ) در فشار محیط برای ۵ دقیقه اعمال شد. سپس کوره تا دمای اتاق تحت گاز آرگون و هیدروژن با نرخ سرمایش  $100^\circ \text{C}/\text{min}$  سرد می‌شود. نمونه‌های حاصله از سطح ورق نیکل جدا شده، تحت فیلتراسیون و شستشو با آب مقطر قرار گرفتند. برای بررسی‌های فازی از دستگاه پراش اشعه XUnisantis مدل XMD300 با طول موج  $1/54^\circ \text{A}$  استفاده شد. پرتو مورد استفاده  $\text{Cu } \alpha$  با ولتاژ شتاب دهنده  $30 \text{Kv}$  و شدت  $25 \text{mA}$  بود. همچنین از میکروسکوپ نوری BX61 متعلق به شرکت Olympus مجهز به دوربین DP72 و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Stereo Scan360 (leica/cambridge) جهت تصویر گیری استفاده شد. در نهایت در این پژوهش از دستگاه TEM متعلق به شرکت Philips مدل EM208S با ولتاژ  $100 \text{Kv}$  استفاده شد.

## ۳- بحث

همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود طیف پراش پرتو ایکس نمونه حاصله دارای یک پیک متعلق به صفحه

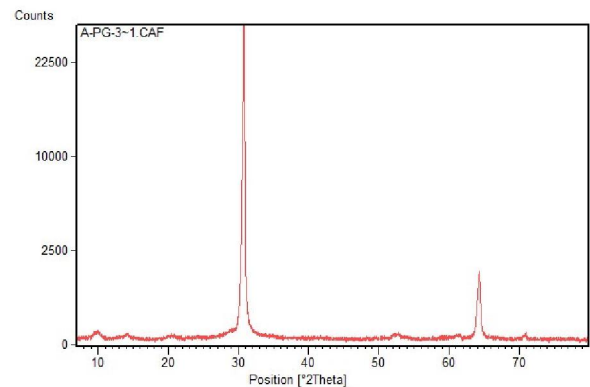
گرافن ساختار دو بعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد که به علت داشتن خواص فوق العاده در رسانش الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحرک پذیری حامل های بار، اپتیک [۱] و خواص مکانیکی [۲] به ماده‌ای منحصر بفرد تبدیل شده است. لایه‌های گرافنی از ۵ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه و بین ۲۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم و یا نانو بلور های نازک گرافیتی، می‌نامند [۲]. علاوه بر این‌ها خصوصیات سامانه‌های گرافن بطور مستقیم به تعداد لایه‌های گرافن موجود در سامانه‌ی مورد نظر بستگی دارد. به عنوان مثال، گذردهی نوری برای گرافن تک لایه تقریباً برابر با ۹۷ درصد و مقاومت صفحه‌ی آن  $2/2$  می‌باشد و گذردهی نوری برای گرافن‌های دو، سه و چهار لایه به ترتیب ۹۵، ۹۲ و ۸۹ درصد با مقاومت صفحه‌ی به ترتیب ۱۰۰۰، ۷۰۰ و ۴۰۰ است که نشان دهنده‌ی آن است که با افزایش تعداد صفحات گرافن گذردهی نوری سامانه کم می‌شود [۳]. از سوی دیگر چگالی حامل بار در گرافن از مرتبه  $10^{13}$  بر سانتی متر مربع با تحرک پذیری تقریباً  $15000 \text{cm}^2/\text{V.s}$  [۴] و با مقاومتی از مرتبه  $10^{-6}$  اهم‌سانتی‌متر است که به نحو مطلوبی قابل مقایسه با ترانزیستورهای اثر میدانی (FET) می‌باشد. خواص منحصر بفرد گرافن آن را کاندیدای بسیار مطلوبی برای طراحی نسل بعدی قطعه‌های الکترونیکی و نوری همچون ترانزیستورهای بالستیک، ساطع کننده‌های میدان، عناصر مدارهای مجتمع، الکترودهای رسانای شفاف، و حسگرها قرار داده است.

گرافن را می‌توان با استفاده از روش‌های زیر سنتز نمود:

۱- رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) و رشد هم بافته [۵]؛ لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت؛ این روش به نام " نوار اسکاتلندی" یا روش پوست کنی نیز معروف است [۶]؛ رشد هم بافته روی سطوح عایق الکتریکی [۷]؛ ایجاد سوسپانسیون‌های کلئیدی [۷]؛ ورقه ای نمودن گرافیت با استفاده از روش‌های حرارتی؛ کاهش مشتقات گرافن مانند اکسید گرافیت [۸]؛ تولید گرافن مصنوعی. اخیراً، رسوب نشانی از فاز بخار برای سنتز

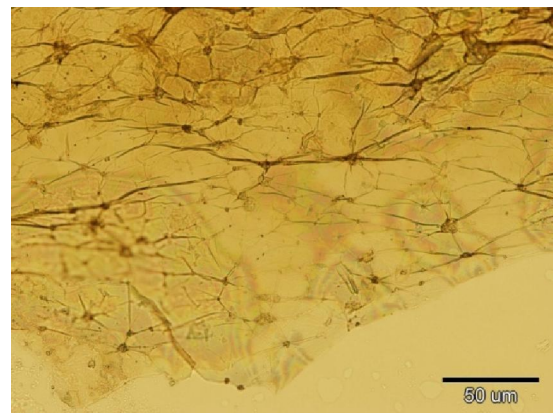
در شکل (۳-الف)، ورقه‌های گرافن بصورت تکی و چندتایی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که برای شمارش تعداد ورقه‌ها نیازمند آنالیز دقیق‌تری مانند TEM هستیم. در تصویر مشخص است که برخی از ورقه‌ها شکسته شده‌اند و دارای لبه تیز هستند که ممکن است در اثر فرایند جداسازی ورقه‌های گرافن از سطح نیکل این اتفاق افتاده باشد. خواص الکترونیکی ورقه‌های گرافن به شدت به تعداد لایه‌ها و کیفیت آن بستگی دارد [۱۰]. برای ارزیابی تعداد لایه‌ها و کیفیت ورقه‌های حاصله گرافن، تصویربرداری میکروسکوپ عبوری بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. همانطور که در تصاویر TEM مشاهده می‌شود (۳-ب)، در بعضی نقاط، ورقه‌های گرافن تاخورد و یا شکسته‌اند که این موجب می‌شود تا محدودی بتوان تعداد لایه‌های گرافنی را بررسی کرد. تصاویر میکروسکوپ عبوری نشان‌دهنده این مطلب بودند که لایه‌هایی که همپوشانی کرده‌اند، مخلوطی از گرافن چند لایه، تک لایه و دولایه هستند. تصاویر میکروسکوپ عبوری نشان می‌دهد که اکثر ورقه‌های گرافنی دارای ضخامت ۱ تا ۵ لایه هستند. تصویر (۳-ج) نقاط تفرق تیز و واضحی را نشان می‌دهد که همانند طرح‌های SAED حاصله از صفحات گرافن است [۲]. این طرح نمایشگر طرح نامتقارن شش گوشه‌ای که از گرافن/گرافیت انتظار می‌رود است. ورقه‌های گرافیتی حاضر در تضاد با ساختارهای ناقص گرافیت و ساختارهای کربنی هستند [۱۱] که معمولاً دارای چندین لایه‌اند و طرح SAED حاوی نقاط تفرق محو و حلقه‌هایی که بیانگر نواحی پلی کریستال یا آمورفند دارند. به نظر می‌رسد کیفیت ورقه‌های گرافن حاصله قابل قیاس با نانوصفات کربنی که به روش‌های دیگری به دست آمده‌اند باشد.

(۰۰۲) بود که منطبق بر نتایج مربوط به گرافیت است و در عین حال بیانگر خلوص نمونه است.

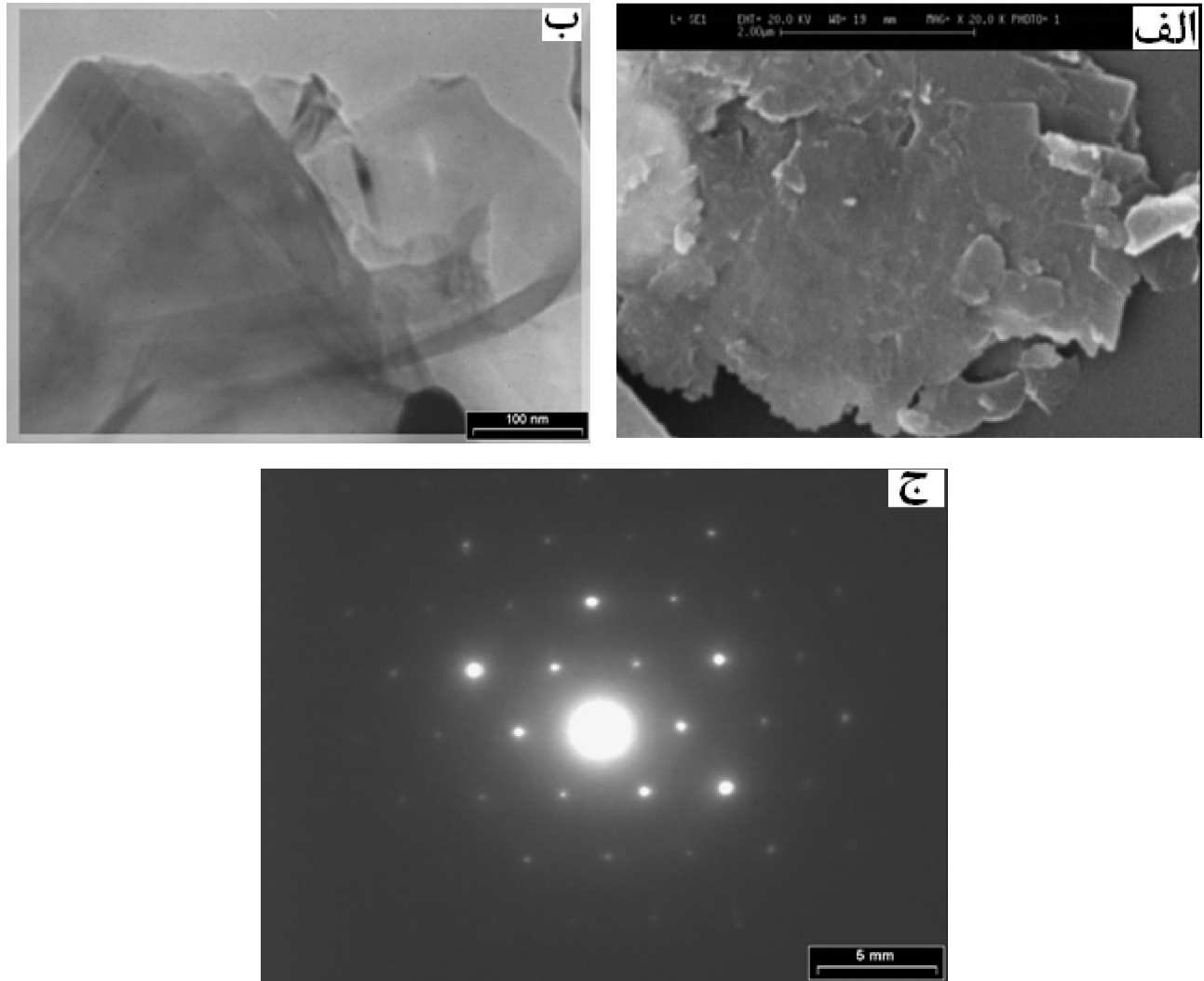


شکل ۱. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن سنتز شده

همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، مطالعه سطح نمونه توسط میکروسکوپ نوری نشان دهنده ورقه‌های نازک گرافن است که در برخی از نقاط بدلیل چند لایه بودن و یا تاخوردن ورقه ضخیم‌تر به نظر می‌رسد. با در نظر گرفتن اینکه رشد گرافن روی ذرات نیکل مشابه رشد گرافن روی سطح تخت نیکل است و توسط یک جدایش غیر تعادلی یا رسوب-دهی کربن حل شده حین سرمایش رخ می‌دهد، چین و چروک-هایی که شکل می‌گیرند بدلیل اختلاف انبساط حرارتی بین گرافن و زیرلایه نیکل است [۹].



شکل ۲. بررسی میکروسکوپی نوری لایه‌های گرافن



شکل ۳. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی لایه‌های گرافنی، ب) تصویر میکروسکوپ عبوری و ج) SAED نمونه‌های حاصله

#### ۴- نتایج

در این مقاله گرافن با خواص فوق‌العاده در رسانش الکتریکی، گرمایی و چگالی بالا، بصورت ورقه‌های تک لایه و چند لایه از روش رسوب‌نشانی شیمیایی بر روی بستر نیکل از گاز متان و فشار محیط ایجاد شده است. نتایج آنالیز نشان دهنده خلوص نمونه‌ها و تعداد کم ورقه گرافنی و نیز اکثر ورقه‌های گرافنی دارای ضمانت یک تا ۵ لایه هستند. تصویر تفرق نقاط نیز بوضوح نشان می‌دهد که همانند طرح-های SAED حاصله از صفحات گرافن هستند. کیفیت ورقه‌های گرافن حاصله قابل قیاس با نانو صفحات کربنی حاصل از روش‌های دیگر می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

این پروژه در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گرفته است و لازم میدانیم از زحمات اساتید محترم جناب آقای مهندس عزیزی و محمدرضا حسن‌زاده تشکر و قدردانی نماییم.

#### مراجع

1. Nair, R.R., P. Blake, A. N. Grigorenko, et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science. 320 [5881] (2008) 1308.
2. Novoselov, K.S., D. Jiang, F. Schedin, et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 102 [30] (2005) 10451-10453.
3. Li, X.S., Y. W. Zhu, W. W. Cai, et al., *Transfer of large-area graphene films for highperformance*

8. Cai, W.e.a., *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide*. Science. 321 (2008) 1815-1817.
9. Zongping Chen, W.R., Bilu Liu, LiboGao, Songfeng Pei, Zhong-ShuaiWu, Jinping Zhao, Hui-Ming Cheng, *Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane*. C A R B ON. 48 (2010) 3543-3550.
10. Geim AK, N.K., *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. 6[3] 91-183.
11. J. Wang, M.Z., R.A. Outlaw, X. Zhao, D.M. Manos, B.C. Holloway, *Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*. Carbon. 42 (2004) 2867.
4. Geim, A.K., and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature Materials. 6 [3] (2007) 183-191.
5. Aizawa, T., Souda, R., Otani, S., Ishizawa, Y. & Oshima, C., *Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces*. Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 768-771.
6. Lu, X.K., M. F. Yu, H. Huang, and R. S. Ruoff, *Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets*. Nanotechnology. 10 [3] (1999) 269-272.
7. Berger, C.e.a., *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science. 312 (2006) 1191-1196.
9. *transparent conductive electrodes*. Nano Letters. 9 [12] (2009) 4359-4363.