



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



مطالعه اثر نور فرابنفش در اکسید شدن گرافن با استفاده از طیف سنجی رامان

سمیه قلی پور^۱، مریم بحرینی^۱، محمدرضا جعفر فرد^۱، احمد حسین زادگان^۲، علی رفیعی^۲، پرنیا باستانی^۲، مجید محسنی^۲

^۱دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده - تغییر خصوصیات ناشی از اکسید شدن گرافن از طرفی منجر به توسعه کاربردهای گرافن و مواد مبتنی بر آن و از طرفی دیگر به عنوان عاملی مزاحم در پژوهش‌های مربوط به گرافن تلقی می‌شود. یکی از روش‌های اکسید کردن گرافن استفاده از تابش نور فرابنفش می‌باشد. استفاده از ابزارهای مناسب برای تشخیص گرافن از گرافن اکسید شده و مطالعه ویژگی‌های هر کدام در پیشبرد اهداف پژوهشی می‌تواند راهگشا باشد. در این پژوهش از لامپ جیوه بعنوان منبع نور فرابنفش استفاده و فرایند اکسید شدن گرافن تحت تابش نور فرابنفش توسط طیف سنجی رامان بررسی شده است. تغییرات طیف‌های حاصل از گرافن از جمله ناپدید شدن قله 2D و ظهور قله D اکسید شدن نمونه را تایید می‌کند. شدت و موقعیت قله D به عنوان تابعی از مدت زمان نوردهی افزایش می‌یابد.

کلید واژه- گرافن، اکسید گرافن، طیف‌سنجی رامان، گرافن نقص‌دار، نور فرابنفش

Study of UV light effect on graphene oxidation using Raman spectroscopy

Somayeh Gholipour¹, Maryam Bahreini¹, Mohammad reza Jafarfard¹, Ahmad Hosseinzadegan², Majid Mohseni², Parnia Bastani², Ali rafiei²

¹Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
²Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract- Variations in properties due to graphene oxidation on one hand lead to the development of applications of graphene and materials based on it and on the other hand is considered as a disturbing factor in graphene research. One way to oxidize graphene is to use ultraviolet light. Using appropriate tools to distinguish graphene from oxidized graphene and studying the characteristics of each one can be useful in advanced research goals. In this work, a mercury lamp has been used as a source of ultraviolet light and the process of oxidation of graphene exposed to ultraviolet light has been investigated by Raman spectroscopy. The evolution of graphene spectra, including the disappearance of the 2D peak and the emergence of the D peak, confirms the oxidation of the sample. The intensity and position of D peak increase as a function of exposure time.

Keywords: Graphene, Graphene oxide, Raman spectroscopy, Defective graphene, Ultraviolet light

مقدمه

گرافن تک‌لایه ساختاری دوبعدی متشکل از اتم‌های کربن است. انتقال نزدیک به بالستیک^۱ و تحرک پذیری بالای حامل‌های بار [۱]، گرافن را به یک ماده جذاب برای کاربردهای نانوالکترونیک تبدیل کرده است.

روش‌های متنوعی برای مهندسی خصوصیات گرافن وجود دارد. دوپینگ شیمیایی، دوپینگ الکتروشیمیایی و دوپینگ تماسی با فلز از جمله روش‌هایی هستند که در کاربردهای مختلف گزارش شده است. استفاده از دوپینگ شیمیایی منجر به باقی ماندن مواد ناخالص مانند گاز پتاسیم و آمونیاک در گرافن می‌شود که به عنوان ناخالصی‌های باردار عمل کرده و در نتیجه تحرک‌پذیری حامل‌های بار را کاهش می‌دهند. بنابراین، توسعه رویکردهای جایگزین برای دوپینگ کنترل‌شده نانو ساختارهای گرافن که از این اثرات جلوگیری کند، بسیار مطلوب است. یک روش برای دوپینگ کنترل‌شده گرافن قرار گرفتن در معرض اشعه فرابنفش (UV) با حداقل تأثیر بر خواص الکترونیکی ماده است. [۲] همچنین، اکسیداسیون گرافن به عنوان روشی برای عامل‌دار کردن شیمیایی، می‌تواند خواص و کاربردهای آن را تغییر دهد؛ بنابراین درک تغییرات ایجاد شده در ساختار اتمی گرافن اکسید شده حائز اهمیت است.

دو روش عمده برای اکسید کردن گرافن وجود دارد: یکی استفاده از پلاسمای اکسیژن و روش دیگر که رایج‌تر و ساده‌تر است، استفاده از ازون است که با تابش نور فرابنفش در محیط تولید می‌شود. پس از تولید ازون توسط نور فرابنفش، مولکول‌های ازون با گرافن واکنش داده و گروه‌های حاوی O تولید می‌کنند و دوپینگ نوع p را القا می‌کنند. از نظر تئوری، پیش‌بینی شده است که اتم‌های O که روی گرافن بکر ردیف شده‌اند، ساختاری بدون زیپ^۲ را

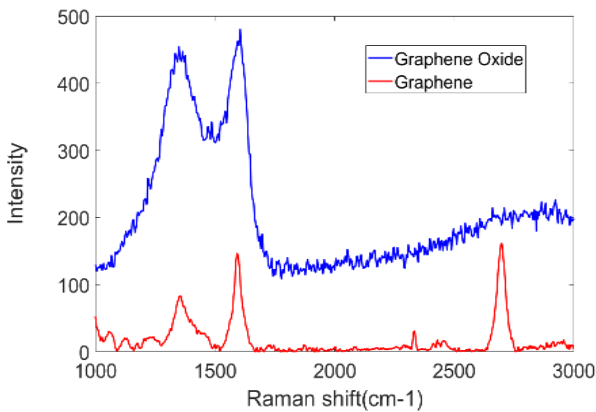
تشکیل دهند که در آن یک گروه اپوکسی پیوند SP^2 لایه پایینی را می‌شکند. [۳]

طیف‌سنجی رامان یک ابزار ایده آل برای بررسی خصوصیات گرافن است. این تکنیک می‌تواند تعداد لایه‌های گرافن، محصولات جانبی ناخواسته، آسیب‌های ساختاری، گروه‌های عاملی و تغییرات شیمیایی ایجاد شده در گرافن را شناسایی کند. در نتیجه، طیف رامان برای کنترل کیفیت و مقایسه نمونه‌های مورد استفاده توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف بسیار ارزشمند است. [۲]

در این پژوهش، با استفاده از لامپ جیوه بعنوان منبع نور فرابنفش، اکسیداسیون گرافن تحت تابش نور فرابنفش توسط طیف‌سنجی رامان بررسی شده است. طیف رامان گرافن طبیعی دارای دو قله اصلی G و 2D است. در طول فرایند اکسیداسیون ظهور قله D ناشی از ایجاد اختلال در شبکه گرافن و ناپدید شدن قله 2D مورد انتظار است.

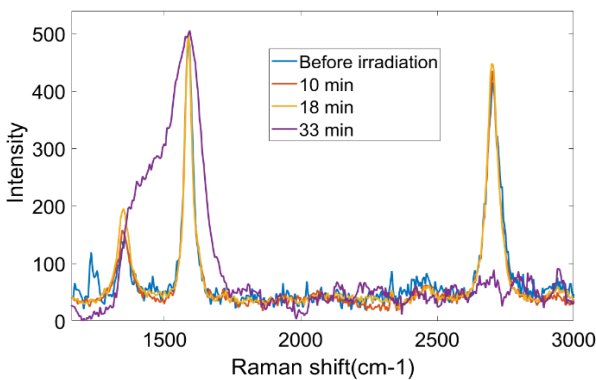
مواد و روش‌ها

نمونه‌ی گرافن با استفاده از روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) تهیه شد. فلز مس با استون، اتانول و آب اکسیژنه تمیز شد و سپس داخل کوره قرار گرفت. ورود گاز استیلن به عنوان منبع کربن، گازهای آرگون و هیدروژن به کوره طی انجام واکنش‌های شیمیایی منجر به رسوب اتم‌های کربن روی بستر مس و رشد کریستال‌های گرافن می‌شوند. سپس نمونه تولید شده به بستر سیلیکون تمیزکاری شده با استون، اتانول و آب اکسیژنه منتقل شد. خصوصیات نمونه تولید شده توسط طیف‌سنجی رامان بررسی شد. برای بررسی اثر میزان قابل توجه نور فرابنفش، از لامپ جیوه استفاده شد. لامپ جیوه با گسیل نور فرابنفش منجر به تولید ازون می‌شود. در ابتدا طیف رامان گرافن بلافاصله پس از حذف پلیمر از روی نمونه، ثبت شد. سپس



شکل ۱: طیف رامان گرافن و گرافن اکسید شده

اثر نور فرابنفش ناشی از نور خورشید نسبت داد. برای تایید اثر نور فرابنفش موجود در جو با توجه به میزان اندک آن بررسی‌های بیشتری مورد نیاز است. طیف گرافن تحت تابش نور لامپ جیوه نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. در طول فرایند تابش، موقعیت قله‌های G و 2D تقریباً ثابت است اما در مرحله اکسید شدن، قله G یک شیفت به قرمز کوتاه از 1588cm^{-1} به 1593cm^{-1} و قله 2D شیفت به قرمز بلندی از 2708cm^{-1} به 2941cm^{-1} دارد. با افزایش زمان تابش، قله D در طیف ظاهر شده و شدت آن به مرور افزایش می‌یابد. ظهور و رشد قله D نشان‌دهنده تشکیل تدریجی گروه‌های اپوکسی در گرافن است. تغییرات شدت قله D به عنوان تابعی از اختلال در گرافن، عموماً با تحلیل رفتار نسبت شدت قله D به شدت قله G بررسی می‌شود. شدت

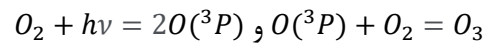


شکل ۲: طیف رامان گرافن تحت تابش نور فرابنفش در زمان‌های مختلف

گرافن تولید شده تحت تابش لامپ جیوه ۱۲۵ وات قرار گرفت و مجدداً طیف رامان آن با استفاده از لیزر با طول موج لیزر ۵۳۲nm در زمان‌های مختلف تابش‌دهی ثبت و بررسی شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ طیف دو نمونه گرافن سنتز شده با روش CVD، یکی بلافاصله پس از حذف پلیمر و دیگری پس از قرارگرفتن در زیر نور غیرمستقیم خورشید نشان داده شده است. در اکسیداسیون گرافن، با استفاده از نور فرابنفش در جو، مولکول‌های O_2 فوتون‌های با طول موج ۱۸۵nm را جذب می‌کنند. انرژی این فوتون‌ها برای شکستن پیوند‌های مولکولی و تشکیل دو $O(^3P)$ در حالت پایه کافی است:



علاوه بر این، O_3 تولید شده را می‌توان در واکنش با $O(^3P)$ از بین برد: $O_3 + O(^3P) = 2O_2$ بنابراین سه گونه $O(^3P)$ ، O_2 و O_3 در فرایند اکسیداسیون دخیل هستند. $O(^3P)$ می‌تواند با اتم‌های کربن وارد پیوند شده و یک گروه اپوکسی تشکیل دهد. بر اساس محاسبات انجام شده، O_3 روی گرافن فقط جذب فیزیکی می‌شود. [۳] گروه‌های اپوکسی جذب شده، با ایجاد یک شیفت در مخروط دیراک که در نهایت منجر به اکسید شدن گرافن می‌شود تغییراتی را در طیف رامان نمونه به وجود می‌آورند. در نمونه‌ی اول، دو قله اصلی G در موقعیت 1593cm^{-1} و 2D در موقعیت 2699cm^{-1} مشاهده می‌شود. علاوه بر این، نقص‌های ناشی از فرایند سنتز گرافن منجر به ظهور قله D در موقعیت 1356cm^{-1} شده‌اند. طیف رامان نمونه‌ی در معرض نور خورشید اکسید شدن نمونه را تایید می‌کند؛ قله 2D در طیف مشاهده نمی‌شود. قله‌های G در موقعیت 1597cm^{-1} و D در موقعیت 1347cm^{-1} با یکدیگر تداخل پیدا کرده‌اند. اکسید شدن این نمونه را می‌توان به

اپوکسی بیشتر نیز شیفت پیدا می‌کند. در جدول ۱ تغییرات شدت و موقعیت قله D نشان داده شده است.

جدول ۱: تغییرات شدت و موقعیت قله D ناشی از تشکیل گروه های اپوکسی در گرافن با قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش

قله D	موقعیت (cm^{-1})	I_D/I_G
۰دقیقه	۱۳۴۵	۰,۲۲
۱۰دقیقه	۱۳۴۵	۰,۲۵
۱۸دقیقه	۱۳۵۱	۰,۳۶
۳۳دقیقه	۱۳۹۹	۰,۵۲

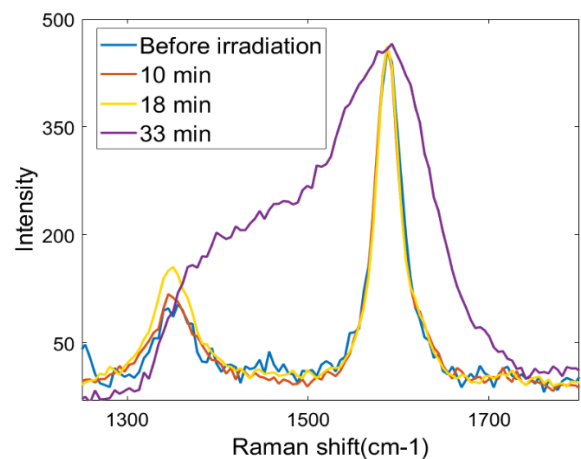
نتیجه‌گیری

اکسید شدن ناخواسته گرافن، با تغییر خواص آن می‌تواند عاملی مزاحم در پژوهش‌های مرتبط با مطالعه گرافن و خواص آن، تلقی شود. در این پژوهش فرایند اکسید شدن گرافن تحت تابش نور فرابنفش با استفاده از طیف سنجی رامان بررسی شد. ظهور قله D نشان‌دهنده شروع فرایند اکسیداسیون است. با افزایش زمان تابش و افزایش گروه‌های اپوکسی در نمونه، ساختار کریستالی منظم گرافن تخریب شده و قله D رشد می‌کند و در نهایت به علت پهن‌شدگی قله با قله G تداخل می‌کند. قله 2D نیز کوتاه می‌شود. همچنین، مقایسه طیف گرافن قبل و بعد از اکسید شدن اختلاف در موقعیت قله G و 2D را نشان می‌دهد.

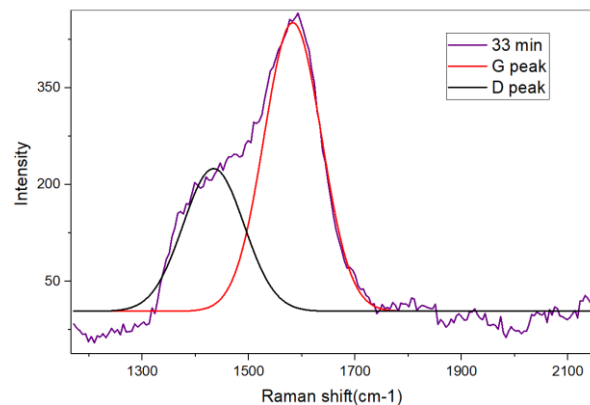
مرجع‌ها

- [1] Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C. (2012). Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 12(8), 3925-3930. Morozov
- [2] Luo, Z., Pinto, N. J., Davila, Y., & Charlie Johnson, A. T. (2012). Controlled doping of graphene using ultraviolet irradiation. *Applied Physics Letters*, 100(25), 253108.
- [3] Cheng, Y. C., Kaloni, T. P., Zhu, Z. Y., & Schwingenschlögl, U. (2012). Oxidation of graphene in ozone under ultraviolet light. *Applied Physics Letters*, 101(7), 07311

قله G با ایجاد اختلال در نمونه تغییر نمی‌کند. در شکل ۳ تغییرات شدت قله D نسبت به قله G نشان داده شده است. با اکسید شدن گرافن I_D/I_G به بیشترین میزان خود می‌رسد. علاوه بر این، در گرافن اکسید شده قله های G و D دارای پهن‌شدگی زیادی می‌شوند به طوری که پس از ۳۳ دقیقه تابش این دو قله مطابق شکل ۴ باهم تداخل پیدا می‌کنند.



شکل ۳: تغییرات شدت قله D در مقایسه با شدت قله G در طول فرایند تابش



شکل ۴: تداخل و پهن‌شدگی قله های G و D در گرافن اکسید شده

در نهایت، تغییر ساختار دو قله G و D، کاهش شدت قله 2D، پهن شدن قله های G و D اکسیداسیون نمونه را تایید می‌کند. علاوه بر تغییرات شدت و پهن‌شدگی قله D، موقعیت این قله با افزایش زمان تابش و تشکیل گروه های