



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## کنترل الکتریکی فرآیند احیای اکسید گرافن بکمک خاصیت فتوکاتالیستی اکسید روی، مناسب برای کاربرد های الکترونیک نوری

محمد حسین فداء<sup>۱</sup>، سارا درباری کوزه کنان<sup>۱</sup>

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده‌ی برق و کامپیوتر<sup>۱</sup>

چکیده - در این گزارش افزاره‌ای ساخته شده که امکان کنترل بروی روند احیای فتوکاتالیستی اکسید گرافن بوسیله‌ی میدان الکتریکی، و در نتیجه کنترل خواص الکتریکی و نوری اکسید گرافن احیا شده را فراهم می‌کند. همچنین در این افزاره امکان بررسی پاسخ‌های الکتریکی و اپتوالکتریکی افزاره بلافاصله بعد از هر مرحله احیا وجود دارد. نتایج الکتریکی آرایه شده، پیشروی فرایند احیا بر اثر افزایش زمان تابش فرابنفش، تا مدت زمان حدود ۷۰ دقیقه سپس اشباع شدن آن را نشان می‌دهند. همچنین، تغییرات روند احیای اکسید گرافن بر اثر اعمال شدت میدان‌های الکتریکی متفاوت به افزاره بررسی شده است.

کلید واژه- اثر فتوکاتالیستی، احیای اکسید گرافن، اکسید گرافن

## Electrical control on photocatalytic reduction of Graphene Oxide by Zinc Oxide , suitable for optoelectronics

Mohammad Hosein Feda<sup>1</sup> , Sara Darbari koze kanan<sup>1</sup>

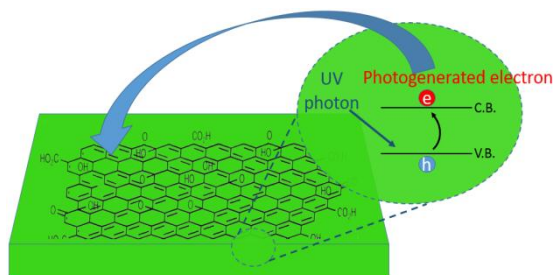
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran<sup>1</sup>

Abstract- In this work, the fabricated device controls the photocatalytic reduction of graphene oxide by electric field so that, controls optical and electrical properties. What's more, by using this device, the investigation of the electrical and optoelectrical response of reduced graphene oxide at any stages of reduction is possible. The electrical results shows that the photocatalytic reduction of graphene oxide in UV light irradiation continues by first 70 minutes and decreases because of the saturation in reduction. In addition, the effect of applied electric field on gate of device in reduction of graphene oxide was investigated.

Keywords: graphene oxide , photocatalytic effect , reduction of graphene oxide

## ۱- مقدمه

شکل ۱ نشان داده شده است.



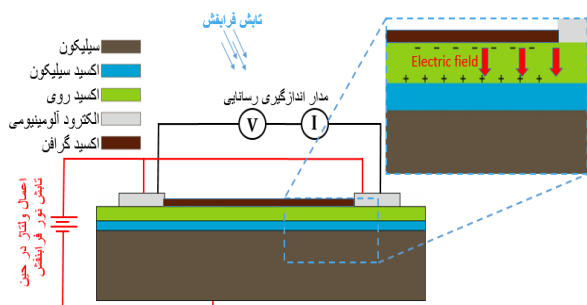
شکل ۱: شمایی از فرآیند احیای فتوکاتالیستی، در نیمه رسانا فوتون با انرژی مناسب جذب می‌شود باعث انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود و زوج الکترون-حفره تولید می‌شود. این الکترون به اکسیدگرافن منتقل می‌شود و جذب عامل های اکسیژن دار می-شود و باعث جدا شدن آنها از سطح گرافن می‌شود. در اینجا از اکسید روی با گاف مستقیم ۳/۳ الکترون ولت به عنوان نیمه رسانا استفاده شده و فوتون با انرژی مناسب برای آن در محدوده ی فرابنفش است.

از عوامل موثر در احیای فتوکاتالیستی می‌توان به توانایی نیمه رسانا در جذب فوتون و تولید زوج الکترون-حفره و همچنین طول عمر الکترون و حفره تولید شده اشاره کرد [۹ و ۱۰]. امکان انتقال الکترون از نیمه رسانا به اکسید گرافن، مدت زمان و شدت تابش نور، از دیگر عوامل تأثیر گذار در فرآیند احیا هستند. در این پژوهش افزاره ای ساخته شده است که می‌تواند اثر میدان الکتریکی را در فرآیند احیا فتوکاتالیستی نشان دهد که پیش از این گزارش نشده است، علاوه بر این، ساختار این افزاره در کاربردهای نوری می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

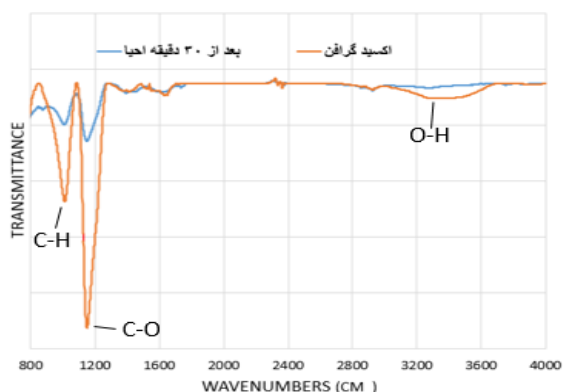
## ۲- فرآیند ساخت

ویفر سیلیکون با ناخالصی اولیه نوع P شستشو داده شد و پس از خشک شدن در کوره قرار گرفت. با تزریق گاز اکسیژن در دمای ۱۲۵۰ درجه سیلیسیوس لایه ی اکسید به ضخامت ۲۸۰ نانومتر بر روی ویفر به صورت خشک رشد داده شد. لایه اکسید روی با استفاده از sputtering با فشار اولیه  $8 \times 10^{-6}$  mbar، شار گاز آرگون و اکسیژن به ترتیب برابر ۱۳ و ۶ cc/min، ولتاژ ۶۰۰ V و جریان ۲۱۰ mA به ضخامت ۱۰۰ نانومتر نشانده شد، سپس با استفاده از لایه نشانی تبخیر حرارتی در فشار  $8 \times 10^{-6}$  mbar لایه ای ۱۰۰ نانومتری از فلز آلومینیوم بر روی اکسید روی نشانده شد. با استفاده از لیتوگرافی نوری الگویی از الکترودهای انگشتی روی لایه آلومینیوم با فاصله ۱۵

گرافن با توجه به برخی خواص منحصر به فردی که دارد نظر پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. به طور کلی برای ساخت گرافن دو روش را می‌توان بیان کرد؛ (الف) روش پایین به بالا، که طی آن با تجزیه عملهای کربن دار، اتمهای کربن در کنار هم بصورت شبکه شش وجهی قرار می‌گیرند و بدین ترتیب گرافن شکل می‌گیرد. (ب) روش بالا به پایین، که طی آن از گرافیت به لایه های گرافنی دست می‌آیند. از جمله روش های پایین به بالا می‌توان به رشد گرافن بروش لایه نشانی بخار شیمیایی بکمک کاتالیست فلزی اشاره کرد [۱ و ۲]. فرآیند احیای اکسید گرافن از جمله روش های بالا به پایین است [۳]. فرآیند احیا بروش های شیمیایی [۴]، فتوکاتالیستی [۵]، و امواج فراصوت [۶] و غیره صورت می‌گیرد. اکسید گرافن می‌تواند با توجه به روش ساخت، انواع عامل های اکسیژن دار را به نسبت مختلف در خود داشته باشد [۷] از جمله هیدروکسیل، کربونیل، اپوکسید و کربوکسیل. این عامل های اکسیژن دار با اربیتال  $\pi$  اتم های کربن پیوند تشکیل داده اند و مانع از حرکت الکترون ها (hopping) می‌شوند، بنابراین رسانایی اکسید گرافن نسبت به گرافن تا حد بسیار زیادی کم است. از طرفی این عامل ها باعث می‌شوند که اکسید گرافن باند ممنوعه بزرگی پیدا کند و اندازه ی گاف بستگی به تعداد عامل های متصل به سطح آن دارد. در فرآیند احیای فتوکاتالیستی اکسید گرافن، اکسید گرافن در مجاورت یک نیمه رسانا قرار می‌گیرد. با تابش نور با انرژی فوتون مناسب این نیمه رسانا قابلیت جذب فوتون و تولید زوج الکترون-حفره را دارد، در این موقع الکترون-ها از نیمه رسانا به اکسید گرافن منتقل می‌شود و باعث جدایی عامل های اکسیژن دار متصل به سطح می‌شوند. در نتیجه فرآیند احیا (کاهش)، تعداد اربیتال های  $\pi$  آزاد در اکسید گرافن افزایش می‌یابد و باعث افزایش رسانایی و کاهش باند ممنوعه می‌شود. و به طور کلی مشخصات الکتریکی و اپتوالکتریکی اکسید گرافن احیا شده، به گرافن نزدیک می‌شود. در این پژوهش، از نیمه رسانای اکسید روی برای احیای فتوکاتالیستی اکسید گرافن استفاده شد، و اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته در آزمایشگاه تولید شد [۸]. مکانسیم احیای فتوکاتالیستی در



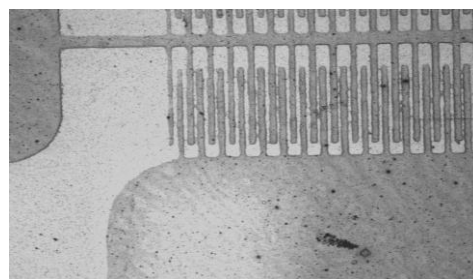
شکل ۳: شمایی از افزاره، همزمان با تابش نور فرابنفش به گیت(سیلیکون) ولتاژ اعمال می شود. فوتون فرابنفش در اکسید روی جذب می شود و زوج الکترون-حفره ایجاد می شود. ولتاژ گیت باعث رانده شدن این الکترون ها به سمت اکسید گرافن می شود و نرخ احیای فتوکاتالیستی را افزایش می دهد. بین دوره های ۱۰ دقیقه ای تابش، مدار بایاس گیت(سیلیکون) قطع شده و رسانایی نمونه در شرایط تاریک با مدار اندازه گیری رسانایی(نانو آمپر متر) سنجیده شده است .



شکل ۴: آنالیز FTIR در مود انعکاسی (ATR)، از یک نمونه قبل و بعد از ۳۰ دقیقه احیا فتوکاتالیستی بدست آمده، بیانگر آنست که چگالی پیوندهای OH، CO، CH، در اکسید گرافن، کاهش یافته است. این آنالیز از نمونه ای با ولتاژ گیت صفر ولت گرفته شده است .

برای مقایسه نمونه های متفاوت با هم، رسانایی هر نمونه در هر مرحله احیا، به رسانایی اولیه ی همان نمونه، قبل از پرتودهی فرابنفش، نرمالیزه شده است. نتایج حاصل در شکل ۵ قابل مشاهده است که بیان می کند، در مدت زمان پرتودهی برابر برای دو نمونه، رسانایی نسبی نمونه ای با ولتاژ گیت منفی تر، بیشتر است در نتیجه فرآیند احیا اکسید گرافن با نرخ بیشتری در این نمونه اتفاق افتاده است. در انتهای ۷۰ دقیقه احیا، حالت اشباع را در نمودارها می توان دید.

میکرون از هم بر روی بستر اکسید روی ایجاد شد(شکل ۲). این الکترودها بوسیله چسب نقره کانتکت گیری شد. همچنین کانتکتی از سیلیکون به عنوان الکتروده گیت گرفته شد. لایه های اکسید گرافن بعد از فرایند سنتز هامرز بر روی سطح آب شناور هستند که بر روی افزاره ی ساخته شده به روش Deep coating قرار میگیرد. از لامپ فرابنفش به عنوان منبع فوتون برای احیای استفاده شده است که کوتاه ترین طول موج آن در ۲۵۱ نانومتر قرار دارد و چگالی توان تابشی برابر  $100\text{mW/cm}^2$  است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ نوری، الکتروده های انگشتی آلومینیوم بر روی بستر اکسیدروی قابل مشاهده هستند.

### ۳- بررسی نتایج

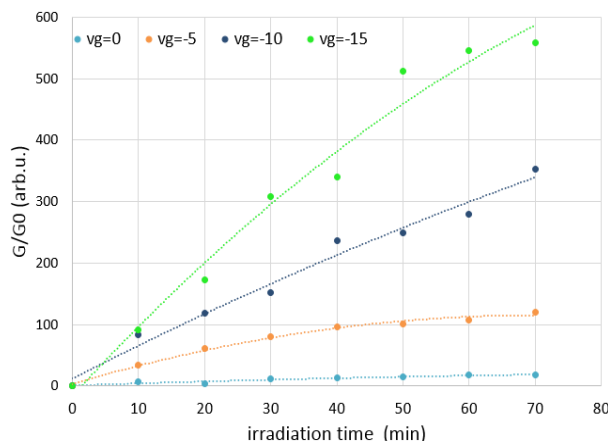
باتوجه به شکل ۳ همزمان با تابش نور فرابنفش ولتاژ گیت اعمال می شود. ولتاژ منفی گیت ( سیلیکون ) نسبت به الکترودهای انگشتی باعث جذب بارهای مثبت در نزدیکی اکسید سیلیکون می شوند و همین طور الکترون ها را از نزدیکی اکسید سیلیکون دور می کند، این الکترون ها به سطح نیمه رسانای اکسید روی نزدیک می شوند و مجاور اکسید گرافن قرار می گیرند و می توانند موجب افزایش نرخ فرآیند احیای اکسید گرافن شوند. اندازه گیری رسانایی افزاره از دو الکتروده انگشتی در دوره های ۱۰ دقیقه ای به عمل آمد است ، به این صورت که بعد از ۱۰ دقیقه اعمال ولتاژ به گیت و همزمان با آن پرتودهی فرابنفش، نمونه در شرایط تاریک قرار می گرفت و رسانایی آن اندازه گیری می شد. این کار تا ۷۰ دقیقه ادامه یافت. اندازه گیری رسانایی توسط دستگاه نانو آمپر متر ثبت شده است. آنالیز FTIR در طی فرآیند احیا، جدا شدن عامل های شیمیایی از سطح اکسید گرافن را نشان می دهد(شکل ۴).

#### ۴- نتیجه گیری

اکسید گرافن باند ممنوعه بزرگی دارد و گرافن فاقد گاف است. در برخی افزاره های برمبنای گرافن، مانند ترانزیستور گرافنی وجود باند ممنوعه برای گرافن مورد نیاز است. در روش فتوکاتالیستی احیای اکسید گرافن با تنظیم مدت زمان تابش و توان منبع مورد استفاده می-توان میزان باند ممنوعه ی اکسید گرافن را کنترل کرد. افزاره ساخته شده نشان داد که علاوه بر موارد فوق، ایجاد میدان الکتریکی نیز می تواند نقش موثری در فرآیند احیا ایفا کند که این اثر پیش از این گزارش نشده بود. از طرفی فرآیند فتوکاتالیستی احیا اکسید گرافن نسبت به روش های احیای شیمیایی و حرارتی کنترل پذیرتر و دقیقتر است و نقایص کمتری در شبکه ی گرافن به جای می گذارد. بوسیله ی افزاره ی ساخته شده می توان باند ممنوعه ی اکسید گرافن را مهندسی کرد و همچنین این افزاره می تواند برای کاربردهای اپتوالکتریکی مناسب باشد.

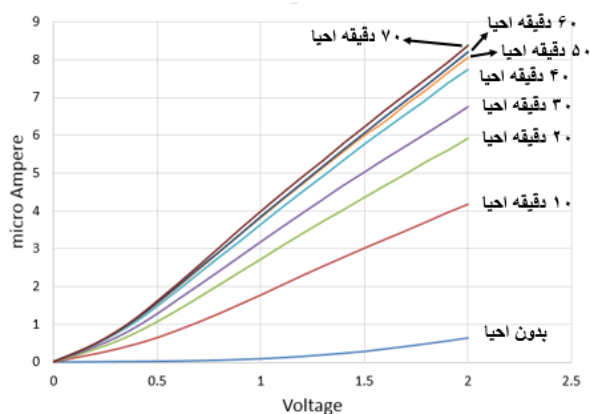
#### مراجع

- [1] Koh, Angel TT, Yuan Mei Foong, and Daniel HC Chua. "Comparison of the mechanism of low defect few-layer graphene fabricated on different metals by pulsed laser deposition." *Diamond and Related Materials* 25 (2012): 98-102.
- [2] Kim, Keun Soo, et al. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes." *Nature* 457.7230 (2009): 706-710.
- [3] Pei, Songfeng, and Hui-Ming Cheng. "The reduction of graphene oxide." *Carbon* 50.9 (2012): 3210-3228.
- [4] Esfandiari, A., O. Akhavan, and A. Irajizad. "Melatonin as a powerful bio-antioxidant for reduction of graphene oxide." *Journal of Materials Chemistry* 21.29 (2011): 10907-10914.
- [5] Williams, Graeme, Brian Seger, and Prashant V. Kamat. "TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide." *ACS nano* 2.7 (2008): 1487-1491.
- [6] Neppolian, Bernardshaw, et al. "Graphene oxide based Pt-TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency." *Ultrasonics sonochemistry* 19.1 (2012): 9-15.
- [7] Akhavan, Omid. "Graphene nanomesh by ZnO nanorod photocatalysts." *Acs Nano* 4.7 (2010): 4174-4180.
- [8] Dreyer, Daniel R., et al. "The chemistry of graphene oxide." *Chemical Society Reviews* 39.1 (2010): 228-240.
- [9] Xiang, Qunjun, Jianguo Yu, and Mietek Jaroniec. "Graphene-based semiconductor photocatalysts." *Chemical Society Reviews* 41.2 (2012): 782-796.
- [10] Xu, Tongguang, et al. "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study." *Applied Catalysis B: Environmental* 101.3 (2011): 382-387.



شکل ۵: نتایج حاصل از احیا در ولتاژهای گیت متفاوت نشان داده شده است. محور عمودی رسانایی هر نمونه تقسیم بر رسانایی اولیه آن را نشان می دهد بنابراین و هر چهار نمودار در زمان صفر مقدار یک را دارند. این تصویر بیان میکند، در زمان تابش برابر ، در ولتاژ گیت منفی تر، اثر میدان الکتریکی شدیدتر، الکترون های بیشتری به اکسید گرافن منتقل شده و در نتیجه، نرخ احیا بیشتر شده و رسانایی اکسید گرافن با نرخ بیشتری افزایش یافته است. برای مقایسه، نمونه ی که گیت آن با ولتاژ منفی ۱۵ ولت بایاس شده در پایان ۷۰ دقیقه رسانایی حدود ۵۶۰ برابر رسانایی اولیه ی خود پیدا کرده است، درحالیکه نمونه ای که گیت آن ولتاژ صفر داشته در همین مدت احیا، رسانایی آن تنها ۱۸ برابر شده است.

در شکل ۶ جاروب ولتاژ برای یک نمونه در مراحل مختلف احیا نشان داده شده است. افزایش رسانایی در هر مرحله احیای فتوکاتالیستی موجب افزایش جریان شده است.



شکل ۶: منحنی جریان-ولتاژ در مراحل مختلف احیا. افزایش جریان نمونه بعد از ۱۰ دقیقه احیا نسبت به افزایش جریان بین دقیقه ی ۶۰ تا ۷۰ احیا، روند اشباع رسانایی را نشان می دهد. این نمودار مربوط به نمونه با ولتاژ گیت منفی ۵ ولت است .