بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

تولید گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن به روش کندگی لیزری در محیط کرایوژنیک

کامران شایان[۱]، پرویز پروین[۱]، سیده زهرا مرتضوی[۲]، علی ریحانی[۲]، پوریا تقدیری[۱] و سارا حسامی افشار[۱]

[۱]دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران

[۲]دانشکده فیزیک دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین

چکیده - در این مقاله، با استفاده از روش فرسایش گرافیت ناشی از کندگی لیزر نانوثانیه به تولید گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن در داخل محیط‌های بترتیب آرگون مایع و نیتروژن مایع پرداخته‌ایم و مشاهده نمودیم که گرافن تولید شده در محیط آرگون بعلت عدم واکنش‌پذیری آرگون، گرافن تولیدی از خلوص بالاتر و نقص کمتری برخورداراست. درحالی‌که بعلت واکنش‌پذیری نیتروژن گرافن تولیدی در نیتروژن مایع، گرافن آلاییده با نیتروژن تشکیل می‌شود .همچنین ساختارهای گرافنی تشکیل شده دارای مزایایی از قبیل جمع‌آوری آسان نمونه‌ی تولیدی، هزینه پائین تولید و تک مرحله‌ای بودن تولید نسبت به سایر روش‌های تولید گرافن می‌باشد.

کلید واژه- گرافن، گرافن آلاییده با نیتروژن ، لیزر نئودیمیم- یاگ، محیط کرایوژنیک مایع

Generation of Graphene and nitrogen doped graphene by using laser ablation in cryogenics media

Kamran Shayan[1], Parviz Parvin[1], Seyedeh Zahra Mortazavi[2], Ali Reyhani[2], Pooria Taghdiri[1], Sara Hesamiafshar[1]

[1]Energy Engineering and Physics department, Amirkabir University of Technology

[2] Physics department, IKI University of Qazvin

Abstract- In this paper by using laser ablation of graphite target, graphene and nitrogen-doped graphene was generated in liquid Argon and liquid nitrogen, respectively. The generated graphene in liquid Argon was purer and less defect because of Lack of reactivityof argon. However, graphene doped nitrogen is generated in nitrogen liquid because of reactivity of nitrogen. Also graphene structure has Advantages such as easy sample collection, lower production costs and a single stage of production rather than the other way Graphene is produced.

Keywords: graphene, nitrogen–doped graphene, laser ablation, liquid cryogenics media

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

گرافن یک صفحه‌ی تک‌لایه از لایه‌های تشکیل دهنده گرافیت با هیبریداسیون sp^2 می‌باشد که در یک ساختار شش ضلعی لانه زنبوری دوبعدی به ضخامت یک اتم کربن قرار گرفته است. گرافن به دلیل حضور الکترون آزاد در اوربیتال $2p_z$ دارای خواص بسیار شگفت انگیزی از جمله مقاومت بسیار پایین، تحرک بالای حامل‌های بار و اثر کوانتومی هال در دمای اتاق است. با توجه به خواص شگفت‌انگیز الکتریکی و اپتیکی گرافن، این ماده کاربردهای فراوانی در زمینه‌های الکترونیک و فوتونیک داد. با توجه به کاربردهای فراوان این ماده واضح است که نیاز به یک روش مطمئن برای تولید گرافن باکیفیت احساس می‌شود. از زمان کشف گرافن تاکنون روش‌های گوناگونی برای تولید گرافن وجود داشته است، اما بسیاری از این روش‌ها با اینکه درای مزایای فراوانی هستند دارای معایبی نیز از جمله نیاز به دما و شرایط خلاء بالا در هنگام تولید، بازدهی پائین تولید ، زمان تولید طولانی و هزینه اولیه زیاد برای تولید و نیاز به ادوات پیشرفته هستند. علاوه بر این، یکی از مهمترین چالش‌ها ، عدم امکان تولید گرافن تک لایه‌ی باکیفیت در مقیاس بزرگ وصنعتی برای استفاده در صنعت الکترونیک و فتونیک می‌باشد. از این رو محققان به دنبال روشی ساده و آسان و کم هزینه برای دستیابی به این هدف هستند و به تلاش-های زیادی در این زمینه پرداخته‌اند. [۱-۲]

یکی از این تلاش‌ها استفاده از فناوری لیزر است. تا بحال لیزر کاربرد زیادی در تولید نانوذره‌هایی با درجه بالایی از قابلیت تکثیر و امکان تولید صنعتی داشته است. برخی از این روش ها به طور مستقیم در محیط مایع انجام می شود، که دارای مزایای قابل توجه ای از نظر پایداری در محیط زیست و هزینه‌ی پایین می‌باشد. [۳]

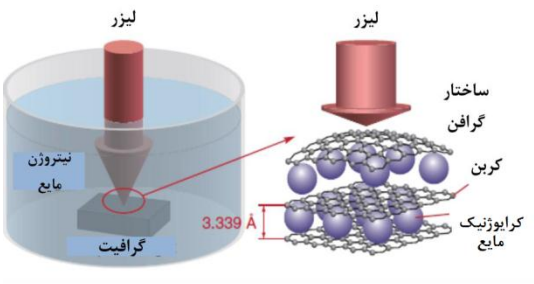
لیزر یک روش انعطاف پذیر، سریع و از نظر اقتصادی باصرفه برای تولید گرافن است. همچنین روشی است که نیاز به تجهیزات زیادی ندارد. [۳]به همین منظور در این مقاله با استفاده از یک روش ساده و کم هزینه[۴] که جدیداً برای تولید گرافن بر اساس فرسایش گرافیت در داخل نیتروژن مایع با استفاده از لیزر پیشنهاد شده به تولید گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن در محیط آرگون مایع و نیتروژن مایع پرداخته‌ایم.

علت استفاده از این دو نوع مایع خاص کرایوژنیک این می‌باشد که: بعلت عدم واکنش‌پذیری آرگون مایع، گرافن تولیدی با آرگون مایع واکنش نمی‌دهد و محصول نهایی، گرافن خالص باشد. در حالی که نیتروژن مایع با گرافن تولیدی واکنش می‌دهد و محصول نهایی گرافن آلاییده با نیتروژن است و این آلاییدن موجب ایجاد گاف انرژی در گرافن می‌شود و گرافن را تبدیل به یک ماده مناسب برای استفاده در صنعت الکترونیک سرعت بالا تبدیل می‌کند.

۲- روش آزمایش و مکانیزم تشکیل گرافن

در این مقاله، گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن با استفاده از کندگی لیزر پالسی نانوثانیه بترتیب در محیط‌های آرگون مایع و نیتروژن مایع تولید شد. لیزر نانوثانیه پالسی استفاده شده در این مقاله لیزر نئودیمیم یاگ Q سوئیچ با مشخصات طول موج ۱۰۶۴ نانومتر ، مدت زمان ۱۰ نانوثانیه، نرخ تکرار پالس ۵ هرتز و انرژی ضربات پالس ۶۰ میلی‌ژول می باشد. ماده‌ی هدف مورد استفاده در این مقاله، گرافیتی با ضخامت ۵ میلی‌متر و قطر ۵ سانتی‌متر است که درون ظرفی حاوی مایع کرایوژنیک (نیتروژن مایع و آرگون مایع) در مقابل باریکه‌ی لیزر قرار می‌گیرد. باریکه لیزر از طریق یک لنز کاو بر روی گرافیت متمرکز می‌شود وگرافیت به مدت ۲۰ دقیقه(۶۰۰۰ ضربه) در معرض ضربات پالس لیزری قرار می‌گیرد.

مکانیزم تشکیل گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن در این روش بنا بر مقاله[۴] بر اساس نفوذ نیتروژن مایع و آرگون مایع در بین لایه‌های گرافیت می‌باشد. هنگامی که این مایعات بین صفحات گرافیت نفوذ می‌کنند. موجب ایجاد فاصله بین دو لایه‌ی گرافیت می‌شوند و هنگامی‌که نمونه مورد نظر تحت تابش لیزر قرار می‌گیرد بعلت پلاسمای تولیدی که هر شات لیزر تولید می‌کند لایه‌های گرافیت از هم جدا می‌شوند و گرافن مورد نظر تشکیل می‌شود. همچنین بعلت واکنش نیتروژن با گرافن تولیدی می توانیم گرافن آلاییده با نیتروژن تولید نماییم.

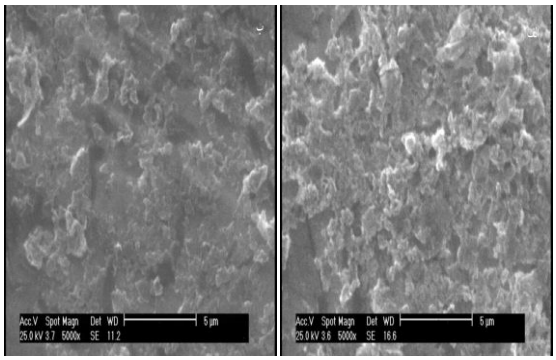


شکل ۱: مکانیزم تشکیل گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن با استفاده از روش فرسایش گرافیت با استفاده از لیزر در داخل کرایوژنیک مایع [۴]

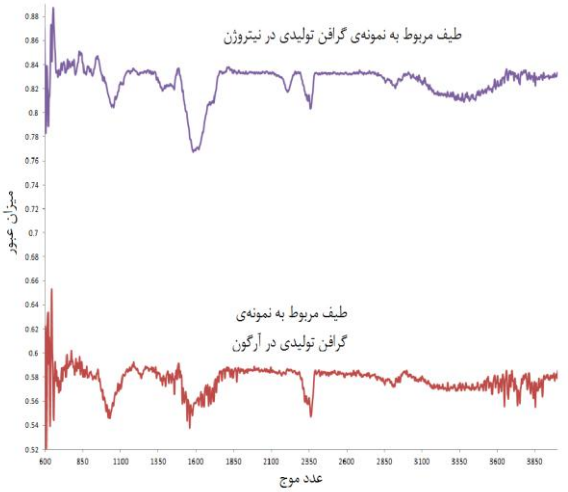
گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن تولیدی در ابن مقاله با استفاده از طیف‌های رامان، مادون‌قرمز بترتیب توسط دستگاه رامان از نوع Dispersive RAMAN ساخت شرکت Almega آمریکا و توسط دستگاه FTIR Nicolet NEXUS 670 ، تصاویر SEM آن توسط میکروسکوپ SEM مدل PHILIPS XL 30 گرفته شده است و همچنین از اسپکتروسکوپی فتوالکترون پرتو ایکس(XPS) که متشکل از یک منبع پرتو X (با تارگت Al با انرژی eV۱۴۸۶.۶ و $K\alpha$) که در یک محفظه با خلا بسیار بالا قرار دارد برای گرفتن طیف XPS استفاده نموده‌ایم.

۳- نتایج آزمایش

در ابتدا به مشاهده‌ی تصاویر SEM گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن می‌پردازیم. سپس به منظور آنالیز ساختار شیمیایی نانوصفحات بدست آمده به بررسی طیف‌های FTIR آن که در شکل ۳ آمده است، می‌پردازیم.

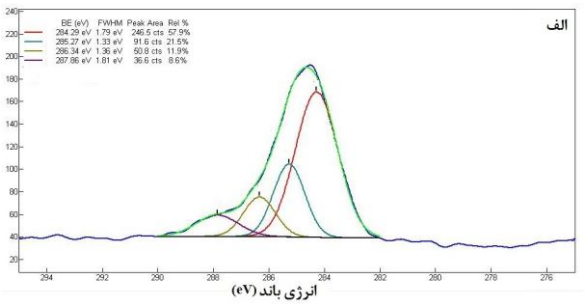


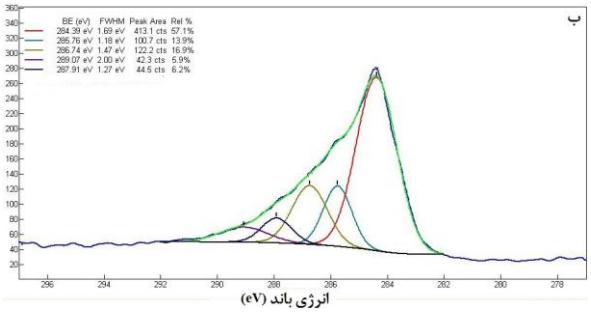
شکل ۲ : تصاویر SEM در مقیاس ۵ میکرومتر الف) گرافن آلاییده شده با نیتروژن تولید شده درمحیط نیتروژن مایع ب) گرافن تولید شده درمحیط آرگون مایع



شکل ۳ : طیف FTIR گرافن تولید شده در محیط نیتروژن و آرگون مایع

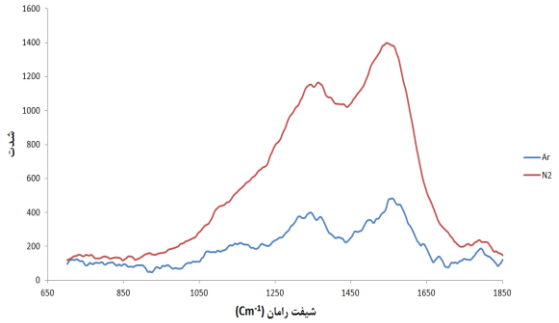
با مقایسه طیف‌های FTIR نمونه‌های گرافن آلاییده با نیتروژن و گرافن تولیدی در محیط نیتروژن و آرگون مایع با یکدیگر ، پیک ۱۶۰۰ cm^{-1} که مربوط به $C=C$ می‌باشد در هر دو نمونه مشاهده می‌شود و همچنین دیده می‌شود که نمونه‌ی گرافن آلاییده با نیتروژن دارای پیک ۲۲۰۰ cm^{-1} که مربوط به $C\equiv N$ می‌باشد در حالی که نمونه‌ی گرافن دارای این پیک نمی‌باشد، که این نشانه‌ی آلاییدن گرافن با نیتروژن می‌باشد.علاوه براین برای اینکه بتوانیم پیوندهای شیمیایی سطح گرافن تولیدی را تعیین نماییم و همچنین برای اینکه بتوانیم آلاییدن گرافن را با نیتروژن اثبات نماییم به آنالیز XPS و مقایسه طیف XPS نمونه‌ی گرافن آلاییده شده با نیتروژن تولیدی در نیتروژن مایع را با گرافن تولیدی در آرگون مایع می‌پردازیم.





شکل ۴ : الف) پیک‌های دکانولوشن C(1s) گرافن تولیدی در آرگون مایع ب) پیک‌های دکانولوشن C(1s) گرافن آلاییده با نیتروژن

طیف‌های XPS توسط نرم‌افزار SDP نسخه ۴.۱ با استفاده از 80% گاوسین و 20% لورنتزین دکانولوشن شد. همانطور که در دو طیف XPS گرافن تولیدی در محیط آرگون و نیتروژن مایع مشاهده می‌نماییم بنا به [۵] پیک در حول ۲۸۴ الکترووولت مربوط به پیوندهای $C=C$، $C-C$ و $C-H$ می‌باشد که در هر دونمونه با درصدی تقریبا یکسان دیده می‌شود. اما پیک کوتاهتری که در حول ۲۸۶ الکترووولت دیده می‌شود مربوط به گروه عاملی $C-N/C-O$ می‌باشد که همانطور مشاهده می‌شود درصد آن در گرافن آلاییده با نیتروژن بیشتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی آلاییدن گرافن با نیتروژن می‌باشد. همچنین در نمونه‌ی گرافن آلاییده با نیتروژن پیکی در حول ۲۸۹ الکترووولت مشاهده می‌شود که بنا به[۴] مربوط به $COO-$می‌باشد که این پیک همانطور که انتظار داریم در نمونه‌ی گرافن تولیدی آرگون مایع مشاهده نمی‌نماییم. همچنین بنا به [۵] مشاهده می‌نماییم که پیک‌های گرافن تولیدی در نیتروژن مایع یک جابجایی طیفی بسمت انرژی‌های بالاتر دارد که بنا به [۵] این جابجایی مربوط به آلاییده شدن گرافن با نیتروژن می‌باشد.



شکل ۵ : طیف رامان گرافن تولیدی در آرگون مایع و گرافن آلاییده با نیتروژن

بمنظور مقایسه کیفیت ساختارهای گرافن تولیدی با یکدیگر به بررسی طیف‌های رامان آن پرداختیم. همانطور که مشاهده می‌شود $\frac{I_D}{I_G}$ گرافن تولیدی و گرافن آلاییده با نیتروژن بترتیب برابر با۰.۸۱۰و ۰.۸۱۸است که نشان دهنده‌ی کیفیت بهتر و نقص کمتر نمونه‌ی گرافن تولیدی نسبت به گرافن آلاییده با نیتروژن می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، با استفاده از روش فرسایش گرافیت ناشی از کندگی لیزر نانوثانیه به تولید گرافن و گرافن آلاییده با نیتروژن در داخل محیط‌های بترتیب آرگون مایع و نیتروژن مایع پرداخته‌ایم و مشاهده نمودیم که گرافن تولید شده در محیط آرگون بعلت عدم واکنش‌پذیری آرگون، گرافن تولیدی از خلوص بالاتر و نقص کمتری برخورداراست. درحالی‌که بعلت واکنش‌پذیری نیتروژن گرافن تولیدی در نیتروژن مایع، گرافن آلاییده با نیتروژن تشکیل می‌شود. با مشخصه‌یابی ساختارهای گرافن تولیدی که با استفاده از طیف‌سنجی رامان، FTIR ، XPS و تصاویر SEM حاصل شد مشاهده کردیم که ساختار گرافن تولید شده دارای مزایایی از قبیل برخورداری از سطحی بزرگ،جمع آوری آسان نمونه‌ی تولیدی، تولید در زمان کم، هزینه پائین تولید و همچنین نقوص کمتری نسبت به سایر روش‌های تولید گرافن (شیمیایی) دارد.

مراجع

[1]دادستانی، مهرداد؛ ترابی، نسرین؛ "محاسبه ابتدا به ساکن طیف ELNES لبه K کربن در گرافین"، *کنفرانس فیزیک ایران*، شماره صفحات ۱۳۶۰-۱۳۶۲، سال ۱۳۹۱.

[2] Novoselov. K. S, Geim. A. K, Morozov. S. V, Jiang. D, Zhang. Y, Dubonos. S. V, Grigorieva. I. V, Firsov. A. A; "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films"; *Science* 306,(2004) 666.-669.

[3] Compagnini. G, Russo. P, Tomarchio, Puglisi. O, DUrso. L, Scalese. S; "Laser assisted green synthesis of free standing reduced graphene oxides at the water–air Interface, *IOP Sience*, (2012)1-6.

[4] S.Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani, "Fabrication of graphene based on Q-switched Nd: YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen", *Laser Phys. Lett*, (2012) 1-6.

[5] Wang. H, Maiyalagan. T, Wang. X; "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications" *ACS Catal*, (2012) 781–794.