

تهیه پوشش نیمه رسانا از نانو ورقه‌های گرافن سنتز شده با لیزر

هاجر قنبری^۱، رسول صراف مأموری^۱، جمشید صباغ‌زاده^۲، رسول ملک‌فر^۱^۱ دانشگاه تربیت مدرس، ^۲ مرکز علوم و فنون پیشرفته، دانشگاه آزاد اسلامی

rsarrafm@modares.ac.ir

چکیده: بهره‌گیری از رسانایی بالای لایه‌های نازک، یکی از مهم‌ترین اهداف پروژه‌ها در حوزه کاربرد خواص الکترونیکی مواد گرافن دار می‌باشد. نانورقه‌های گرافن، صفحه‌های موازی متشکل از چندین لایه گرافن با ضخامت کمتر از 100nm هستند. در این کار ابتدا مستقیماً نانورقه‌های گرافن سنتز شده با لیزر با کمک پراکنده ساز تجاری DEKAMOL PES، در یک محیط آبی پراکنده شدند که نتیجه آن تشکیل سلی پایدار بود. در این مرحله سل فوق روی لامل پوشش داده شد و رسانایی آنها با دستگاه Kithley I-V meter بررسی گردید. جهت بررسی ساختاری لایه‌ها از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی و برای بررسی سل از میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش اشعه X استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که نانورقه‌ها نسبتاً خوب پراکنده شده‌اند و ضخامت آنها کمتر از 5nm نانومتر می‌باشد. الگوی پراش الکترونی نیز حضور تک بلورهای گرافنی را تایید نمود. بررسی لایه‌ها نشان داد که در شرایط پوشش دهی با استفاده از قطرات با اندازه 1cm^3 و سرعت پوشش‌دهی چرخشی بالاتر از $300-400\text{rpm}$ ، تشکیل لایه یکنواخت رسانا ممکن نیست، درحالی‌که با کاهش سرعت، افزایش میزان اتصالات و البته ضخامت لایه، در ارزی کاهش یکنواختی، مقاومت از حدود $10^9\Omega$ به $10^5\Omega$ کاهش می‌یابد.

کلید واژه: نانورقه‌های گرافن، PES DEKAMOL، مقاومت الکتریکی، LP-PLA، پوشش‌دهی چرخشی.

۱- مقدمه

گرافن، یک ورقه مسطح کربنی با ضخامت یک اتم، در شبکه هگزاگونال است که از قرار گرفتن چندین لایه آن در کنار هم به صورت فشرده نانورقه‌های گرافن (ضخامت $> 100\text{nm}$) ایجاد می‌شود [۱]. این نانورقه‌ها، به دلیل ویژگی‌های مکانیکی و الکترونیکی عالی، در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند [۲-۵]. این ماده تا کنون به روش‌های مختلفی تهیه شده [۶] که مهم‌ترین آنها شامل رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار [۷]، رشد هم‌بافته [۸]، ورقه‌ورقه کردن میکرومکانیکی [۳]، ورقه‌ورقه کردن در فاز مایع [۹، ۱۰]، هیدروترومال [۱۱]، کاهش شیمیایی اکسیدگرافیت [۱۲]، ورقه کردن گرافیت روی سطح سیلیسیم [۱۳]، تبخیر SiC در خلأ (رشد حرارتی روی سطح SiC) [۱۴] می‌باشد. برای بهره‌گیری از رسانایی بالای این ماده در کنار قابلیت تهیه لایه نازک از آن معمولاً از روش کاهش شیمیایی اکسیدگرافیت استفاده می‌شود [۱۵] که علیرغم مزیت مضاعف امکان تهیه در مقیاس بالا، به دلیل تشکیل اگریگت‌های برگشت‌ناپذیر در هنگام کاهش از حالت اکسیدی، مشکل‌زا است. به همین دلیل از انواع روش‌های عامل‌دار کردن کوالانت و غیرکوالانت برای جلوگیری از رخداد این مشکل استفاده می‌شود [۱۶]. درحالی‌که با عامل‌دار کردن کوالانت معمولاً می‌توان سل‌های پایدارتری ایجاد کرد اما این روش به دلیل تشکیل پیوندهای غیرقابل برگشت پس از کاهش در قطعه نهایی خواص

الکترونیکی را کاهش می‌دهد [۱۷]. از این رو تلاش می‌شود بیشتر، از عامل‌دار کردن غیرکوالانت برای کاربردهای مرتبط با خواص الکترونیکی بهره گرفته شود.

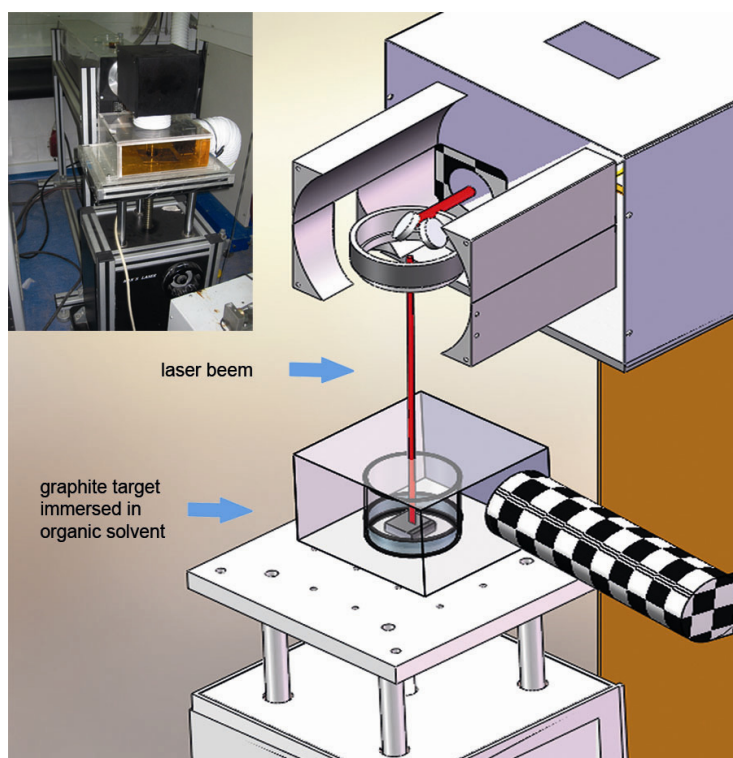
از طرف دیگر از میان منابع انرژی، لیزر، به عنوان منبع تولیدکننده نور و حرارت و با توجه به شرایط آن در گستره وسیعی از طول موج، پهنای پالس (در صورت استفاده از انواع پالسی)، انرژی و قابلیت تمرکز بر نقاط مورد نظر در چند مرحله مختلف از تهیه گرافن بکار رفته است اگرچه در مقایسه با سایر تکنیک‌های سنتز مانند روش‌هایی که پیشتر ذکر شد چندان تاثیرگذار نبوده‌است. از این جمله می‌توان به سنتز نانوساختارهای گرافنی در خلا بر روی سیلیسوم به کمک لیزر [۱۸]، سنتز هم‌بافته به کمک لیزر [۱۹]، استفاده از لیزر در فرایند کاهش اکسیدگرافیت، [۲۰، ۲۱] الگودهی و انتقال گرافین به کمک لیزر [۲۲] و اخیراً سنتز نانودیواره‌های گرافنی چندلایه در آب به کمک کندوسوز لیزری کربن [۲۳] اشاره کرد. در این کار، از روش کندوسوز لیزری فویل صنعتی گرافیتی به کمک لیزر پالسی Q-switched Nd:YAG در محیط پروپانول بهره گرفته شده تا با تهیه مستقیم نانورقه‌های گرافن غیراکسیدی، نیازی به اعمال فرآیند کاهش نباشد. هم‌چنین با توجه به سنتز مستقیم در محیط مایع و استفاده از یک پراکنده‌ساز تجاری، سوسپانسیون نسبتاً پایدار تهیه شد و خواص آن مورد بررسی قرار گرفت.

برای مشخصه‌یابی پوشش‌های گرافن که با توجه به نوع کاربرد به روش‌های مختلف سنتز می‌شوند از روش‌های آنالیز مختلفی استفاده می‌شود. برای مشاهده ساختار مورفولوژیکی سطحی لایه‌ها از انواع روش‌های میکروسکوپی مانند AFM، SEM، OM استفاده شده‌است [۱۵، ۲۴]. به کمک طیف‌نگاری رامان و XRD و XPS آنالیز ساختاری انجام گرفته [۱۵، ۲۵] و برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی آنها معمولاً از روش چهار نقطه‌ای استفاده می‌شود [۲۶، ۲۷].

۲- آزمایشات تجربی

در این کار از روش انفجار لیزری برای تورق گرافیت صنعتی (flexible graphite) استفاده شد [۲۸-۳۰]. ابتدا برشی از ورقه گرافیت صنعتی در کف ظرف حاوی پروپانول تحت تابش اشعه لیزر Q-switched Nd:YAG با $\lambda=1064\text{nm}$ و $\text{FWHM}=240\text{ns}$ در داخل محفظه محافظ قرار گرفت. محفظه محافظ که دارای یک درب کناری، لوله مکنده در یکسو و لوله ورودی در محل ورود پرتوی لیزر است، جهت انتقال بخارات سمی حلال‌ها به خارج از محیط آزمایشگاه طراحی و ساخته شد (شکل ۱). نرخ تکرار پالس ۲kHz و انرژی $3/5\text{ mJ/pulse}$ بر روی گرافیت با شدت $3/79 \times 10^8\text{ W/cm}^2$ در اندازه تمرکز $70\text{ }\mu\text{m}$ اعمال شد. مدت زمان تابش پرتو ۱۰ دقیقه بود که به منظور رسیدن به کمینه مقدار ماده لازم جهت انجام آنالیز، با تکرار ۱۰ بار انجام گرفت. حلال پروپانول (Riedel-de haen, ۹۹٪) به عنوان محیط کندوسوز انتخاب شد که به میزان 10 cm^3 در هر بار سنتز چنان اضافه شد که ارتفاعی معادل ۱۶mm روی ورقه گرافیت پوشانده شود. در اثر تابش لیزر و ورود ذرات به حلال، رنگ حلال به مرور تیره تر شد و سوسپانسیون غیرپایداری تشکیل شد. این سوسپانسیون پس از خارج کردن گرافیت تحت التراسونیک (۱۷Cleaner, Labbrethe, FR/TSCH, ۵۰W, ۱۴۰Hz) (۲۰ دقیقه) قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت بی‌حرکت نگه داشته شد. پس از ته‌نشینی خودبه‌خودی (۱روز)، حدود ۸۰ درصد از بالای سوسپانسیون به کمک پیپت انتخاب و ماده جامد

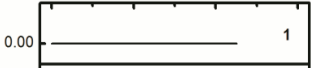
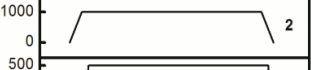

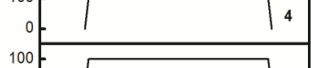
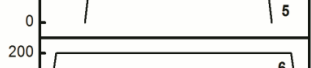
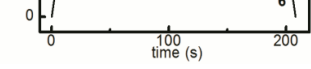
آن با استفاده از ساتریفوژ (MISTRAL 3000 free cFc i) در سرعت 3000rpm جدا و از طریق افزودن اتانول شسته و با پراکنده‌سازی مجدد در اتانول (التراسونیک، 30 دقیقه)، هم‌چنین زمان‌دهی جهت رسوب‌دهی، رسوب آن مجدداً جدا شد. رسوب حاصل در دمای 50°C به مدت 3 ساعت در خشک‌کن (MEMMERT, VO400) قرار گرفته و طی تغلیظ به غلظت 20 mg/cm³ در اتانول رسید. در گام بعد، محلول آبی (Sodium Salt of polymerized naphthalene DEKAMOL PES (suffocate) به عنوان پراکنده‌ساز تجاری با غلظت 25 molar به میزان 8 cm³ برای تهیه سل پایدار از محصول تغلیظ شده تهیه شد. محلول آبی فوق، به 0/1 cc از سوسپانسیون کلئیدی گرافن افزوده و سوسپانسیون پایداری از آن تهیه شد (التراسونیک، 3 ساعت). از نمونه فوق برای TEM و از خشک شده آن روی پایه سیلیکون برای XRD و SEM استفاده شد. سوسپانسیون فوق با استفاده از روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی لامل‌هایی با ضخامت 0/5 mm و ابعاد 0/7 cm × 0/7 cm پوشش داده شد.



شکل ۱- شماتیک دستگاه Q-switched Nd:YAG laser و نحوه قراگیری ظرف حاوی گرافیت و نحوه تابش اشعه لیزر و محل محفظه محافظ خارج‌کننده گازهای سمی. در تصویر بالا سمت چپ عکس دستگاه لیزر مورد نظر نشان داده شده است.

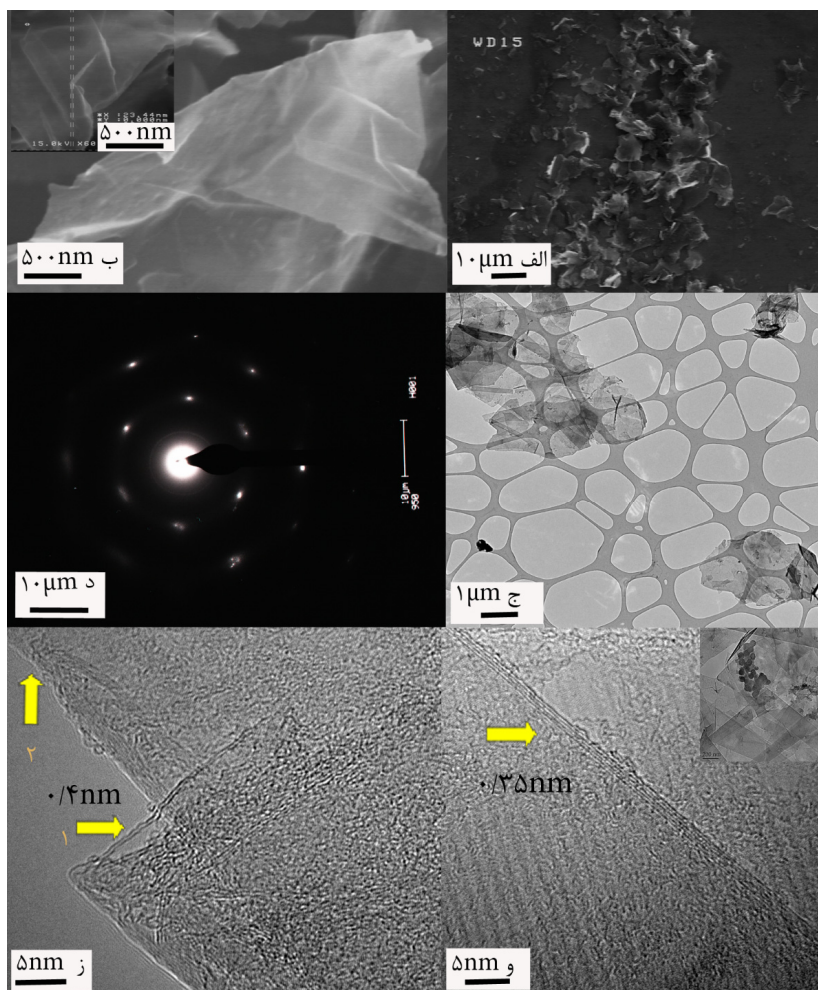
برای لایه نشانی سوسپانسیون کلئیدی گرافن به روش پوشش‌دهی چرخشی، از دستگاه دست ساز استفاده شد. شرایط سنتز در جدول ۱ نشان داده شده است. پس از خشک کردن لایه‌ها در خشک‌کن (3 ساعت، 100°C)، رسانایی آنها با دستگاه I-V meter Keithley اندازه‌گیری شد. برای این کار 2 پروب دستگاه فوق با فاصله 1 mm از هم بر روی سطح لایه قرار گرفته و با اعمال ولتاژ 10V تا 10V، جریان در 3 نقطه مختلف نمونه اندازه‌گیری شد. در نهایت با رسم نمودار ولتاژ بر حسب جریان و انطباق خط V-I بر آن از طریق محاسبه شیب نمودار مقاومت بالک محاسبه شد.

جدول ۱- شرایط لایه نشانی نمونه‌ها؛ قطرات و سیکل لایه نشانی

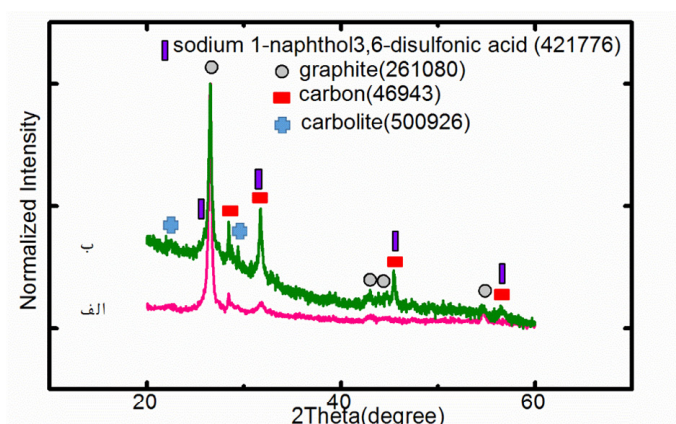
سیکل لایه نشانی	تعداد قطره	کد نمونه
	۱	۱
	۱	۲
	۱	۳
	۱	۴
	۴	۵
	۴	۶

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲-الف و ۲-ب تصاویر SEM سل پایدار (بر روی ویفر سیلیکون) بدون پوشش طلا به ترتیب در بزرگنمایی کم و زیاد مشاهده می‌گردد. همانطور که در شکل ۲-الف نشان داده شده‌است محصولات دارای مورفولوژی ورقه‌ای شکل هستند که عمدتاً به صورت موازی با سطح ویفر بر روی آن قرار گرفته‌اند. اندازه طولی ورقه‌ها کمتر از $10\ \mu\text{m}$ می‌باشند که اغلب درهم فرورفته‌اند. در شکل ۲-ب سطح یکی از ورقه‌ها نشان داده شده‌است که در بعضی نقاط چروکیده‌است. در تصویر الحاقی این شکل سطح مقطع یکی از برای بررسی بیشتر ساختار ورقه‌ها، تصاویر TEM این ورقه‌ها نشان داده شده که اندازه‌گیری حدودی بر روی آن عدد $23\ \text{nm}$ را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری بر روی تعداد زیادی از ورقه‌ها نیز نشان داد که ضخامت آنها کلاً کمتر از $100\ \text{nm}$ می‌باشد. در شکل ۲-ج تصویر چند ورقه در بزرگنمایی کم دیده می‌شود. در شکل ۲-د الگوی پراش ناحیه محدود (SADP) از سطح یک ورقه گرفته شده است که به وضوح حضور ساختار تک بلور همگراگونال در آن را تأیید می‌کند. شمارش تعداد لایه‌ها در تصاویر TEM نشان داد که تعداد ورقه‌ها بین ۲ تا ۱۰ لایه متغیر است. در تصویر ۲-ه سطح مقطع یکی از این ورقه‌ها با ۴ لایه، نشان داده شده است. در تصویر ۲-ه الحاقی یک دسته ذرات کروی شکل و اغلب به صورت آگلومره و زنجیره ذرات مشاهده می‌گردد. این ذرات بر روی بسیاری از ورقه‌ها قابل رویت هستند. این ذرات در تصاویر TEM قبل از افزودن پراکنده ساز نیز مشاهده شدند و بررسی آنها با استفاده از روش طیف سنجی افت انرژی (EELS) تنها حضور فاز کربن را در آنها نشان داد. برای بررسی ضخامت این ورقه‌ها سطح مقطع تعداد زیادی از ورقه‌ها بررسی شد. و نشان داد که ضخامت آنها بین ۲ لایه تا ۱۰ لایه ($3/5\ \text{nm}$ تا $0/34\ \text{nm}$) متغیر است. اگرچه بعضاً ورقه‌های ضخیم نیز وجود دارند. یک لایه بی شکل (آمورف) بر روی اغلب ورقه‌ها قابل تشخیص است. در تصویر ۲-و سطح مقطع چند ورقه دیده می‌شود. در بالای تصویر، گرافنی با تعداد لایه‌های بالاتر از ۱۰ لایه که به دو بخش تقسیم شده‌اند و در پایین تصویر، یک نانورقه گرافن دولایه خمیده قابل رویت است. فاصله میان صفحات گرافن ورقه‌های ۲ لایه بالاتر که با اندازه‌گیری بر روی تصاویر TEM انجام گرفته عدد $0/35\ \text{nm}$ را نشان می‌دهد در حالی که این عدد در مورد انواع ۲ لایه $0/4\ \text{nm}$ می‌باشد.



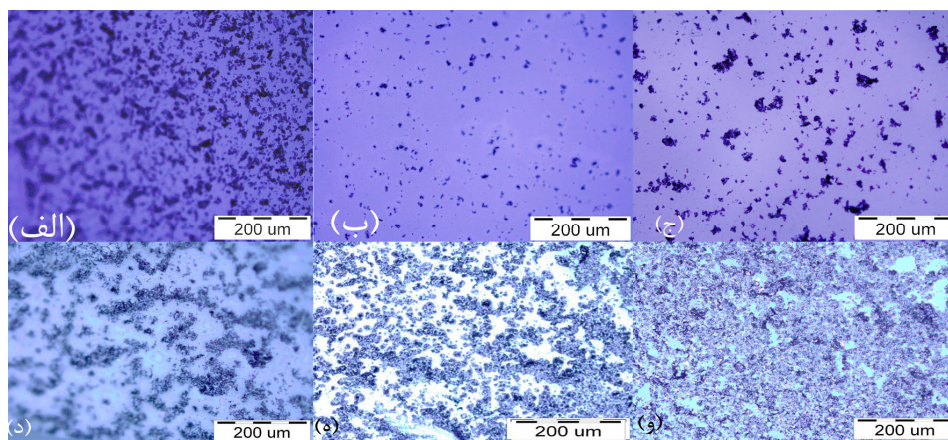
شکل ۲- تصویر محصول سنتز شده و پراکنده شده در محلول آبی DEKAMOL PES (الف) SEM در بزرگنمایی کم، (ب) SEM در بزرگنمایی بالا، (الحاقی: اندازه‌گیری ضخامت ورقه، (ج) TEM در بزرگنمایی کم، (د) الگوی پراش ناحیه محدود یکی از ورقه‌ها در جهت [۰۰۲]، (ه) سطح مقطع یک ورقه با ضخامت ۴ لایه (فاصله بین لایه‌ای ۰/۳۵nm)، تصویر الحاقی: تصویر زنجیر متشکل از ذرات بهم پیوسته و ذرات کروی به صورت آگلومره)، (و) تصویر TEM سطح مقطع چند ورقه که در کنار همدیگر قرار گرفته‌اند.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه x نانورقه‌های گرافن (الف) قبل از افزودن پراکنده ساز و (ب) بعد از افزودن پراکنده ساز

برای بررسی فازهای حاضر در محصول، نتایج XRD قبل و پس از استفاده از پراکنده‌ساز و انجام عملیات التراسونیک مقایسه شد. در هر دو حالت، فازهای قابل مشاهده گرافیت با ساختار هگزاگونال و کربن با ساختار بلورین نامعلوم (ICSD code: 460943)، کربولیت (ICSD code: 500926) هستند. فاز گرافیت مربوط به ورقه‌های مشاهده شده در تصاویر TEM و فاز کربن احتمالاً مربوط به ذرات کروی شکلی است که بر روی ورقه‌ها به صورت آگلومره دیده می‌شوند. پس از افزودن پراکنده‌ساز، علاوه بر فاز قبلی فازی اسیدی حاصل از انحلال پراکنده‌ساز در آب نیز ایجاد شده است که هم‌پوشانی زیادی بر روی فاز کربنی دارد. این فاز پایه سدیمی sodium 1-naphthol 3,6-disulfonic acid همراه با ورقه‌ها در محصول پراکنده شده هستند. اما در مورد تغییرات فازی ایجاد شده در نانورقه‌های گرافن، از طریق اندازه‌گیری پهنای پیک (۰.۰۲) در نصف ارتفاع ($\beta_{1/2}$) و استفاده از رابطه معروف دبای شرر ($t = (\lambda \times 9) / (\beta_{1/2} \cos \theta)$) و لحاظ این رابطه ($n = t/d$) عمل شد [۳۱]. تعداد ورقه‌ها (n) ($12 > n > 11$) در حالت اول و ($12 > n > 11$) در حالت دوم می‌باشد. این نتیجه نشان می‌دهد که تفاوت چندانی در ضخامت ورقه‌ها ایجاد نشده درحالی که سل نسبتاً پایداری از طریق وارد شدن پراکنده‌ساز ایجاد شده است.

در ادامه، وضعیت توپولوژی سطح لایه‌های تهیه شده از سل پایدار فوق بر روی لامل با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری در بزرگ‌نمایی‌های مختلف بررسی شد. در شکل ۴-الف که مربوط به نمونه تهیه شده بدون اعمال سرعت است، جزایر متشکل از ورقه‌ها تا حدی متصل هستند. اما سطح غیریکنواخت آن حتی بدون استفاده از میکروسکوپ نیز قابل رویت است. درحالی که در نمونه ۲ که در سرعت ۱۰۰۰ rpm و با ریزش ۱ قطره تهیه شده است (شکل ۴-ب) جزایر به صورت ایزوله و از هم جدا بدون اتصال دیده می‌شوند. در نمونه ۳ که در سرعت ۵۰۰ rpm و همان تعداد قطره تهیه شده (شکل ۴-ج) علی‌رغم پوشیدگی سطح بیشتری از نمونه با جزایر متشکل از ورقه‌ها، همچنان اتصالات کمی میان جزایر در نمونه دیده می‌شود و در حقیقت شبکه‌ای متصل از ورقه‌ها در نمونه وجود ندارد. در نمونه ۴ که سرعت در آن به ۱۰۰ rpm کاهش یافته، همانطور که در شکل ۴-د مشخص است، میزان اتصالات افزایش یافته و سطح بیشتری از نمونه نیز با ورقه‌ها پوشیده شده است. در نمونه ۵ و ۶ که در آن تعداد قطرات بیشتر شده، و به ترتیب در سرعت ۱۰۰ rpm و ۲۰۰ rpm تهیه شدند، به وضوح سطح بیشتری از نمونه پوشیده از ورقه‌ها است در عین اینکه اتصالات میان آنها نیز بیشتر شده به طوری که به ویژه در نمونه ۶ کاملاً سطح پوشیده از ورقه‌های متصل به هم هستند.

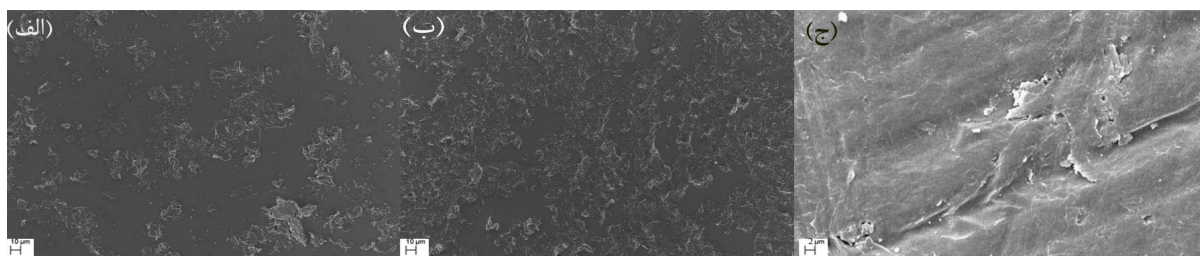


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر نمونه‌های الف) ۱، ب) ۲، ج) ۳، د) ۴، ۵، و ۶

جدول ۲- مقادیر اندازه‌گیری شده مقاومت لایه‌ها

کد نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	گرافیت صنعتی اولیه
مقاومت (Ω)	-	$7/78 \times 10^9$	$1/06 \times 10^9$	$1,24 \times 10^8$	$1/65 \times 10^5$	$1/11 \times 10^5$	$5/8 \times 10^2$

در بررسی مقادیر اندازه‌گیری شده مقاومت، در مورد نمونه ۱ با توجه به عدم ایجاد سطح یکنواخت اندازه‌گیری بدون معناست. اما در نمونه شماره ۲ بالاترین عدد مقاومت دیده می‌شود که با توجه به تصاویر میکروسکوپی و عدم تشکیل ساختار یکنواخت و به هم متصل، این عدد معقول به نظر می‌آید. اما در نمونه ۳ با توجه به گستردگی بیشتر ورقه‌ها در سطح نمونه در مقایسه با نمونه ۲، کاهش مقاومت منطقی به نظر می‌رسد، درحالی‌که مرتبه مقاومت تغییر نکرده است که می‌توان آن را به عدم تشکیل شبکه سطحی متصل به هم از ورقه‌ها مرتبط دانست. این روند کاهش مقاومت همزمان با کاهش سرعت در نمونه ۴ نیز ادامه دارد به طوری که رسانایی در آن افزایش می‌یابد؛ اما، همچنان تغییر قابل ملاحظه‌ای در مرتبه مقاومت دیده نمی‌شود که می‌توان آن را نیز به وضعیت سطح لایه مرتبط دانست. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ نوری مشخص شده است در این نمونه با وجود گستردگی بیشتر سطح جزایر پوشاننده، همچنان تمام مناطق رسانا به هم متصل نیستند و بعضاً مناطقی به صورت ایزوله نیز مشاهده می‌شود. اما در نمونه ۵ و ۶ با افزایش تعداد قطرات یا به عبارتی میزان ماده، مرتبه مقاومت ۴ بار کاهش می‌یابد که به وضوح با تغییر وضعیت اتصال ورقه‌ها قابل توجیه است. در نمونه ۵ و ۶ کاملاً مناطق رسانا به هم متصل هستند که نتیجه آن تغییر واضح مرتبه مقدار مقاومت می‌باشد. سرعت لایه‌نشانی در نمونه ۶ دو برابر سرعت در نمونه ۵ می‌باشد. به نظر می‌آید این افزایش سرعت در عین عدم جلوگیری از تشکیل لایه رسانای متصل، به یکنواختی بیشتر سطح و افزایش پوشیدگی بیشتری از سطح با لایه رسانا کمک کرده و باعث کاهش مقاومت تا ۶۰٪ شده است. اما برای بررسی دقیق‌تر این تفاوت، تصاویر SEM این دو نمونه نیز در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر (شکل ۵-الف و ۵-ب به ترتیب) بررسی و با SEM سطح گرافیت صنعتی (شکل ۵-ج) مقایسه شد. آنچه مشخص است مساله عدم ارتباط تمام نواحی رسانا در نمونه ۵ می‌باشد. در حقیقت در این نمونه مناطق رسانای کوچکی وجود دارند که با سایر مناطق ارتباط ندارند که البته در بزرگنمایی میکروسکوپ نوری قابل مشاهده نبودند. اما در نمونه ۶ تمامی این مناطق به دلیل اتصالات مناسب در رسانایی شرکت می‌کنند. مقایسه این عدد با عدد مقاومت گرافیت صنعتی در نمونه اول نشان دهنده ۳ مرتبه افزایش مقاومت نسبت به گرافیت اولیه است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه الف) ۵ و ب) ۶ و ج) گرافیت صنعتی اولیه

اما علت تفاوت معنادار رسانایی این لایه با رسانایی بالای گرافن را می‌توان به چندین مساله ارتباط داد: (۱) کیفیت گرافن تهیه شده به این روش: رسانایی بالای ذکر شده در منابع مربوط به تک لایه ایده آل گرافن می‌باشد [۳۲] درحالی‌که ما در این نمونه

با انواع تک‌لایه سروکار نداریم و محصول از انواع چندلایه است. ۲) علیرغم اینکه گرافن چندلایه ماده‌ای شبه فلز است، رسانایی پوشش‌های حاصل در محدوده مواد نیم‌رسانا قرار گرفته است. این درحالی است که با ورود عیوب ساختاری و ناخالصی‌ها که طی مراحل سنتز گرافین و پراکنده‌سازی و البته تهیه لایه وارد شده‌است این مقدار کاهش می‌یابد [۳۳،۳۴]. در واقع گرافن تهیه شده به این روش حاصل انفجار لیزری بر روی سطح ورقه گرافیت صنعتی منعطف (exfoliated graphite) می‌باشد. این مسأله چون همراه با کندوسوز لیزری گرافیت صنعتی همراه با ۴٪ ناخالصی همراه آن می‌باشد منجر به ورود ناخالصی‌های نامطلوب نیز در کنار ورقه‌ها می‌شود که تلاش شده طی مراحل مختلف سنتز حتی المقدور از سیستم خارج شود. اما هم چنان کربولیت (به عنوان محصول کندوسوز گرافیت و فازی بسیار عایق) در کنار نانوذرات کربنی در نهایت حضور دارند. این مسأله خود باعث کاهش رسانایی است. دیگری حضور ناخالصی ناشی از ورود پراکنده ساز به عنوان یک ساختار پایه نفتالینی با خاصیت عایق بودن بالا خود عاملی در کاهش رسانایی است. ۳) اما در مورد پوشش‌ها کلاً مسأله متفاوت از انواع تک ورقه است. هم‌چنین کیفیت و ضخامت پوشش در بحث لایه‌های گرافنی با توجه به نوع کاربرد بسیار تأثیرگذار است. ۳) نحوه اندازه‌گیری خواص: روش مناسب برای اندازه‌گیری خواص لایه‌ها استفاده از روش چهارنقطه‌ای است که متأسفانه دستگاه مورد نظری که امکان استفاده از آن مهیا شد دقت لازم برای اندازه‌گیری خواص تمامی نمونه‌ها را نداشت. از همین رو از I-V meter ساده برای این کار استفاده شد که در واقع بیشتر، از آن برای مقایسه مقاومت بالک لایه‌ها می‌توان استفاده کرد.

۴- نتیجه‌گیری

می‌توان از نانورقه‌های گرافن سنتز شده از طریق ورقه‌ورقه‌کردن گرافیت صنعتی به کمک لیزر پالسی Q-switched Nd:YAG، با استفاده از پراکنده‌ساز صنعتی DEKAMOL PES سل پایدار تهیه کرد. لایه نیم‌رسانایی متشکل از این ورقه‌های رسانا را می‌توان به روش پوشش‌دهی چرخشی با ضخامت حدود ۱-۲ μm از سل پایدار آن ایجاد نمود. این موضوع تنها تأییدی بر سنتز نانورقه‌های گرافن رسانا و نه انواع نانورقه‌های اکسیدگرافن رسانا به کمک ورقه‌ورقه کردن لیزری می‌باشد. درحالی‌که به دلیل حضور همزمان ناخالصی‌های مختلف ناشی از روش سنتز در کنار نانورقه‌های گرافن این روش به عنوان روشی مناسب جهت تهیه لایه‌های رسانا پیشنهاد نمی‌شود. تنها ناخالصی همراه این ورقه‌ها ذرات کربن هستند. علیرغم حضور غالب نانورقه‌هایی با تعداد لایه کمتر از ۵، به دلیل حضور ورقه‌های بعضاً ضخیم‌تر، میانگین تعداد ورقه‌ها ۱۱-۱۰ لایه معادل ۴-۳ nm می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانیم که از آزمایشگاه فرآوری مواد مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران بابت همکاری جهت استفاده از لیزر، آزمایشگاه نیمه‌هادی مرکز ملی علوم و فنون لیزر بابت همکاری جهت تهیه لایه‌های نازک و آزمایشگاه لایه نازک دانشکده برق پردیس فنی دانشگاه تهران بابت همکاری جهت استفاده از دستگاه اندازه‌گیری Kithley V-I meter تشکر و قدردانی نماییم.

- [1] Jang, B. Z., & Zhamu, A. (2008), Processing of Nanographene Platelets (Ngps) and Ngp Nanocomposites: A Review. *J. Mat. Sci.*, 43, 5092-5105.
- [2] Geim, A. K. (2009), Graphene: Status and Prospects. *science*, 324(5934), 1530-1534.
- [3] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007), The Rise of Graphene. *Nat. Mater.*, 6(3), 183-191.
- [4] Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, A. (2009), Graphene, the New Nanocarbon. *J. Mater. Chem.*, 19(17), 2457-2469.
- [5] Kuilla, T., Bhadrab, S., Yaa, D., Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010), Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1350-1375.
- [6] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010), Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Crit. Rev. Solid State*, 35(1), 52-71.
- [7] Xianbao, W., Haijun, Y., Fangming, L., Mingjian, L., Li, W., Shaoqing, L., Qin, L., Yang, X., Rong, T., Ziyong, Y., Dong, X., & Jing, C. (2009), Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene Using Cvd. *Chem. Vap. Deposition*, 15(1-3), 53-56.
- [8] De Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., & Martinez, G. (2007), Epitaxial Graphene. *Solid State Commun.*, 143(1-2), 92-100.
- [9] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I. T., Duesberg, G. S., & Coleman, J. N. (2009), Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(10), 3611-3620.
- [10] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., & Coleman, J. N. (2008), High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nat. Nanotechnol.*, 3(9), 563-568.
- [11] Yuan, C., Hou, L., Yang, L., Fan, C., Li, D., Li, J., Shen, L., Zhang, F., & Zhang, X. (2011), Interface-Hydrothermal Synthesis of Sn₃S₄/Graphene Sheet Composites and Their Application in Electrochemical Capacitors. *Mater. Lett.*, 65(2), 374-377.

- [12] Ritter, K. A., & Lyding, J. W. (2008), Characterization of Nanometer-Sized, Mechanically Exfoliated Graphene on the H-Passivated Si(100) Surface Using Scanning Tunnelling Microscopy. *Nanotechnology*, 19, 015704.
- [13] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. (2005), Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 102(30), 10451-10453.
- [14] Z. Goknur Cambaza, Gleb Yushinb, Sebastian Osswalda, Vadym Mochalina, & Gogotsia, Y. (2008), Noncatalytic Synthesis of Carbon Nanotubes, Graphene and Graphite on Sic. *Carbon*, 46, 841-849.
- [15] Eda, G., & Chhowalla, M. (2009), Graphene-Based Composite Thin Films for Electronics. *Nano Lett.*, 9(2), 814-818.
- [16] Bai, H., Xu, Y. X., Zhao, L., Li, C., & Shi, G. Q. (2009), Non-Covalent Functionalization of Graphene Sheets by Sulfonated Polyaniline. *Chem. Commun.*(13), 1667-1669.
- [17] Shen, J., Li, N., Shi, M., Hu, Y., & Ye, M. (2010), Covalent Synthesis of Organophilic Chemically Functionalized Graphene Sheets. *J. Colloid Interface Sci.*, 348(2), 377-383.
- [18] Cappelli, E., Orlando, S., Servidori, M., & Scilletta, C. (2007), Nano-Graphene Structures Deposited by N-Ir Pulsed Laser Ablation of Graphite on Si. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 1273-1278.
- [19] Lee, S., Toney, M. F., Ko, W., Randel, J. C., Jung, H. J., Munakata, K., Lu, J., Geballe, T. H., Beasley, M. R., Sinclair, R., Manoharan, H. C., & Salleo, A. (2010), Laser-Synthesized Epitaxial Graphene. *ACS Nano*, 4(12), 7524-7530.
- [20] Sokolov, D. A., Shepperd, K. R., & Orlando, T. M. (2010), Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(18), 2633-2636.
- [21] Abdelsayed, V., Moussa, S., Hassan, H. M., Aluri, H. S., Collinson, M. M., & El-Shall, M. S. (2010), Photothermal Deoxygenation of Graphite Oxide with Laser Excitation in Solution and Graphene-Aided Increase in Water Temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(19), 2804-2809.
- [22] Oh, J.-S., Kim, S.-H., Hwang, T., Kwon, H.-Y., Lee, T. H., Bae, A.-H., Choi, H. R., & Nam, J.-D. (2012), Laser-Assisted Simultaneous Patterning and Transferring of Graphene. *J. Phys. Chem. C*, 121224065306002.

- [23] Compagnini, G., Sinatra, M., Russo, P., Messina, G. C., Puglisi, O., & Scalese, S. (2012), Deposition of Few Layer Graphene Nanowalls at the Electrodes During Electric Field-Assisted Laser Ablation of Carbon in Water. *Carbon*, 50(6), 2362-2365.
- [24] Hong, J., Kang, Y. S., & Kang, S. W. (2011), Nanoassembly of Block Copolymer Micelle and Graphene Oxide to Multilayer Coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(6), 3095-3099.
- [25] Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008), Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat. Nanotechnol.*, 3(5), 270-274.
- [26] Chen, H., Muller, M. B., Gilmore, K. J., Wallace, G. G., & Li, D. (2008), Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper. *Adv. Mater.*, 20, 3557-3561.
- [27] Wang, S. J., Geng, Y., Zheng, Q., & Kim, J. K. (2010), Fabrication of Highly Conducting and Transparent Graphene Films. *Carbon*, 48(6), 1815-1823.
- [28] قنبری، ه.، صراف مأموری، ر.، صباغ زاده، ج.، ملک فر، ر.، جعفرخانی، پ.، دادرس، س.، ترکمنی، م. ج. (۱۳۹۰)، سنتز نانورقه های گرافن به کمک لیزر *Nd:YAG* در حلال ها آلی از گرافیت صنعتی، ارائه شده در هشتمین کنگره سرامیک ایران، تهران.
- [29] Ghanbari, H., Mamoori, R. S., Sabbaghzadeh, , Malekfar, R. (2011), *Laser-Assisted Production of Graphene Nanosheets in Nmp and 1-Propanol from Industrial Graphite*. Paper presented at the 22nd European Conference on Diamond, Diamond-like materials, carbon nanotubes and nitrides, Garmisch-Partenkirchen, Germany.
- [30] قنبری، ه.، صراف ماموری، ر.، صباغ زاده، ج.، و ملکفر، ر. (۱۳۹۲)، بررسی ساختاری محصولات کندوسوز لیزری ورقه گرافیت صنعتی در محیط ۱-پروپانول و سنتز گرافن چندلایه از آن. ارائه شده در نهمین کنگره سرامیک ایران، تهران.
- [31] Andersson, O. E., Prasad, B. L. V., Sato, H., & Enoki, T. (1998), Structure and Electronic Properties of Graphite Nanoparticles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 58(24), 16387-16395.
- [32] Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Mohinddin, T. M. G., Ponomarenko, L. A., Elias, D. C., Yang, R., Barbolina, I. I., Blake, P., Booth, T. J., Jiang, D., Giesbers, J., Hill, E. W., & Geim, A. K. (2007), Electronic Properties of Graphene. *Phys. Status Solidi (B)*, 244(11), 4106-4111.
- [33] Kang, J., Bang, J., Ryu, B., & Chang, K. J. (2008), Effect of Atomic-Scale Defects on the Low-Energy Electronic Structure of Graphene: Perturbation Theory and Local-Density-Functional

- Calculations. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 77(11).
- [34] Caetano, E. W. S., Freire, V. N., Dos Santos, S. G., Albuquerque, E. L., Galvao, D. S., & Sato, F. (2009), Defects in Graphene-Based Twisted Nanoribbons: Structural, Electronic, and Optical Properties. *Langmuir*, 25(8), 4751-4758.