

## افزایش چسبندگی سطحی لایه نازک اکسید گرافن روی بستر سیلیکون آب گریز

ساناز راسی، نیما نادری\*، مرتضی مرادی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانو تکنولوژی و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۹/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۴/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸

**چکیده چکیده** در این تحقیق، لایه‌های اکسید گرافن<sup>۱</sup> باردار توسط روش رایج اصلاح شده هامر<sup>۲</sup>، سنتز گردید. لایه نازک اکسید گرافن به روش لایه نشانی الکتروفوریتیک<sup>۳</sup> توسط سوسپانسیون کلونیدی آبی اکسید گرافن روی زیر لایه سیلیکون<sup>۴</sup> لایه نشانی شد. جهت بهبود میزان چسبندگی لایه‌های اکسید گرافن روی سطح آب گریز سیلیکون، عملیات اصلاح سطح زیر لایه توسط ذرات نقره انجام گرفت. فرآیند احیا اکسید گرافن لایه نشانی شده در دمای ۴۰۰°C تحت جریان آرگون انجام شد. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس عامل دار شدن لایه‌های گرافیت با گروه‌های عاملی اکسیژنی و افزایش موفقیت آمیز فاصله بین صفحه‌های توسط روش هامر اصلاح شده را تایید می‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه لایه نشانی شده روی بستر سیلیکون اصلاح نشده، لایه نشانی غیر یکنواخت و جزئی اکسید گرافن را نشان می‌دهد. بهبود میزان چسبندگی و لایه نشانی یکنواخت لایه نازک اکسید گرافن پس از اصلاح سطح سیلیکون توسط ذرات نقره حاصل شد. طیف سنجی رامان حاصل از این نمونه شکل گیری لایه نازک اکسید گرافن احیا شده را تایید می‌کند.

**کلمات کلیدی:** لایه نازک، لایه نشانی الکتروفوریتیک، اکسید گرافن، اصلاح سطحی، چسبندگی.

## Enhanced Surface Adhesion of Graphene Oxide Thin Film on Hydrophobic Silicon Substrate

Sanaz Rasi, Nima Naderi\*, Morteza Moradi

Material and Energy research Center, Department of Nanotechnology and Advanced Material, Karaj, Iran.

**Abstract** In the present work, charged graphene oxide (GO) layers were synthesized using conventional modified Hummer's method. A thin film of GO was deposited using electrophoretic deposition technique from stable aqueous colloidal suspension of GO layers on hydrophobic surface of crystalline silicon (c-Si) samples. Surface modification with Ag particles was performed in order to improve surface adhesion of graphene oxide layers on hydrophobic silicon surface. Reduction process of deposited GO layer was performed at a temperature of 400 °C under argon gas flow. The x-ray diffraction pattern showed that graphite layers with oxygen functional groups and increased interlayer spacing were successfully obtained using improved Hummer's technique. Scanning electron microscopy micrographs showed that non-uniform GO layers were formed on silicon hydrophobic surface. Enhanced surface adhesion and deposition of a uniform thin film of GO was achieved via surface modification using Ag particles. Raman spectra of deposited films proved the existence of GO layers which were reduced.

**Keywords:** Thin film, Electrophoretic deposition, Graphene oxide, Surface modification, Adhesion.

<sup>1</sup> Graphene Oxide

<sup>2</sup> Modified Hummer's method

<sup>3</sup> Electrophoretic

<sup>4</sup> Silicon

## ۱- مقدمه

نیمه‌هادی سیلیکون صنایع وابسته به الکترونیک و اپتوالکترونیک را به خود اختصاص داده است [۱]. لایه نازک گرافنی به جهت خواص منحصر به فرد مانند رسانش الکتریکی و گرمایی بالا، تحرک پذیری<sup>۱</sup> بالای حامل بار، شفافیت نوری و جذب در ناحیه‌ی مادون قرمز به ماده مورد علاقه جهت کاربرد در ادوات اپتوالکترونیکی شامل آشکارسازهای نوری، حسگری و سلول‌های خورشیدی تبدیل شده است [۳ و ۲].

لایه‌های نازک گرافنی به جهت سنتز از مواد آلی می‌توانند به عنوان اتصالات هادی شفاف به نور و ارزان قیمت در ادوات اپتوالکترونیک به کار گرفته شوند [۴].

بدین جهت لایه‌نشانی مطلوب لایه‌نازک گرافن جهت پیوستن به زیرلایه‌های الکترونیکی هم‌چون سیلیکون و دیگر زیرلایه‌های منقطع از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. به جهت محدودیت ناشی از دمای بالا در فرآیند رشد لایه‌نازک گرافن به روش بخار شیمیایی<sup>۲</sup> امکان رشد لایه‌نازک گرافن روی زیرلایه سیلیکونی میسر نمی‌باشد [۵]. هم‌چنین رشد لایه نازک گرافن به روش بخار شیمیایی روی زیرلایه مناسب و انتقال لایه رشد یافته روی زیرلایه سیلیکونی، فرآیندی مشکل بوده و می‌تواند سبب ایجاد نقص‌های ساختاری حین فرآیند انتقال شود [۶].

لایه‌نشانی الکتروفوریتیک روشی ارزان قیمت و ساده جهت لایه‌نشانی اکسیدگرافن و گرافن می‌باشد [۷].

سطح سیلیکون به جهت آب‌گریز بودن و لایه‌های اکسیدگرافن به جهت آب‌دوست بودن ناشی از حضور گروه‌های عاملی در سطح آن سبب کاهش چسبندگی سطحی لایه‌های گرافن و مانع شکل‌گیری لایه یکنواخت با چسبندگی مطلوب در روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک می‌شود. در این تحقیق جهت بهبود چسبندگی لایه‌نازک اکسیدگرافن به سطح سیلیکون روش اصلاح سطح توسط ذرات نقره مورد بررسی قرار گرفته است. سپس فرآیند احیا لایه اکسیدگرافن توسط روش احیا حرارتی جهت حصول لایه‌نازک گرافن مطالعه شده است.

## ۲- روش تحقیق

اکسیدگرافن از پودر گرافیت طبیعی خالص‌سازی شده توسط روش اصلاح شده هامر سنتز شد [۸]. جهت حذف نمک‌های باقی‌مانده از فرآیند اکسیداسیون، اکسیدگرافن حاصل از سنتز طی مراحل متوالی توسط ۱۰۰۰ ml هیدروکلریک اسید (HCL)، ۱۰۰۰ ml آب یون‌زدایی شده و ۱۰۰ ml اتانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) تحت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ rpm، شستشو داده شد. اکسیدگرافن پس از مراحل شستشو به مدت ۲۴h تحت آن‌خلا در دمای ۵۰ °C خشک شد. سپس محلول اکسیدگرافن با غلظت ۱ mg/ml در محیط پراکنده‌ساز آب یون‌زدایی شده تهیه و به مدت ۲h قرارگیری تحت امواج فراصوت سوسپانسیون پایدار اکسیدگرافن حاصل شد.

ویفر سیلیکون تک‌بلور با جهت‌گیری بلوری (۱۰۰)، ضخامت ۶۸۰ μm و مقاومت ۰/۶ Ω.cm به نمونه‌ها با مساحت ۱ cm<sup>2</sup> برش داده شد. شستشو زیرلایه‌های سیلیکونی توسط روش غوطه‌وری در محلول حاصل از ترکیب شیمیایی سولفوریک اسید (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): هیدروژن پراکساید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) به نسبت حجمی ۳:۱ به مدت ۱۰ min و سپس در محلول حاصل از ترکیب شیمیایی هیدروفلوریک اسید (HF): آب یون‌زدایی شده به نسبت حجمی ۱:۹ به مدت ۱ min انجام شد. جهت اصلاح سطح سیلیکون توسط ذرات نقره (Ag)، سوسپانسیون آبی بسیار رقیقی از ذرات نقره روی سطح نمونه قطره‌چکانی شد. سپس سطح نمونه تحت جریان آرگون با خلوص بالا خشک شد. در لایه‌نشانی به روش الکتروفوریتیک، از الکتروده شبکه‌ای پلاتین به عنوان کاتد و زیرلایه سیلیکونی به عنوان الکتروده آند جهت لایه‌نشانی لایه‌نازک اکسیدگرافن استفاده گردید. در این روش ولتاژ ثابت ۱۵V به مدت ۶۰ min جهت لایه‌نشانی به سلول الکتروشیمیایی اعمال شد. جهت احیا لایه نازک اکسیدگرافن نمونه لایه‌نشانی شده تحت دمای ۴۰۰ °C بازپخت شد.

بررسی‌های فازی اکسیدگرافن سنتز شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس Philips مدل PW3710 مجهز به لوله آند مسی با طول موج ۱/۵۴ Å مورد مطالعه قرار گرفت.

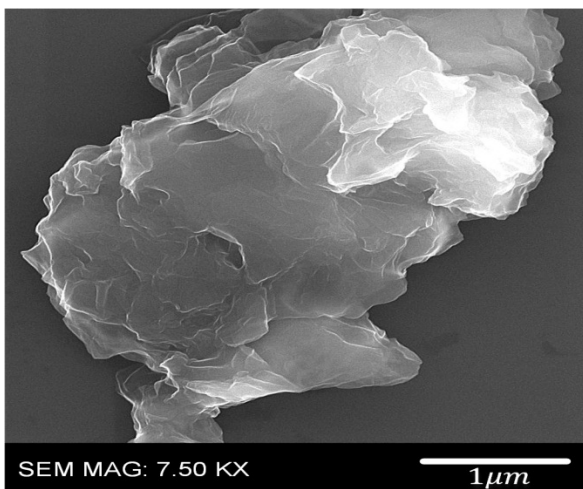
مورفولوژی سطح سیلیکون لایه‌نشانی شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل MIRA3

<sup>1</sup> Mobility  
<sup>2</sup> CVD

حاصل از اکسیدگرافن حاکی از تک‌لایه نبودن صفحات اکسید گرافن سنتز شده می‌باشد. طبق رابطه‌ی دبای-شرر<sup>۲</sup>، پهنای پیک پراش اشعه ایکس در ارتباط با اندازه ناحیه پراش هم دوس بوده و بنابراین نشان‌دهنده میزان پرک‌شدگی<sup>۳</sup> صفحات گرافیت و ارتفاع انباشت بلوری اکسیدگرافن می‌باشد [۱۱]. پهنای پیک پراش حاصل از اکسیدگرافن طبق رابطه دبای شerrer، ارتفاع انباشت بلورینگی برابر ۱۱٫۲nm را نشان می‌دهد که با توجه به فاصله بین صفحه‌ای محاسبه شده برابر ۰٫۸۲nm، تعداد صفحات اکسیدگرافن سنتز شده در هر بلورک در حدود ۱۴ لایه تخمین زده شد.

### ۲-۳ داده‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)

شکل (۲-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی حاصل از انباشته شدن لایه‌های گرافن سنتز شده به روش اصلاح شده هامر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این روش سنتز، لایه‌های گرافنی با ابعاد میکرومتری و ساختار ورقه‌ای حاصل شده است. لایه‌نشانی غیریکنواخت و پراکنده حاصل از صفحات اکسیدگرافن روی زیرلایه سیلیکون اصلاح نشده در شکل (۲-ب) مشاهده می‌شود. سطح سیلیکون اصلاح نشده به جهت آب‌گریز بودن مانع از چسبندگی و لایه‌نشانی صفحات اکسیدگرافن آب‌دوست پراکنده در محیط آبی و تشکیل لایه‌نازک آن روی سطح سیلیکون توسط روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک شده است.



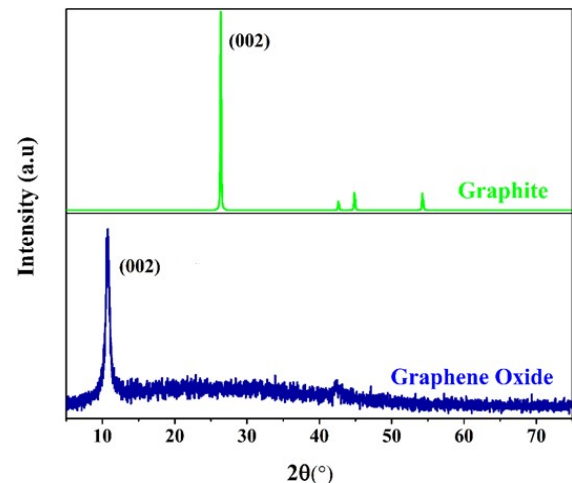
شکل ۲. الف- تصویر FE-SEM اکسیدگرافن سنتز شده توسط روش اصلاح شده هامر.

مشخصه‌یابی شد. مشخصه‌یابی ساختار پیوندی لایه‌نازک گرافن توسط طیف‌سنجی رامان Teksan مدل Tarkram مجهز به لیزر ۵۳۲nm و توان ۳۰mW انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳ داده‌های پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس حاصل از اکسید گرافن سنتز شده به روش اصلاح شده هامر در مقایسه با الگوی پراش گرافیت طبیعی براساس شماره کارت مرجع ۰۶۴۰-۰۰۱-۰۰ را نشان می‌دهد. پیک پراش حاصل از اکسید گرافن بیانگر جابجایی پیک بازتاب صفحات (۰۰۲) گرافیت از  $2\theta = 26.34^\circ$  به  $2\theta = 10.72^\circ$  در اکسیدگرافن می‌باشد که طبق رابطه پراش براگ<sup>۱</sup> متناظر با افزایش فاصله بین صفحه‌ای از ۰٫۳۳nm به ۰٫۸۲nm می‌باشد. افزایش فاصله بین صفحه‌ای در اکسیدگرافن بیانگر عامل‌دار شدن صفحات گرافیت توسط پیوندهای کووالانسی C-O شکل گرفته ناشی از قرارگیری گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن پس از اکسید شدن گرافیت و همچنین قرارگیری مولکول‌های آب بین صفحات کربنی می‌باشد [۹].



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) گرافیت و اکسیدگرافن سنتز شده به روش اصلاح شده هامر.

در الگوی پراش اشعه ایکس گرافن تک‌لایه هیچ پیک پراشی مشاهده نمی‌شود [۱۰]. حضور پیک در الگوی XRD

<sup>2</sup> Debye Sherrer

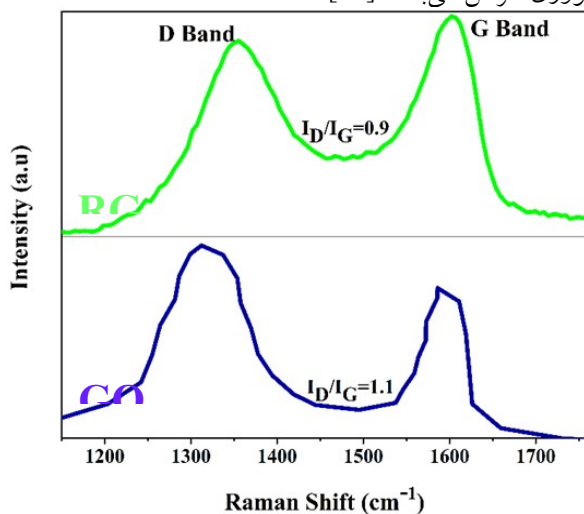
<sup>3</sup> Exfoliation

<sup>1</sup> Bragg's Law

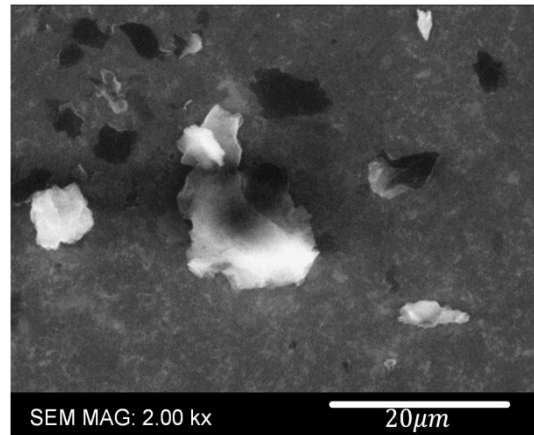
تصویر FE-SEM نمونه لایه‌نشانی شده روی سطح زیرلایه سیلیکون اصلاح شده توسط ذرات نقره در شکل (۳-۳) (الف) نشان داده شده است. ذرات نقره روی زیرلایه سیلیکون با ایجاد ناهمواری‌های نقطه‌ای به صورت پراکنده سبب چسبندگی نانورق‌های گرافن رسیده به سطح آند سیلیکون آب‌گریز و تشکیل لایه‌نازک و یکنواخت در حین فرآیند لایه‌نشانی به روش الکتروفورسیس شده است. شکل (۳-۳) (ب) و (۳-۳) (ج) الگوهای آنالیز شیمیایی این نمونه را نشان می‌دهد که بیانگر سطح سیلیکون آرایش شده با ذرات نقره و لایه‌نشانی با لایه‌نازک اکسید گرافن می‌باشد.

### ۳-۳ داده‌های طیف‌سنجی رامان (Raman)

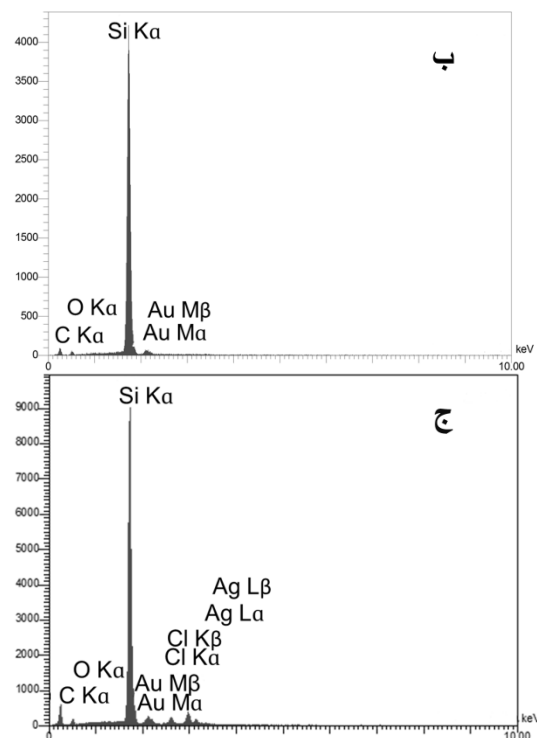
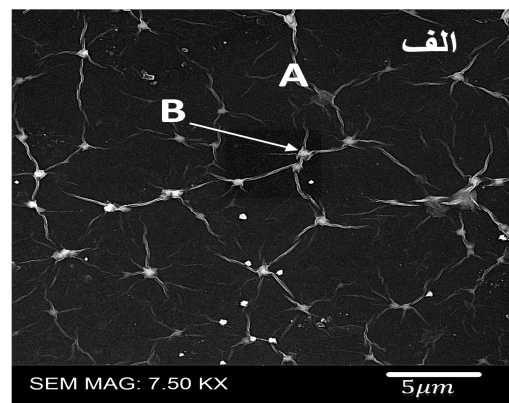
شکل (۴) طیف‌سنجی رامان انجام شده جهت مشخصه‌یابی ساختار پیوندی و تعیین میزان حذف گروه‌های عاملی اکسیژنی اکسیدگرافن لایه‌نشانی شده را قبل و پس از احیا حرارتی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. دو پیک مشاهده شده در اعداد موج  $1355\text{cm}^{-1}$  و  $1602\text{cm}^{-1}$  دو مشخصه اصلی رامان ساختارهای کربنی هیبریدی  $sp^2$  و  $sp^3$  می‌باشند و به ترتیب به باند D و G اکسیدگرافن نسبت داده می‌شوند. طیف رامان گرافیت و گرافن بدون نقص شامل یک پیک در G است و پیک D برای آن مشاهده نمی‌شود. طیف رامان اکسید گرافن علاوه بر پیک G شامل یک پیک D با شدت مشابه پیک G نانورق گرافن می‌باشد [۱۰].



شکل ۴. طیف رامان (Raman) حاصل از لایه‌نازک اکسیدگرافن و اکسید گرافن احیا شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۲. ب- تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) اکسیدگرافن لایه‌نشانی شده روی زیرلایه سیلیکون آب‌گریز.



شکل ۳. تصویر FE-SEM نمونه اکسیدگرافن لایه‌نشانی شده روی زیرلایه سیلیکون اصلاح شده توسط ذرات نقره (۳-الف)، الگوهای آنالیز EDAX مربوط به نقاط A (۳-ب) و B (۳-ج).

- Zhu, Y., Sun, Z., Yan, Z., Jin, Z., and Tour, J.M., Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes, *ACS Nano*, 5(8) (2011) 6472-6479.
- Kim, J., Joo, S.S., Lee, K.W., Kim, J.H., Shin, D., Kim, S., Choi, S.-H., Near-ultraviolet-sensitive graphene/porous silicon photodetectors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (23) (2014) 20880-20886.
- Regan, W., Alem, N., Alemán, B., Geng, B., Girit, C., Maserati, L., Wang, F., Crommie, M., and Zettl, A., A direct transfer of layer-area graphene, *Applied Physics Letters*, 96 (11) (2010) 113101-113103.
- An, S.J., Zhu, Y., Lee, S.H., Stoller, M.D., Emilsson, T., Park, S., Velamakanni, A., An, J., and Ruoff, R.S., Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (8) (2010) 1259-1263.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., and Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4 (8) (2010) 4806-4814.
- Teradal, N.L., Narayan, P.S., Satpati, A.K., and Seetharamappa, J., Fabrication of electrochemical sensor based on green reduction of graphene oxide for an antimigraine drug, rizatriptan benzoate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196 (2014) 596-603.
- Spyrou, K., Rudolf, P., An introduction to graphene, *Functionalization of graphene*, (2014) 1-20.
- Zhang, H.-B., Zheng, W.-G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.-W., Lu, Z.-H., Ji, G.-Y., Yu, Z.-Z., Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer*, 51 (5) (2010) 1191-1196.
- Childres, I., Jauregui, L.A., Park, W., Cao, H., Chen, Y.P., Raman spectroscopy of graphene and related materials, *New Developments in Photon and Materials Research*, 415 (2013).

حضور پیک D در اکسیدگرافن به جهت حضور اتم‌های کربن  $sp^3$  در سطح گرافن می‌باشد که از شکل‌گیری گروه‌های اکسیژنی در اکسیدگرافن ناشی می‌شود. ارتفاع پیک D به‌طور مستقیم وابسته به عیوب ناشی از پیوندهای  $sp^3$  سازمان یافته در ساختارهای شش ضلعی  $sp^2$  می‌باشد. بنابراین ارتفاع پیک D، یک نشانه برای مشخصه آروماتیک و کیفیت نانورق گرافن می‌باشد. اکسیدگرافن احیا شده به جهت رسیدن به ساختار منظم‌تر شش ضلعی  $sp^2$ ، دارای پیک D با شدت کمتری نسبت به اکسیدگرافن می‌باشد [۱۲]. نسبت شدت پیک D به G در طیف رامان در اکسیدگرافن برابر ۱/۱ و در اکسیدگرافن احیا شده ۰/۹ می‌باشد که بیانگر افزایش اندازه خوشه‌های هیبریدی  $sp^2$  به جهت حذف گروه‌های عاملی اکسیژنی پس از احیا در دمای  $400^\circ\text{C}$  می‌باشد.

#### ۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش اکسیدگرافن با رویکرد پرک شیمیایی به روش اصلاح شده هامر سنتز گردید. جهت بهبود لایه‌نشانی و افزایش میزان چسبندگی سطحی لایه‌نازک اکسیدگرافن در لایه‌نشانی به روش الکتروفوریتیک از عملیات اصلاح سطحی زیرلایه سیلیکونی توسط ذرات نقره استفاده شد. اصلاح سطحی زیرلایه توسط ذرات نقره سبب بهبود چسبندگی و لایه‌نشانی یکنواخت صفحات اکسیدگرافن روی سطح سیلیکون آب‌گریز شد. طیف‌سنجی رامان حاصل از لایه نازک اکسیدگرافن لایه نشانی شده به این روش پس از عملیات حرارتی در دمای  $400^\circ\text{C}$ ، حصول لایه نازک اکسیدگرافن احیا شده را نشان داد. نتایج حاصل نشان می‌دهد ناهمواری‌های سطحی نقطه‌ای نقش مهمی در افزایش میزان انرژی چسبندگی لایه‌نازک گرافن و زیرلایه سیلیکون ایفا می‌کند.

#### مراجع

- Soref, R., Applications of silicon-based optoelectronics, *MRS Bulletin*, 23 (1998) 20-24.
- Chen, L., He, H., Yu, H., Cao, Y., Yang, D., Fabrication and photovoltaic conversion enhancement of graphene/n-Si Schottky barrier solar cells by electrophoretic deposition, *Electrochimica Acta*, 130 (2014) 279-285.
- Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R., and Hebard, A.F., High efficiency graphene solar cells by chemical doping, *Nano letters*, 12 (2012) 2745-2750. [www.SID.ir](http://www.SID.ir)