بسم الله الرحمن الرحیم

به نام خدا

کاربرد نانوترکیبات فلزی/اکسید گرافن بعنوان مواد فوتوکارنت

مولف :

دکتر عزیز قربان شیروی زاده

عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول

انتشارات ارسطو
(چاپ و نشر ایران)
۱۴۰۱

نام کتاب : کاربرد نانوترکیبات فلزی/اکسید گرافن بعنوان مواد فوتوکارنت
مولف : عزیز قربان شیروی زاده
ناشر : ارسطو (سامانه اطلاع رسانی چاپ و نشر ایران)
صفحه‌آرایی، تنظیم و طرح جلد : پروانه مهاجر
تیراژ : ۱۰۰۰ جلد
نوبت چاپ : اول – ۱۴۰۱
چاپ : مدیران
قیمت : ۴۰۰۰۰ تومان
فروش نسخه الکترونیکی – کتاب‌رسان :
https://chaponashr.ir/ketabresan
شابک : ۹-۹۱۴-۴۳۲-۶۰۰-۹۷۸
تلفن مرکز پخش : ۰۹۱۲۰۲۳۹۲۵۵
www. chaponashr. ir

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: بررسی رفتار و خواص گرافن

گرافن:تک لایهٔ دو بعدی گرافیت..... ۱۰
ساختار دوبعدی کربن..... ۱۳
گرافن: شکل دو بعدی کربن..... ۱۴
کشف گرافین..... ۱۵
پایداری در دو بعد..... ۱۷
ساختار الکترونی گرافین..... ۲۰
الکترون‌های کایرال دیراک..... ۲۳
اثر کوآنتومی غیرعادی هال..... ۲۶
قضیه اندیسها..... ۳۰
ملاحظات شبه کلاسیک..... ۳۱
QHEغیر عادی در گرافین دولایه..... ۳۱
تونل‌زنی ذرات کایرال..... ۳۲
تونل زنی کوآنتومی..... ۳۲
پارادوکس کلین..... ۳۳
تونل‌زنی در گرافین دو لایه..... ۳۵

نبود جایگزیدگی..... ۳۵
ادوات گرافینی..... ۳۶
نتیجه‌گیری..... ۳۹
مراجع..... ۴۰

فصل دوم: عاملدار شدن گرافن با نانو ذرات

مقدمه..... ۴۶
رسوب نانو ذرات فلزی گرانبها..... ۴۷
نانوذرات طلا/ گرافن..... ۴۸
نانو ذرات پلاتین Pt روی گرافن..... ۵۲
نهشت نانو ذرات اکسید فلزی روی گرافن..... ۵۷
اکسید قلع RGO/SnO_2..... ۵۸
اکسید منگنزRGO/ Mn_3O_4..... ۶۰
اکسید تیتانیوم RGO/TiO_2..... ۶۳
اکسید روی/ گرافن RGO/ZnO..... ۷۲
پیرایش مغناطیسی گرافن با نانو ذرات Fe_3O_4..... ۷۵
مراجع..... ۸۰

فصل سوم: نمونه فعالیت آزمایشگاهی

اثرات غلظت اکسید گرافن روی خواص اپتیکی نـانو کامپوزیـت ZnO/RGO و کاربرد آنها در تولید جریان نوری[ref 29]..... ۸۶
مقدمه..... ۸۷
ساخت، آزمایش و اندازه گیری..... ۸۹

نتایج و بحث..... ۹۲
نتیجه و بحث در ZnO/RGO ۱۰۴
مراجع..... ۱۰۵

فصل اول:
بررسی رفتار و خواص گرافن

گرافن:تک لایهٔ دو بعدی گرافیت

نزدیک به هفتادسال پیش دو فیزیک‌دان‌معروف به نام‌های لاندائو و پایرلز[1] استدلال کردند که شبکه اکیداً دو بعدی‌به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است ونمی‌تواند وجود داشته باشد .نظریه آنها به‌این نکته اشاره داشت که سهم افت وخیزهای گرمایی در بلور با ابعاد کم،هم‌مرتبه و قابل مقایسه با فاصله اتمی‌ذرات در نقاط شبکه‌ای است . این بحث سپس توسط مرمن [2] توسعه داده شد وتوسط مشاهدات تجربی دیگران تأیید گردید .در حقیقت، دمای ذوب یک فیلم‌نازک با کاهش ضخامت آن، شدیداً کاهش می‌یابد و بنابراین فیلم نازک در حدود ۱۲ لایه ناپایدار می‌شود .تا این که در سال۲۰۰۴ میلادی گرافین دو بعدی پایدار درآزمایشگاه گروهGeim[3] ساخته شد.چنین لایه دو بعدی نه تنها پیوسته است بلکه یک بلور با کیفیت بالا است، به‌طوری که حامل‌های بار می‌توانند بدون پراکندگی مسافت حدود هزار فاصله بین‌اتمی را بپیمایند .به عبارتی تحریک پذیری حامل‌ها بالاست .چنین ساختاربلوری دو بعدی با حذف ملایم بعد سوم به‌دست آمده است و شدیداً پایدار است .

از خصوصیات مهم این دستگاه اثرکوانتومی هال و مشاهده این اثردردمای اتاق است [4]. در گرافین فضای بین ترازهای انرژی متناسب باB/E استکهB میدان مغناطیسی عمود بر سطح گرافین است وE انرژی شبه ذرات دیراک است .در حد انرژی کم، فضای بین ترازهای انرژی بسیار بزرگ شده ومشاهدهٔ اثر کوانتومی هال در دمای اتاق راامکان پذیر می‌کند. یکی دیگر از ویژگی‌های منحصر به فرد در گرافین، طبیعت خاص حامل‌های بار است. در فیزیک ماده چگال، عموماً معادله شرودینگر در توصیف خواص الکترونی مواد موفق است . گرافین یک استثنا است.حامل‌های بار آن از معادلات ذرات نسبیتی بدون جرم تبعیت می‌کنند .هرچند که هیچ مشخصه نسبیتی برای الکترون و حرکت آن در حوالی اتم کربن‌وجود ندارد . برهم‌کنش آنها در حضورشبکه لانه زنبوری گرافین، شبه ذرات جدیدی را که در حد انرژی‌های کم بادقت خوبی از معادله دیراک (۱+۲) بعدی با سرعت متوسط حدود$۱۰^{۶}$m/s ارائه می‌دهد .چنین شبه ذراتی رافرمیون‌های دیراک بدون جرم می‌نامیم‌که الکترون‌هایی هستند که جرم سکون‌خود را از دست داده اند.در گرافین حالت‌های الکترونی نزدیک‌انرژی صفر ترکیب دو زیر شبکه و سهم نسبی آنها در شبه ذرات است که توابع‌موج الکترونی را به صورت شبه کایرال به‌وجود می‌آورند . نکته مهم دیگر این‌که، پدیده‌های‌خاص در کوانتوم الکترودینامیک معمولاً با عکس سرعت نورمتناسب هستند در حالی که در گرافین $\frac{1}{\upsilon} \approx \frac{300}{c}$ برابر خواهند بود. درحقیقت این بدان معناست که اثرات وابسته به شبه اسپینی نسبت به خواص واقعی اسپینی قابل توجه‌تر هستند.

گرافین آلاییده رفتار بس ذره ای الکترونی‌جدیدی را به نمایش می‌گذارد که با رفتاریک دستگاه گازالکترونی دو بعدی‌متعارف وخواص الکترودینامیک کوانتومی‌متفاوت است [5,6]. در گاز الکترونی‌متعارف، قدرت برهم‌کنش با کاهش‌چگالی بیشتر می‌شود .در حد چگالی کم‌عدد باز بهنجارش Z کوچک است، سرعت‌مؤثر الکترون‌ها کاهش می‌یابد،تراکم‌پذیری باری از مقدار مثبت به مقدارمنفی می‌رود و پذیرفتاری اسپینی شدیداً افزایش می‌یابد . این اثرات مشاهده شده در گاز الکترونی دو بعدی متعارف، از نقطه نظر نظری با در نظر گرفتن مناسب اثرات‌کوانتومی به دست آمده است [7,8] که‌در تطابق خوبی با نتایج تجربی است.

با محاسبه خود ـ انرژی برای شبه ذرات‌شبه کایرال گرافین ,نتایج زیر به دست‌می‌آید:

۱ـ قدرت برهم‌کنش با کاهش چگالی به‌آهستگی افزایش می‌یابد.

۲ـ سرعت شبه ذرات با کاهش چگالی‌بیشتر می‌شود، در نتیجه در چنین‌سیستمی شبکه ویگنر رخ نخواهدداد.

۳ـ تراکم پذیری باری و اسپینی به دلیل‌برهم‌کنش کاهش می‌یابند.

۴ـ انرژی تبادلی افزایش می‌یابد درصورتی که انرژی هم‌بستگی کاهش‌می‌یابد.

چنین خاصیتی از برهم کنش غیر عادی الکترون‌ـالکترون در مایع فرمی دو بعدی نتیجه می‌شود .ازدیگر خواص مهم گرافین زبری سطح گرافین است که‌می‌توان نشان داد چنین زبری معادل به‌وجود آمدن یک میدان پیمانه‌ای

القایی‌برای الکترون هاست .با شبیه سازی دینامیک مولکولی سطح گرافین دردماهای مختلف نشان داده شده است که‌چنین میدان پیمانه‌ای تصادفی دارای همبستگی‌های کوتاه‌برد است .بامحاسبات مبتنی بر نظریه میدان همچنین نشان داده شده است که میدان‌تصادفی فوق نمی‌تواند گذار گسترده‌ـجایگزیده برای الکترون‌های گرافین غیرآلاییده به وجود آورد.[9]

ساختار دوبعدی کربن

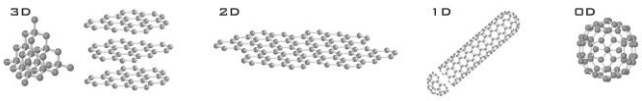
کربن یکی از پرهیاهوترین عنصر درجدول تناوبی است .کربن ساختارهای هندسی مختلفی را به خود می گیرد، که برخی از آنها مانند الماس و گرافیت از زمان‌های قدیم شناخته شده‌اند، و بعضی‌دیگر مانند فولرین و نانو لوله‌ها از۲۰-۱۰سال پیش کشف شده اند .جالب است که‌شکل دو بعدی آن(گرافین)به تازگی به دست آمده است و به‌سرعت توجه‌زیادی را به خود جلب کرده است .درگرافین الکترون‌ها از رابطهٔ پاشندگی‌خطی تبعیت می‌کنند و ش بیه ذرات نسبیتی بدون جرم رفتار می‌کنند .این امربه مشاهدهٔ خواص الکترونی بسیار عجیب از اثر کوانتومی هال غیرعادی تا نبودجایگزیدگیِ الکترونها ـ در این اولین‌مادهٔ دو بعدی منجر می‌شود .گرافین‌همچنین پلی بین فیزیک مادهٔ چگال والکترودینامیک کوانتومی برقرار می‌کند وچشم‌انداز جدیدی از الکترونیک بر پایهٔکربن به روی ما می‌گشاید. کربن نقش یگانه‌ای در طبیع ت بازی‌می‌کند .شکل گیری کربن در ستاره‌ها نتیجهٔ یکی شدن سه ذرهٔ آلفا،

پدیـدهایاست که باعـث بـه وجـود آمـدن تمـــام عناصـــر نـــسبتـــاً ســـنگین در عـــالم می‌شـود [1].توانایی اتـ مهای کـربن درتشکیل شبکه‌های پیچیـــده[2]حداقل درشـــکل‌هـــای شـــناخته شـــده اش)،اســـاس‌شیمی آلی و مبنایی برای وجود حیات درعالم است .حتـی کـربن بـه صـورت یـک‌عنصر رفتارهای غیرمعمـول و پیچیـده ای در تشکیل ساختار های گونـاگون از خـودنشان می‌دهد .مانند الماس و گرافیت کـه‌از زمان‌های قدیم شناخته شده هـستند وفولرین[3-5] و نانولولـــه‌هـــای کربنـی کـه‌اخیـــراً کـــشف شـــده انـــد[6]، همگـــی ازموضـ وعات مورد توجه فیزیکدان‌ها وشیمیدان ها هستند .با اینکـه سـه نـوع ازآلوتروپ‌های کربن در سه بعـد(المـاس وگرافیت)، یک بعدی(نانو لوله ها)و صـفربعدی(فولرین)شناخته شده بودند، مشاهدات تجربی برای شـکل گمـشدۀ دوبعدی آن تا این اواخرً به نتیجـه نرسـیده‌بود.

گرافن: شکل دو بعدی کربن

شـکل دو بعـ دی کربن، گرافن نامیده‌می‌شود و ممکن اسـت بهتـرین آلـوتروپ قابل مطالعۀ کربن از لحاظ نظـری باشـد!گـرافین، صـفحه‌ای مـسطح از شـش گـــوش هایی بـا اتـم‌هـای کـربن اسـت. (شکل۱) یعنی همان جایی که محاسبات روی گـرافـیت ، نـانـولـولـــه های کربنی وفولرین ها از اینجا آغـاز مـی شـود .خیلـی‌اوقات افراد زیادی کوشش می کردنـد کـه بلور اتمی دو بعدی را بسازند و معمـــولاً در آخر کار، بلورهای مقیاس نانومتری بـه‌دست می‌آمد [7]، و کارهایـشان بـی نتیجـه‌می ماند .این مشکلات چندان هم تعجـب‌برانگیز نبودند، چون نظریه،

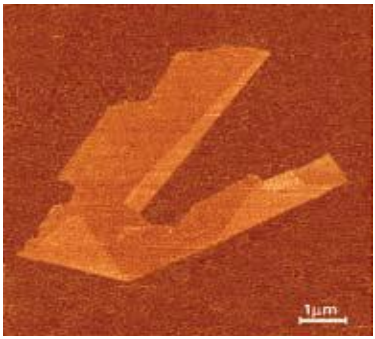
امکان وجود بلورهای واقعا دو بعدی را صریحاً رد می‌کند [8-12] . بر خلاف وجود سیستم‌های متعدد شبه دو بعدی .به‌علاوه در مراحل ساخت گرافین سطوح‌خیلی بزرگ به آلوتروپ‌های دیگر تبدیل‌می‌شوند.



شکل۱ : ساختاربلوری از گونه‌های مختلف کربن (چپ به راست) الماس وگرافیت (سه بعدی3D) ,(گرافین دوبعدی2D) , (نانولوله‌های یک‌بعدی1D) ,(توپ صفربعدی0D)

کشف گرافین

در سال ۲۰۰۴، یک گروه فیزیکدان ازدانشگاه منچستر انگلستان، که توسط‌آندره گایم و کوستیا نووسلوو سرپرستی‌می‌شدند به کمک شیوهای کاملاً متفاوت و طبیعی گرافین را ساختند وتحولی در بررسی‌های مربوط به کربن‌به‌وجود آوردند .آنها از گرافیت سه بعدی شروع کردند و ورقه‌ای تک لایه (یک‌لایهٔ اتمی)را با روشی که شکاف‌میکرومکانیکی نامیده می‌شود، استخراج کردند.[13-14](شکل۲)



شکل۲ : تصویر میکروسکوپی نیروی اتمی(AFM)از یک بلور گرافین بر روی یک زیرلایهٔ سیلیکن اکسید شده .تا شدگی‌های پوسته قابل مشاهده است .ضخامت اندازه‌گیری شده برای گرافین به فاصلهٔ بین‌لایه‌ای در گرافیت مربوط می‌شود . میلهٔ‌مقیاس=۱میکرومتر.

گرافیت، ماده ای لایه لایه از تک‌لایه‌های‌گرافین است که روی هم با نیروی ضعیفی قرار گرفته‌اند، همین اتصال‌ضعیف را گروه منچستر دست‌مایه کارخود قرار دادند . با استفاده از این روش‌بالا به پایین و شروع از بلورهای سه‌بعدی‌بزرگ، محققان از دیگر روش‌های دیگری‌که بلورهای کوچک می ساختند، چشم‌پوشی کردند . علاوه بر این، این گروهروش مشابهی برای ساختن بلورهای دوبعدی دیگر مانند بورن- نیترید، برخیdichalcogenides و ابررساناهای دمای‌بالا Bi-Sr-Ca-Cu-O، استفاده کردند [13]. این یافته‌ها پیام مهمی دارند«:بلورهای دو بعدی وجود دارند و تحت‌شرایط ویژهای پایدارند.»شگفت‌آور است که این رویکرد نه چندان پیچیده به آسانی قادر به تولید بلورهای‌گرافینی بزرگ(بیشتر از صدمیکرومتر) والبته با کیفیت بالای بلور گرافیتی

است وبلافاصله هدف فعالیت‌های تجربی بسیار زیادی قرار گرفت[15,16]. به علاوه کیفیت نمونه های تولید شده به‌قدری بالا بود که در آن‌ها ترابردبالستیکی [14]و اثر کوآنتومی‌هال(QHE) به سادگی قابل مشاهده بود[15,16]. چنین خصوصیاتی این ماده را به عنوان‌نامزدی برای کاربرد در کارهای آتی درالکترونیک مطرح می کند مثل ساخت‌ترانزیستورهای بالستیک(FETS) بدون اتلاف [14]. هرچند که تحقیقات بسیاری‌برای تولید این مواد به منظور کاربرد صنعتی مورد نیاز است .از جمله روشهای‌پیشنهادی برای نامزدهای آتی الکترونیک ،می‌توان به ترکیبات‌گرافیت[17-21] با بخارات سیلیسیم ناشی‌اززیرصفحه سیلیکون اشاره کرد .این کاردر موسسه صنعتی جورجیا در تیم والت دی هیر[1] [22] انجام‌گرفته است.

پایداری در دو بعد

درحقیقت، این‌که بلور اتمی دو بعدی وجود دارد و تحت شرایط خاصی می‌تواندپایدار باشد [13]به خودی خود شگفت‌انگیز است.

به موجب قضیهٔ مرمین-ویگنر[12] ، نظم‌بلند برد در سیستم دو بعدی نباید وجودداشته باشد .پس جابجایی‌ساختاری درسیستم بلوری دو بعدی در هر دمای‌محدودی ظاهر خواهد شد .توصیف‌استاندارد [23]از نوسانات اتمی، بیان‌می کند که دامنهٔ نوسانات اتمیu حول‌جایگاه تعادلشان، خیلی کوچک‌تر ازفواصل بین اتمی،d است .در غیراین صورت بلور بر طبق معیار

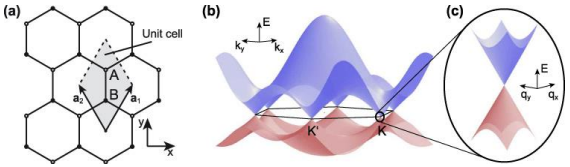
1 Walt de Heer

تجربی‌لینـدمن ذوب مـی‌شـود(در نقطـه ذوبu=0.1d). به عـنوان یک نتیجـه از ایـن‌دامـنـهٔ کوچـک نوسـانات، تـصویر گـازایده آل فونون‌ها بـه خـوبی ترمودینامیـک‌جامدات را توصـیف مـی کنـد .فونـون‌هـاکوآنتوم‌های امواج جابجایی اتمی هـستند(تقریب هارمونیک) .در سیستم هـای سـه بعدی، این ایده به نوعی خودسازگار است.این‌گونه کـه نوسـانات اتـمی محاسـبه ش ده در تقریب هارمونیک، ح داقل دردماهای به قدر کافی پایین، کوچک است.ولـی در مـسأله بلـور دو بعـدی تعـدادفونون های با طول موج بلند در دمـاهای پایـیـن واگـرا مـی‌شـود و بنـابراین‌دامنـه های فواصـل بـین اتمـی محاسـبه شـده در تقریـب هارمونیـک واگـرامی‌شوند.[8-10]

بـا توجـه بـه دلایـل مـشابهی پوسـتهٔ انعطاف‌پـذیر واقـع در فـضای سـه بعـدی مچاله می‌ش ود، این به دلیل اف ت وخیزهای خطرناک خمشی بـا طـول مـوج‌بلند است[۲۴]. ۲۰ سال پیش، نظریه‌پردازان نشان دادنـدکه این‌افت و خیزهای خطرناک می‌توانند با یک انـدرکنش غیـر هـارمونیکی(غیـرخطی)بـین انرژی خمـیدگی و کشـشی‌از بین بروند [24-26].در نتیجه پوسـته‌هـای‌بل ورین دو بع دی می‌توانـنـد وجـوداشتـه باشـند، اما بـا یک سطح موج دار.این به خودی‌خود باعث نوسانات یا زبـری‌سطح دو بعدی می شود که به‌طور نـوعی با اندازه سطح رابطه L^{ξ}دارد، که ξ=0.6 می باشد .ایـن امـواج درگـرافین مـشاهده شده انـد و در خـواص الکترونیکـی نقـش‌مهمی بازی می‌کنند [27].ایـن بررسـی‌هـاتازه شروع شده و هنوز جنبه های مختلف‌فونون های دوبعدی کم درک شده اسـت. کارهـای کمـی روی رامـان‌اسپکتروسـکوپی سـطح گـرافین وجـود دارد [28,29].

نکته مهم دیگر نقش نواقص هندسی درپایداری ترمودینامیکی بلور دو بعدی است .تعداد متمرکز و محدود ناجابجاییها[1] وناهم خطی ها[2] نظم بلندبرد از نوع انتقالی[3] ویاجهت دار[4] را نقض خواهندکرد. یک تحلیل دقیق[24] نشان میدهدکه نا جابجایی ها در یک غشای نرم انرژیهای محدودی (در مرتبه انرژیهمدوسیE_{coh}) دارد که ناشی از پوشیدهشدن تغییر شکل های خمشی است، درحالی که انرژی ناهم خطی بهطورلگاریتمی با اندازۀ سیستم واگرا می شود.این به این معنی است که به طور قطع میتوان گفت نظم بلند برد جابجایی و نهنظم جهتی در هر دمای محدودی شکسته میشود.اما چگالی این ناجابجایی ها در حالتتعادل در مقایسه با انرژی گرمایK_BT بهطور نمایی کوچکتر از انرژیهمدوسیE_{coh} است ، بنابراین بهطور عملیوقتی که یک برهمکنش پیوندی قوی دربلورهای دو بعدی مثل گرافین وجودداشته باشد، این محدودیت چندانمشکلساز نیست.

1 Dislocation
2 (Dislination)
3 Translational
4 Orientational



شـــکل۳ : ســـاختار نـــواری در گـــرافین . نـــوار رسانش در نقاط'KوK با نوار ظرفیـت تلاقـی دارد.

ساختار الکترونی گرافین

ساختار الکترونی گرافین از تقریـب سـاده‌نزدیکترین همسایه ها در روش تنگ بست پیروی می کند [30].گرافین در یاختهٔ واحدخود دو اتم دارد کـه منجـر بـه دو نقطـه مخروطی برای هر منطقه بریلوئن می‌شودهمان‌جایی که تقاطع نوار انرژی در K,K' به وجود مـی آیـد .در نزدیکـی ایـن نقـاط انرژی الکترون به طور خطی به بردار موج وابـسته اسـت .بـه واقـع ایـن رفتـار ازتقارن هـای مـسأله ناشـی مـی شـود [31] و بنابراین این رفتار نسبت بـه فراینـد هـای‌پرشهای بلند برد غالب‌تر است. (شکل۳) چیزی که خیلی تحقیـق روی گـرافین راجذاب می‌کنـد ایـن اسـت کـه طیـف آن خیلـی شـبیه بـه طیـف دیـراک بـرای‌فرمیون‌های بدون جرم است[32,23].