بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

خواص اپتیکی اکسید گرافن تولید شده به روش کندوسوز لیزری در محیط اتانول و استون

الهام قویدل، داود درانیان

آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

چکیده – در این پژوهش، اثر محیط اتانول و استون بر روی خصوصیات اپتیکی اکسید گرافن تولید شده به روش کندوسوز لیزری به صورت تجربی بررسی شده است. هارمونیک دوم لیزر پالسی نئودیم – یاگ (Nd:YAG) در طول موج ۵۳۲ نانومتر برای کندوسوز هدف گرافیت در محیط اتانول و استون به کار برده شد. هدف از این تحقیق بررسی پتانسیل محیط اتانول و استون برای تولید گرافن بود. نمونه‌های تولید شده توسط طیف جذبی در ناحیه UV-Vis-NIR، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف‌سنجی رامان و طیف فوتولومینسانس مطالعه شدند. نتایج نشان می‌دهد نانوساختارهای تولید شده به دو دسته تقسیم می‌شوند: نانوذرات کربنی و نانوصفحات گرافن که بخش اعظم آن اکسید شده است. نانوذرات کربنی شکل گرفته در استون بزرگتر از نانوذرات ایجاد شده در اتانول هستند و همچنین پیوندهای sp^2 بیشتری در محیط الکل شکل گرفته‌اند.

کلید واژه- اکسید گرافن، کندوسوز لیزر، محیط مایع، گاف انرژی

The optical properties of Graphene oxide produced by laser ablation in ethanol and acetone liquid medium

Elham Ghavidel, Davoud Dorranian

Laser Lab., Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran

Abstract- In this work, the effect of ethanol and acetone liquid medium on the optical characteristic of graphene oxide produced by laser ablation process was investigated experimentally. The second harmonic beam of a Q-switched Nd:YAG laser of 532 nm wavelength was employed to irradiate the graphite target in ethanol and acetone. The aim of this experimental study was to investigate the liquid medium potential to produce graphene. Produced samples were studied using their UV-Vis-NIR absorption spectrum, TEM images, Raman scattering spectrum and Photoluminescence spectrum. Results confirm that the generated nanostructures are classified into two categories: carbon nanoparticles and graphene nanosheets, although a large part of them have been oxidized. Produced carbon nanoparticles in acetone are larger than nanoparticles in ethanol. Also, the formation of sp^2 bonds in the ethanol medium is greater than the acetone medium.

Keywords: Graphene oxide, Laser ablation, Liquid medium, Band gap

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است .

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]

۱- مقدمه

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتمهای کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می‌باشد که در آن اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم دیگر کربن پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آنها با یکدیگر مساوی و ۱۲۰ درجه است. در یک صفحه گرافن هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروههای عاملی و همچنین اتم‌های اکسیژن یا هیدروژن است [۱]. روشهای متنوعی شامل روشهای فیزیکی و شیمیایی برای ساخت نانوساختارهای کربنی استفاده می‌شود. از میان آنها، روش کندوسوز لیزری توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. روش کندوسوز لیزری در محیط مایع مزایای بسیاری دارد که علاوه بر ارزان بودن این روش، در نهایت محصول با خلوص بالا و بدون مواد جانبی در دسترس است. مشخصات نانوساختارهایی تولید شده به روش کندوسوز لیزری، به شرایط تابش لیزر مانند قدرت، زمان پالس، طول موج و محیط مایع بستگی دارد [۲]. هدف ما در این تحقیق بررسی اثر محیط اتانول و استون در تولید گرافن و خواص اپتیکی آن به روش کندوسوز لیزری است. اتانول و استون مولکولهای قطبی هستند، مولکولهای قطبی با ایجاد یک لایه‌ی الکتریکی قوی در اطراف نانوذرات از رشد، لخته شدن و ته‌نشینی آنها جلوگیری می‌کنند[۳] در نتیجه می‌توان محلولهای پایدارتری داشت.

۲- روش آزمایش

برای انجام این آزمایش از هارمونیک دوم لیزر پالسی نئودیم – یاگ (Nd:YAG) با مدل Spectro Q-Pulse A با طول موج ۵۳۲ نانومتر استفاده شد. این لیزر با استفاده از یک کریستال کوارتز Q سوئیچ شده و پالسی می‌گردد. پهنای پالس لیزر ۷ نانوثانیه و فرکانس تکرار پالسهای لیزر ۱۰ هرتز انتخاب شده است. قطر پرتوی خروجی لیزر ۶ میلی‌متر بود که توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر بر روی هدف متمرکز شد. همچنین چگالی انرژی پالس ۰/۷ ژول بر سانتی‌متر مربع انتخاب شده است. در این آزمایش از حلالهای هیدروکربنی الکل و استون استفاده شده است که مربوط به شرکت Merck آلمان می‌باشد. جزئیات مربوط به نمونه‌های مایع در جدول ۱ ارائه شده است. برای تولید نمونه، هدف گرافیت در داخل یک بِشر که با محیط مایع موردنظر پُر شده بود قرار گرفت.

جدول ۱- جزئیات مربوط به نمونه‌ها

نمونه	۱	۲
محیط مایع	اتانول	استون
فرمول شیمیایی	C_2H_5OH	CH_3COCH_3
غلظت (g/cm^3) در ۲۰°C	۰/۷۹۰ – ۰/۷۹۳	۰/۷۹۰

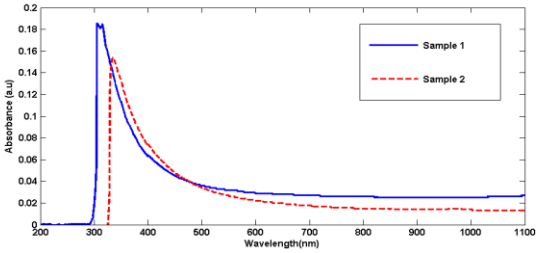
حجم محیط مایع ۸۰ میلی‌لیتر و ارتفاع محیط مایع بر روی هدف گرافیت ۵ میلی‌متر بود. با استفاده از معادله $w_{02}\approx\lambda f/\pi w_{01}$ اندازه خال پرتو پالس لیزر بر روی سطح گرافیت برابر با ۳۰ میکرومتر محاسبه شد. در این رابطه w_{01} قطر پرتوی خروجی لیزر و w_{02} اندازه خال پرتو، λ طول موج لیزر و f فاصله کانونی عدسی به کار رفته است. برای تولید نانوساختارهای کربنی تعداد ۵۰۰۰ پالس به هدف گرافیت برخورد کرد و در طی مدت زمان کندوسوز لیزری، هدف گرافیت به طور دستی چرخانده شد تا کندوسوز به طور یکسان انجام گیرد. لازم به ذکر است هدف گرافیت و تمامی ظروف به کار رفته در این تحقیق قبل از کندوسوز لیزری به وسیله امواج مافوق‌صوت (Ultrasonic) در الکل، استون و آب‌مقطر پاک‌سازی شدند. با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اسپکتروفتومتر PG instruments Ltd تغییر در طیف جذبی امواج الکترومغناطیسی نانوساختارهای کربن در بازه طول‌موجی ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر بررسی شد. برای بررسی شکل و اندازه نانوساختارهای تولید شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss-EM101C-80 kV (TEM) استفاده شد. دستگاه طیف‌سنجی رامان با مدل Algoma جهت بررسی ساختار شبکه‌ای و دستگاه طیف‌سنج Cary Eclipse که مجهز به لامپ زنون است، برای بررسی خصوصیات فوتولومینسانس نانوساختارهای کربن، مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ طیف جذبی نانوساختارهای کربن نشان داده شده است. در این اندازه‌گیری انرژی فوتون در محدوده‌ای است که می‌تواند باعث برانگیختن نوسانات اکسیتونی شود. نانو ساختارهای نیمه‌هادی دارای پیک جذبی اکسیتونی و نانوساختارهای رسانا دارای پیک جذبی پلاسمونی هستند. اکسید گرافن به عنوان یک ماده نیمه‌هادی دارای پیک جذبی اکسیتونی است. دلیل وجود این پیکها نوسانات محصور شده‌ی الکترون–حفره در حالت برانگیخته در نانوساختار نیمه هادی می‌باشد. به عبارت دیگر پیکهای ایجاد شده عمدتاً به دلیل وجود نانوذرات اکسیدکربن در محلولها می‌باشند.

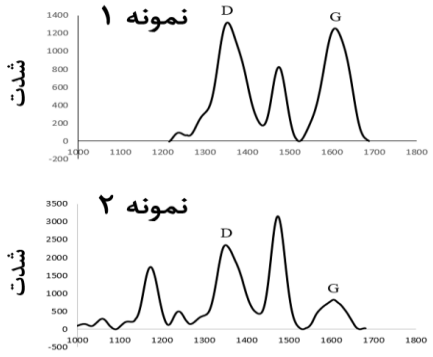
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]



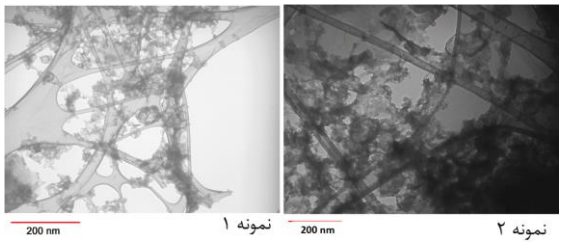
شکل 1- طیف جذبی نانوساختارهای کربنی

گزارشات قبلی نشان می‌دهد هر چه تعداد نانوذرات در محلول افزایش یابد، شدت پیک افزایش خواهد یافت و هر چه اندازه‌ی نانوذرات در محلول افزایش یابد، مکان پیک به سمت طول موج قرمز جابجا خواهد شد[۴]. شدت پیک برای نمونه‌ی تولید شده در محیط اتانول بیشتر از استون است، در نتیجه نانوذرات اکسیدکربنی بیشتری در محیط اتانول نسبت به استون وجود دارد. قله جذب اکسیتونی نانوذرات اکسیدکربنی در محیط اتانول و استون به ترتیب در طول‌موج ۳۰۷ و ۳۳۴ نانومتر مشاهده می‌شوند. جابجایی قله جذب اکسیتونی به سمت طول موج قرمز در محیط استون حاکی از این مسئله است که نانوساختارهای اکسیدکربنی در این محیط، دارای اندازه‌ی بزرگتری نسبت به محیط اتانول است. پیک جذبی مربوط به گذار π-π^* در پیوند C=C و گذار n-π^* در پیوند C=O به ترتیب در ۲۳۰ و ۳۰۰ نانومتر رخ می‌دهند[۵]. در نتیجه مکان پیک جذبی در این پژوهش، بیانگر نفوذ اکسیژن در ساختارهای کربنی نمونه‌هاست و انتظار می‌رود در نمونه‌ها اکسیدگرافن تشکیل شده باشد. برای بررسی بیشتر این ادعا، طیف رامان حاصل از نمونه‌ها را در شکل ۲ بررسی خواهیم کرد. در طیف‌سنجی رامان به بررسی جنبه‌های مختلف نانوساختارهای کربن با توجه به تفاوتهایی که در بین نانوساختارهای کربن در محیط‌های مایع مختلف رخ داده است، می‌پردازیم. برای آماده‌سازی نمونه‌ها در این آنالیز، نمونه به صورت قطره‌قطره بر روی لام شیشه‌ای ریخته و در دمای اتاق خشک شد تا حدی که ضخامت محسوسی بر روی لام شیشه‌ای قابل مشاهده باشد. طیف رامان از نمونه‌ها در محدوده 1000-1800 cm^{-1} ارائه شده است. باند D رامان در محدوده 1200-1450 cm^{-1} و باند G در محدوده 1500-1600 cm^{-1} شناخته شده است. این باندها به شدت به نقص شبکه، اندازه کریستالها، ارتعاشات حالت مماسی ناشی از ساختار مداری sp^2 و ویژگی ذاتی کربن sp^2 مربوط می‌باشند[6]. در نمونه یک،



شکل ۲- طیف رامان از نمونه‌ها در محدوده 1000-1800 cm^{-1}

باند D و G به ترتیب در ۱۳۵۵ و ۱۶۰۰ cm^{-1} مشاهده می‌شوند. در نمونه دو نیز باند D و G به ترتیب در ۱۳۵۰ و ۱۶۱۰ cm^{-1} مشاهده می‌شوند. پیک مربوط به ۱۴۷۰ cm^{-1} که در هر دو نمونه وجود دارد مربوط به نقصهای ذاتی کربن بی‌نظم می‌باشد [۷]. همچنین در نمونه دو، پیکی در ۱۱۵۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به نانوالماس می‌باشد [۸]. در آنالیز رامان شدت باند G بیانگر وجود صفحات گرافنی در نمونه‌هاست. شدت باند D در گرافن با افزایش نقص‌های موضعی و مطابق آن باندهای بی‌نظم افزایش می‌یابد. در هر دو نمونه قله‌ی G به سمت فرکانسهای بالاتر جابجا شده که می‌توان این جابجایی را به اکسید شدن گرافن در نمونه‌ها نسبت داد. در نمونه دو، شدت باند D بسیار بیشتر از باند G است که بیانگر کیفیت پایین گرافن تولید شده در آن است. در واقع گرافن تولید شده در این نمونه به دلیل پیوند با اکسیژن و تشکیل اکسید گرافن، کیفیت پایینی دارد. شدت باند D و G در محیط اتانول تقریباً برابر است، در نتیجه صفحات گرافن در محیط اتانول کیفیت بهتری در قیاس با محیط استون دارند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوساختارهای کربنی در شکل ۳ نمایش داده شده است.



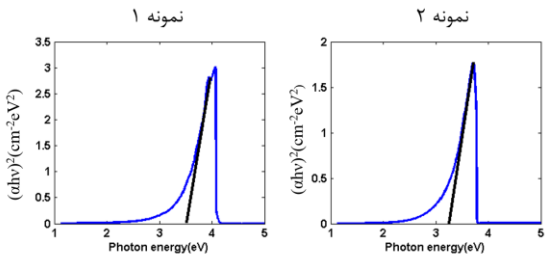
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه‌ها

تشکیل شدن صفحات گرافن و نانوذرات کربنی را در به وضوح می‌توان در تصاویر ملاحظه کرد. با استفاده از طیف عبوری و معادله Tauc، گاف انرژی نمونه‌ها محاسبه گردید[۹]. برای محاسبه گاف انرژی، همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است با رسم خط مماس بر منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و به دست آوردن محل تقاطع با محور انرژی، مقدار گاف انرژی را محاسبه نموده‌ایم. با استفاده از این روش گاف انرژی برای نانوساختارهای

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

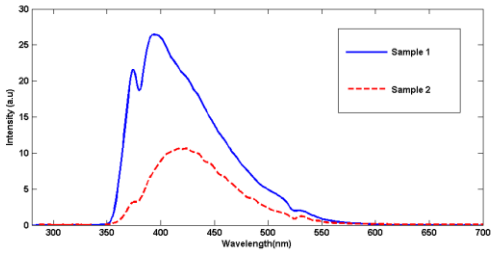
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]

کربنی تولید شده در محیط اتانول ۳/۵ الکترون‌ولت و در محیط استون ۳/۲ الکترون‌ولت است.



شکل ۴- نمودار $(\alpha E)^2$ بر اساس انرژی فوتون

طیف فتولومینسانس نمونه‌ها در دمای اتاق و با طول‌موج تهییج ۲۶۰ نانومتر به دست آمده و در شکل ۵ نمایش داده شده است. در این طیف دو پیک اصلی مشاهده می‌شوند، پیک اول در ناحیه‌ی فرابنفش و در طول موج ۳۶۵ نانومتر دیده می‌شود که به علت گذار درون باندی اکسید گرافن است[۱۰]. پیک پهنی نیز در بازه‌ی ۳۹۵-۴۱۰ نانومتر دیده می‌شود که این پیک نیز مربوط به اکسید گرافن است[۱۱]. علاوه بر این، پیک ضعیف در ۵۲۰ نانومتر مربوط به گذار دوم طول‌موج تهییجی است. می‌توان نتیجه گرفت طیف فوتولومینسانس مشاهده شده به دلیل اکسید شدن گرافن و ایجاد گاف انرژی در آن است. شدت فوتولومینسانس در نمونه‌ی ۱ نسبت به نمونه‌ی ۲ بیشتر است که می‌توان آن را به بیشتر بودن گاف انرژی در نمونه‌ی ۱ نسبت داد.



شکل ۵- طیف فوتولومینسانس حاصل از نمونه‌ها

۴- نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق مقایسه پتانسیل محیط اتانول و استون برای تولید گرافن و بررسی اپتیکی آن بوده است اما با بررسی نتایج آنالیزها مشخص شد به علت نفوذ اکسیژن در ساختار گرافن موجود در نمونه‌ها، اکسید گرافن تشکیل شده است. طیف جذبی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تعداد نانوذرات تشکیل شده در اتانول بیشتر ولی اندازه آنها از نانوذرات تشکیل شده در استون کوچکتر است. مطابق نتایج به دست آمده از طیف رامان، جابجایی قله‌های طیف رامان بیانگر این است که بیشتر نانوصفحات تشکیل شده اکسید گرافن هستند و با توجه به بزرگتر بودن قله D نسبت به G متوجه می‌شویم که نقصهای شبکه‌ای در ساختارهای sp^2 استون بیشتر از الکل است. همچنین با توجه به اندازه نانوذرات تشکیل شده گاف انرژی در نمونه استون کمتر از اتانول می‌باشد.

مراجع

[1] F.Y. Ban, S.R. Majid, N.M. Huang, H.N. Lim, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 7, pp. 4345 – 4351 (2012)

[۲] سیم‌چی، عبدالرضا، آشنایی با نانوذرات (خواص، روشهای تولید و کاربرد)، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، *1387*.

[۳] R.M. Tilaki, A. Irajizad, S.M. Mahdavi, Appl. Phys. A, Vol. 84, pp: 215 (2006)

[۴] D. Dorranian, A.F. Eskandari, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 607, pp. 1-12 (2015)

[۵] H. Sadeghi, D. Dorranian, J. Theor. Appl. Phys. Vol. 10, pp. 7-13 (2016)

[6] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani, Laser Phys. Lett., 9, pp. 547–552 (2012)

[7] S.Y. Lee, M. Yamada, M. Miyake, Science and Technology of Advanced Materials, 6, pp. 420–426 (2005)

[8] Seyedeh Zahra Mortazavi, Parviz Parvin, Ali Reyhani, Soghra Mirershadi and Rasoul Sadighi-Bonabi,, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 165303 (9pp)

[9] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. Phys. Stat. Sol., Vol. 15, pp. 627 (1996)

[10] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, R. Mohan, S-J. Kim, Appl. Phys. A, Vol. 106, pp. 501 (2012)

[11] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.–S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla, Adv. Mater., Vol. 22, pp. 505 (2010)

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-31]