



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک  
ایران و دوازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری  
فوتونیک ایران،  
دانشگاه خوارزمی،  
تهران، ایران.  
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



## تاثیر آرایش توسط عناصر فلزی (K و B) و نافلزی (N و Cl) در طیف‌های گسیلی

### از نقاط کوانتومی گرافن بر روی بستر گرافن

امین کاظمی<sup>۱</sup>، محمدرضا فدوی اسلام<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

<sup>۲</sup> دپارتمان نیمرسانا، دانشکده فیزیک، دانشگاه لینشوپینگ، سوئد

در این پژوهش اثر آرایش نقاط کوانتومی گرافن بر روی طیف‌های گسیلی از آن‌ها بررسی شده است. نقاط کوانتومی گرافن که بصورت محلول در آب بودند بر روی بستر گرافن رشد داده شده بر روی کاربید سیلیکن به روش اپیتکسی لایه نشانی شدند. خواص ساختاری شامل مورفولوژی و توپولوژی سطح توسط میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ نور گسیل (PEEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. نتایج مشخصه‌یابی نشان می‌دهد که در انتخاب عنصر ناخالص هر چه از ستون چهارم جدول تناوبی به سمت ستون اول حرکت کنیم، واکنش پذیری عناصر بیشتر می‌شود. تصاویر AFM یکنوختی سطح گرافن رشد داده شده بر روی SiC را نشان می‌دهد. تصاویر SEM و TEM نیز توزیع یکنواخت نقاط کوانتومی گرافن را بر روی بستر نشان می‌دهد. با افزایش در صد آرایش برای بور از ۰/۷۵٪ به ۱/۵٪ و برای پتا سیم از ۰/۲٪ به ۰/۴٪ شدت طیف گسیلی از نقاط کوانتومی آرایش شده افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، با حرکت از ستون چهارم به سمت ستون هفتم، با افزایش در صد آرایش برای نیتروژن و کلر از ۰/۲٪ به ۰/۴٪ شدت طیف گسیلی از نقاط کوانتومی آرایش شده با عناصر ذکر شده کاهش می‌یابد.

کلید واژه- گرافن، نقاط کوانتومی گرافن، طیف گسیلی.

## Study the effect of K, B, N and Cl doping on emitted spectra of Graphene quantum dots on graphene substrate

Kazemi, Amin<sup>1,2</sup>; Fadavieslam, Mohammad Reza<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Damghan, Damghan, Iran

<sup>2</sup> Department of Semiconductor, University of Linköping, Linköping, Sweden

Abstract- In this paper the effect of doping of metallic (K, B) and non-metallic (N, Cl) elements on emitted spectra of Graphene quantum dots (GQDs) on graphene substrate has been studied. AFM, SEM, PEEM and optical microscopy has been performed to study structural properties and PL test for optical properties of GQDs. Results show that by increasing doping percentage, the intensity of emitted spectra has an increasing trend for K and B, and decreasing trend for N and Cl.

Keywords: Graphene, Graphene quantum dots, emitted spectra.

## مقدمه

نقاط کوانتومی گرافن مورد نیاز در این پژوهش با چگالی  $1 \text{ mg/ml}$  و اندازه کمتر از شش نانومتر از شرکت ACS material تهیه شدند. جدول ۱ مشخصات نقاط کوانتومی گرافن مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد.

جدول ۱: مشخصات نقاط کوانتومی گرافن

نام ترکیب	نقاط کوانتومی گرافن
ظاهر	محلول بی رنگ
پیک فوتولومینسانس	۵۳۰ نانومتر
سایز ذرات	$6 >$ نانومتر
چگالی	۱ میلی گرم بر میلی لیتر
حلال	آب (و مقدار کمی DMF)

در ادامه عناصر پتاسیم (K)، کلر (Cl)، نیتروژن (N) و بور (B) در این نقاط کوانتومی آرایش شدند. هر یک از آلاینده های فوق با دو درصد متفاوت در نقاط کوانتومی آرایش شدند. همچنین برای هر یک از آرایش ها، منبع آلاینده مخصوص خود در نظر گرفته شد که در جدول ۲ ذکر شده است.

جدول ۲: مشخصات منابع آرایش نقاط کوانتومی گرافن

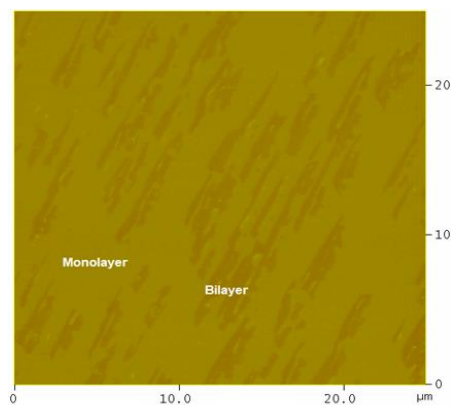
آلاینده	منبع آرایش	غلظت آرایش
بور (B)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (پودر)	$\approx 0.75\%$
		$\approx 1.5\%$
کلر (Cl)	HCl (37%)	$\approx 2\%$
		$\approx 4\%$
پتاسیم (K)	KOH (پودر)	$\approx 2\%$
		$\approx 4\%$
نیتروژن (N)	$\text{NH}_4\text{OH}$ (25%)	$\approx 2\%$
		$\approx 4\%$

در این پژوهش از بسترهای کاربید سیلیکون با ابعاد ۵ در ۵ میلیمتر استفاده شد. این بسترها قبل از بکارگیری، برش و پولیش داده شدند. سپس بسترها به خوبی تمیز شدند تا از

گرافن، با ساختار لانه زنبوری دو بعدی و با پیوندهای  $sp^2$ ، بدلیل خواص نوری، الکترونیکی، مکانیکی و گرمایی که باعث شده قابلیت کاربرد برای قطعات گوناگون را داشته باشد باعث شده توجهات زیادی را به خود جلب کند [۳-۱]. اگرچه این تک لایه گرافیت به ضخامت یک اتم را بعنوان نیمرسانایی با گاف نواری صفر می شناسند، اما گاف نواری گرافن به اندازه آن و عناصر آرایش شده در آن بستگی دارد [۴]. طیف نوری گسیلی آن در قطعات اپتیکی نیز کاربردهای گوناگون دارد [۵]. نقاط کوانتومی گرافن نیز گرافن با اندازه کوچکتر می باشند. اما بدلیل همین کوچکتر بودن اندازه، دارای خواص فیزیکی منحصر بفردی می باشند. اخیرا نقاط کوانتومی گرافن صفر بعدی، بدلیل محدودیت های کوانتومی و اثرات لبه ای توجهات زیادی را به خود اختصاص داده است [۶-۷]. اثر آرایش نقاط کوانتومی گرافن با عناصر فلزی و نافلزی در طیف نوری گسیلی از آن در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است.

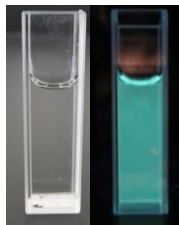
## بخش تجربی

در این پژوهش ابتدا ویفرهای کاربید سیلیکن تهیه و کاملا تمیز شدند. سپس با قرار دادن آن ها در کوره ۲۰۰۰ درجه ای و در شرایط خلاء به روش تصعید سیلیکن ها لایه گرافن (اپیتکسی) روی بستر تشکیل شد. شکل (۱) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) گرفته شده از گرافن تشکیل شده بر روی بستر SiC را نشان می دهد.



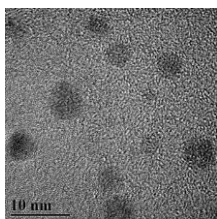
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) گرفته شده از گرافن بر روی بستر SiC

باشد. میکروسکوپ نورگسیل ضرایب را بصورت غیر مستقیم و با جمع آوری الکترون های ثانویه گسیلی از نمونه در طی فرآیند جذب اندازه گیری می کند.

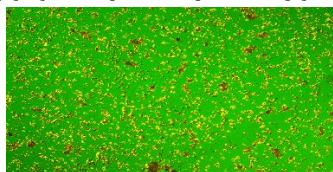


شکل ۲: تصویر آزمون نورگسیل گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن در نور معمولی (راست-سفید) و نور UV (چپ-آبی)

شکل (۳) نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن استفاده شده در این پژوهش می باشد. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود نقاط کوانتومی دارای اندازه کمتر از ۶ نانومتر هستند اما در شکل (۴) مشاهده می گردد که در اثر گذر زمان به حالت آگلومره یا کلوخه-ای تبدیل شده اند. بنابراین برای تبدیل شدن به حالت ایده آل شکل (۳) اثر سونش را بر روی این ذرات بررسی می کنیم.



شکل ۳: تصویر TEM گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ نوری بیانگر مورفولوژی سطح شامل نقاط کوانتومی گرافن بر روی بستر

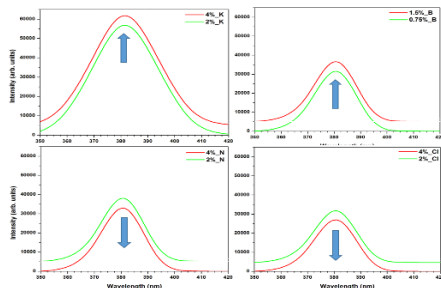
شکل (۵) نشان دهنده تصاویر AFM و SEM گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن بر روی بستر می باشد. همانطور که در شکل ملاحظه می گردد، نقاط کوانتومی گرافن از حالت کلوخه ای خارج شده و از یکدیگر فاصله قابل قبولی گرفته اند. همچنین اندازه نقاط کوانتومی حدود ۶ نانومتر

آلاینده های آلی و معدنی پاک گشته آماده لایه نشانی کردند. برای این هدف ابتدا بسترهای برش داده شده را با گوش پاک کن بطور کامل تمیز کردیم تا آلاینده های ماکرو (بزرگ) از روی سطح برداشته شوند. سپس در هپتان غوطه ور ساختیم تا آلاینده های شیمیایی از روی سطح آن ها بطور کلی حذف گردد. هر بستر را در استون و اتانول به مدت حداقل پنج دقیقه تحت اولتراسونیک ۵۰ هرتز قرار دادیم. آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) و آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) را به نسبت مساوی ۱:۱ در آب دو بار یونیزه حل کرده و بسترهای سیلیکونی را در محلول حاصل غوطه ور ساختیم. این کار برای از بین بردن آلاینده های آلی احتمالی از روی بستر می باشد. بشر محتوای محلول و بستر را به مدت حداقل ۵ دقیقه بر روی گرمکن ۸۵ درجه سلسیوس حرارت می دهیم. در ادامه بسترها را ۱۰ مرتبه با آب دو بار یونیزه کاملاً شستشو می دهیم. همچنین به منظور از بین بردن آلاینده های معدنی از محلول شامل اسید کلریدریک ( $\text{HCl}$ )، آب اکسیژنه ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) و آب دو بار یونیزه استفاده نموده و آنها را در آن غوطه ور کرده و به مدت پنج دقیقه بر روی گرمکن در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد حرارت داده و در نهایت با آب دو بار یونیزه شسته و با گاز نیتروژن خشک می نماییم.

بسترهای آماده شده را ابتدا با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی کردیم تا مورفولوژی سطح مشخص گردد. سپس با میکروسکوپ نیروی اتمی سطح را پایش کردیم. در ادامه طیف سنجی فوریه مادون قرمز برای بررسی مشخص شدن عناصر روی سطح مورد استفاده قرار گرفت. پس از اتمام مشخصه یابی ها، از نمونه ها آزمون نورگسیلی گرفتیم تا تاثیر آلاینده های بالا را در طیف های گسیلی نمونه ها بررسی کنیم.

## بحث و نتیجه گیری

شکل (۱) تصویر AFM گرافن سنتز شده بر روی SiC را نشان می دهد. یکنواختی و یکریختی گرافن سنتز شده بر روی SiC در این تصویر مشاهده می گردد. همچنین پله های مربوط به زیرلایه نیز در تصویر مشاهده می شود. شکل (۲) نشان دهنده تصاویر نور گسیل گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن استفاده شده در این پژوهش تحت نور معمولی و نور ماوراء بنفش می

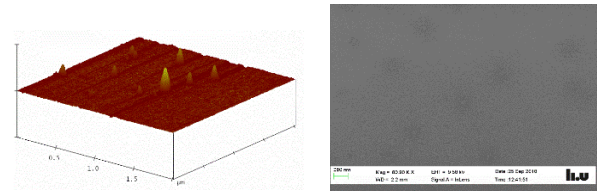


شکل ۷: نتایج آزمون نورگسیل (PL) از نقاط کوانتومی گرافن به تفکیک آلایش با پتاسیم، بور، نیتروژن و کلر بر روی بستر SiC به همین ترتیب، با حرکت از ستون چهارم جدول تناوبی به سمت ستون هفتم، با افزایش آلایش (برای نیتروژن و کلر از ۲٪ به ۴٪) شدت طیف گسیلی از نقاط کوانتومی آلایش شده با عناصر ذکر شده کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل (۶) نیز ملاحظه می‌گردد، بیشترین افزایش شدت طیف گسیلی مربوط به پتاسیم (گروه اول جدول تناوبی) و بیشترین کاهش مربوط به کلر (ستون هفتم جدول تناوبی) می‌باشد.

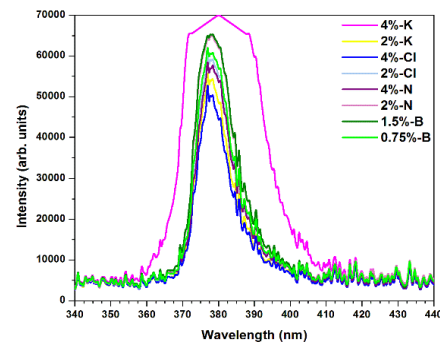
### مرجع‌ها

- [1] Geim, Andre Konstantin. "Graphene: status and prospects"; *Science* **324**, No. 5934 (2009) 1530-1534.
- [2] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene"; *Nature materials* **6**, No. 9 (2007) 652
- [3] Lu, J., Yeo, P. S. E., Gan, C. K., Wu, P., & Loh, K. P. "Transforming C 60 molecules into graphene quantum dots" *Nature nanotechnology* **6**, No. 4 (2011) 247
- [4] Erratum: Energy Gaps in Graphene Nanoribbons [Phys. Rev. Lett. **97**, 216803 (2006)]
- [5] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Geim, A. K. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene" *Science* **320**, No. 5881 (2008) 1308-1308.
- [6] Girit, Ç. Ö., Meyer, J. C., Erni, R., Rossell, M. D., Kisielowski, C., Yang, L., Zettl, A. "Graphene at the edge: stability and dynamics" *science* **323**, No. 5922 (2009) 1705-1708.
- [7] Ritter, Kyle A., and Joseph W. Lyding. "The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons" *Nature materials* **8**, No.3 (2009) 235.

است که در تصویر قابل مشاهده است. همانطور که در شکل (۵) ملاحظه می‌شود پخش نقاط کوانتومی مطلوب است.



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) گرفته شده از نقاط کوانتومی گرافن بر روی بستر گرافن پس از جایگذاری نمونه‌ها روی پایه مخصوص ۱۶ سوزنی، در سامانه آزمون نورگسیل (PL) قرار داده شد تا طیف‌های گسیلی از نقاط کوانتومی در اثر تابش نور ماوراء بنفش مطالعه شوند. شکل (۶) طیف آزمون PL است.



شکل ۶: نتایج آزمون نورگسیل (PL) از نقاط کوانتومی گرافن آلایش شده با پتاسیم، بور، نیتروژن و کلر بر روی بستر گرافن علت اینکه در گستره نور مرئی قله‌ای وجود ندارد و قله اصلی در حدود ۳۸۰ نانومتر رخ داده، این است که نور بکارگیری شده در این آزمون، نور ماوراء بنفش است که دارای طول موج حدوداً ۳۸۰ نانومتری است. عناصر پتاسیم، بور، نیتروژن و کلر به ترتیب در گروه‌های یک، سه، پنج و هفت جدول تناوبی قرار دارند. با توجه به اینکه لایه آخر عناصر در ستون چهارم نیمه پر است، هر چه به سمت ستون اول حرکت کنیم، واکنش پذیری عنصر بیشتر می‌گردد و طبیعی است که با افزایش آلایش (برای بور از ۰/۷۵٪ به ۱/۵٪ و برای پتاسیم از ۲٪ به ۴٪) شدت طیف گسیلی از نقاط کوانتومی آلایش شده با عناصر ذکر شده افزایش می‌یابد.