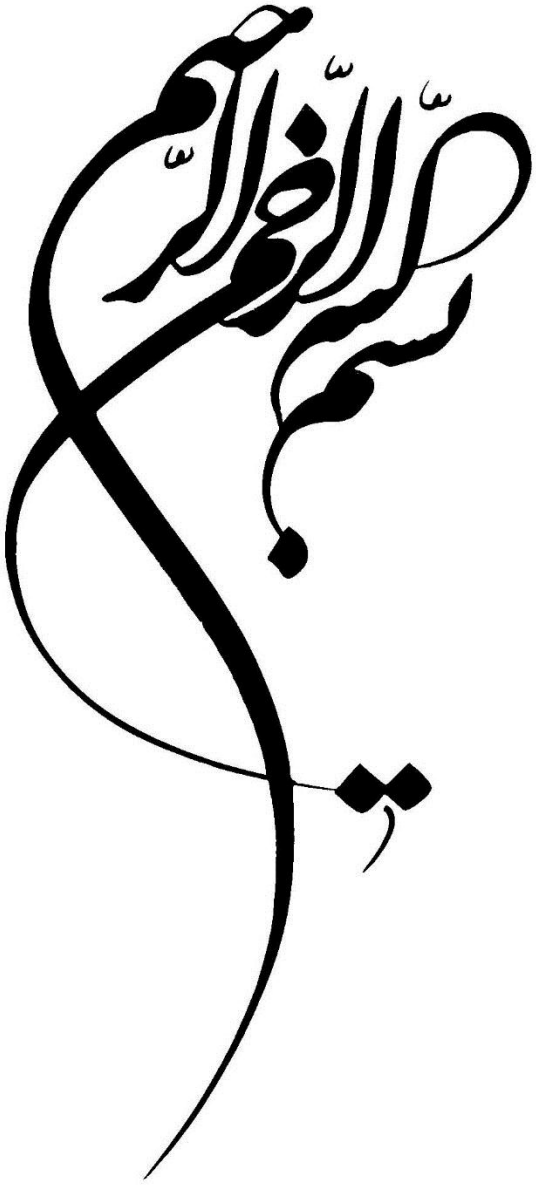

بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

شبیه‌سازی سنتز گرافن به روش رسوب دهی شیمیایی بخار

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش پدیده‌های انتقال

علی حسینی ساجدی

اساتید راهنما

دکتر سید محمد قریشی

دکتر جواد کریمی ثابت

۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش پدیده‌های انتقال آقای علی حسینی ساجدی

تحت عنوان

شبیه‌سازی سنتز گرافن به روش رسوب دهی شیمیایی بخار

در تاریخ ۹۳/۱۰/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- اساتید راهنمای پایان نامه	دکتر سید محمد قریشی
	دکتر جواد کریمی ثابت
۲- اساتید داور	دکتر محسن نصر اصفهانی
	دکتر کیقباد شمس اسحاقی
سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده	دکتر مرتضی صادقی

صدها فرشته بوسه بر آن دست می زند

کز کـــــــــار خلق یک گره بسته وا کند

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به بندگانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل مشکلاتشان یاری شان نماید. از راحت خویش بگذرد و آسایش هم نوعان را مقدم دارد، با او معامله کند و در این خلوص انباز نگیرد و خوش باشد که پروردگار سمیع و بصیر است.

از اساتید گرامیم:

جناب آقای دکتر سید محمد قریشی

جناب آقای دکتر جواد کریمی ثابت

بسیار سپاسگزارم چرا که بدون راهنمایی‌های ایشان تأمین این پایان نامه بسیار مشکل می‌نمود.

و با تشکر و سپاس فراوان از تمامی کسانی که در این راه مرا یاری نموده‌اند.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر.

توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.

آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه‌های جاودانی زندگی من است.

آنان که راستی قامتم در شکستی قامتشان تجلی یافت.

در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می زنم و با دلی مملو از عشق، محبت و خضوع بر دستشان بوسه می زنم.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست مطالب ..... هشت

فهرست اشکال ..... یازده

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه

۱-۱- تعریف گرافن ۲

۱-۲- خواص گرافن ۳

۱-۲-۱- چگالی ۳

۱-۲-۲- شفافیت نوری ۳

۱-۲-۳- مقاومت مکانیکی ۴

۱-۲-۴- رسانایی الکتریکی ۴

۱-۲-۵- رسانایی گرمایی ۴

۱-۳- تاریخچه ۵

۱-۴- کاربردهای گرافن و چشم انداز آینده ۵

۱-۵- روش‌های تولید ۶

۱-۵-۱- روش‌های مکانیکی ۶

۱-۵-۲- روش‌های شیمیایی ۷

۱-۶- صورت مسئله و اهداف پژوهش ۹

فصل دوم: رسوب‌دهی شیمیایی بخار

۲-۱- مقدمه ۱۰

۲-۲- فناوری رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۱۰

۲-۳- نیاز به کاتالیست ۱۲

۲-۴- تأثیرات کاتالیست ۱۳
۲-۵- فرآیند رشد گرافن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار برروی نیکل ۱۴
۲-۵-۱- چالش‌های ساخت گرافن روی نیکل ۱۶
۲-۶- فرآیند رشد گرافن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار برروی مس ۲۰
۲-۶-۱- چالش‌های ساخت گرافن روی مس ۲۱
۲-۷- مقایسه رشد گرافن برروی نیکل و مس ۲۳
۲-۸- مروری بر پژوهش‌های انجام شده ۲۴

فصل سوم: شبیه‌سازی

۳-۱- مقدمه ۳۴
۳-۲- مزایا و معایب شبیه‌سازی ۳۵
۳-۳- هدف ۳۵
۳-۴- مشخصه‌های مؤثر ۳۵
۳-۵- روش کار ۳۶
۳-۶- هندسه و مش ۳۶
۳-۷- شرایط مرزی ۳۷
۳-۸- معادلات حاکم ۳۷
۳-۹- واکنش‌های شیمیایی ۴۰
۳-۱۰- روش‌های حل معادلات حاکم ۴۳
۳-۱۱- روش سطح پاسخ ۴۵

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه ۴۹
۴-۲- استقلال از مش ۵۰
۴-۳- اعتبارسنجی ۵۰

۴-۴- تحلیل پروفایل جریان گاز ۵۱
۴-۵- تحلیل پروفایل دما ۵۲
۴-۶- تحلیل فاز گاز ۵۳
۴-۷- پوشش سطحی ۵۶
۴-۷-۱- تأثیر دما ۵۶
۴-۷-۲- تأثیر فشار ۵۶
۴-۷-۳- تأثیر غلظت منبع هیدروکربنی ورودی ۵۸
۴-۷-۴- تأثیر محل قرارگیری زیرلایه ۵۸
۴-۸- پیش‌بینی شرایط بهینه با استفاده از روش سطح پاسخ ۶۰
۴-۸-۱- تابع پاسخ پوشش سطحی گرافن ۶۱
۴-۸-۲- شرایط بهینه ۶۴

فصل پنجم: نتیجه گیری

۵-۱- جمع‌بندی ۶۵
۵-۲- پیشنهادات ۶۷
مراجع ۶۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- گرافیت و الماس ۳

شکل ۱-۲- شکل‌گیری فولرن، نانولوله کربنی و گرافیت به ترتیب a،b و c ۴

شکل ۱-۳- نمای فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۸

شکل ۲-۱- نمای سامانه رسوب‌دهی شیمیایی بخار با کوره‌ی لوله‌ای ۱۱

شکل ۲-۲- فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۱۲

شکل ۲-۳- مثالی از لایه مرزی بالای سطح زیرلایه ۱۳

شکل ۲-۴- تشریح ته‌نشینی کربن روی سطح فلز ۱۴

شکل ۲-۵- نمای نمونه آماده شده برای رشد گرافن ۱۵

شکل ۲-۶- طیف رامان قله‌های 2D از گرافن با ضخامت‌های مختلف ۱۶

شکل ۲-۷- تصویر نوری گرافن روی نیکل و طیف رامان اندازه‌گیری شده در نقاط مشخص ۱۷

شکل ۲-۸- تصویر نوری گرافن روی SiO_2 و طیف رامان اندازه‌گیری شده در نقاط مشخص ۱۸

شکل ۲-۹- نمای سازوکار رشد گرافن با استفاده از نیکل به عنوان کاتالیست ۱۹

شکل ۲-۱۰- (a) تصویر نوری رشد گرافن روی سطح ورقه مس [۲۷]. (b) و (c) طیف رامان اندازه‌گیری شده در ناحیه مسطح و ناحیه شیاردار در سطح گرافن به ترتیب ۲۰

شکل ۲-۱۱- (a) تصویر نوری گرافن انتقال داده‌شده برروی SiO_2. گرافن در ابتدا برروی ورقه مس رسوب‌داده شده است. (b) و (c) طیف رامان اندازه‌گیری شده در ناحیه مسطح و ناحیه غیریکنواخت در سطح گرافن به ترتیب ۲۱

شکل ۲-۱۲- مقایسه رشد گرافن برروی نیکل و مس ۲۲

شکل ۲-۱۳- نمای کلی از واکنشگاه RTLPCVD ۲۴

شکل ۲-۱۴- نمای کلی هندسه ساده شده واکنشگاه مورد بررسی در پژوهش بلنکوئت و همکاران ۲۴

شکل ۲-۱۵- مثال‌هایی از طراحی‌های مختلف واکنشگاه رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۲۵

شکل ۲-۱۶- نمای کلی واکنشگاه شبیه‌سازی شده در پژوهش لامباردو و چیو ۲۵

شکل ۲-۱۷- a) نمای کلی واکنشگاه و b) مش ایجاد شده برای شبیه‌سازی در پژوهش میشرا و ورما ۲۶
شکل ۲-۱۸- پوشش سطحی اشباع گرافن بر حسب دمای رشد بدست آمده در پژوهش کیم و همکاران ۲۷
شکل ۲-۱۹- مقایسه دمای اندازه‌گیری شده و پیش بینی شد در طول واکنشگاه در پژوهش وایت و کینگ ۲۷
شکل ۲-۲۰- سرعت تولید کلی بدست آمده در پژوهش اندو و همکاران ۲۸
شکل ۲-۲۱- تشریح نحوه‌ی ساخت، جداسازی و انتقال گرافن در پژوهش لی و همکاران ۳۰
شکل ۲-۲۲- نمای کلی فرآیند مورد بررسی در پژوهش ایزماخ و همکاران ۳۰
شکل ۲-۲۳- نمای فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار بررسی شده در پژوهش استریواستاوا و همکاران ۳۱
شکل ۲-۲۴- نمای کلی روش مورد استفاده در پژوهش بی و همکاران ۳۱
شکل ۲-۲۵- بیان تأثیرات هیدروژن القایی برروی رشد گرافن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۳۲
شکل ۳-۱- طرح دو بعدی کوره رسوب‌دهی شیمیایی بخار ۳۶
شکل ۳-۲- هندسه دوبعدی واکنشگاه که با مش مربعی شبکه بندی شده است ۳۷
شکل ۳-۳- رابطه‌ی پوشش سطحی گرافن و اتم کربن ۴۱
شکل ۳-۴- تقسیم‌بندی روش‌های حل معادلات حاکم ۴۴
شکل ۳-۵- رایج‌ترین تقسیم‌بندی روش‌های عددی ۴۵
شکل ۳-۶- آرایش نقاط در طراحی باکس بنکن ۴۷
شکل ۴-۱- نمودار استقلال از مش برای جزء مولی خروجی متان ۵۰
شکل ۴-۲- نمودار پوشش سطحی گرافن بر حسب زمان در دو دمای متفاوت و مقایسه با کار تجربی کیم و همکاران ... ۵۱
شکل ۴-۳- کانتورهای سرعت، در ۱۲۷۳ درجه کلوین، ۶۶/۶۶ پاسکال و سرعت ورودی ۰/۰۲ متر بر ثانیه ۵۲
شکل ۴-۴- کانتورهای دما، در ۱۲۷۳ درجه کلوین، ۶۶/۶۶ پاسکال و سرعت ورودی ۰/۰۲ متر بر ثانیه ۵۳
شکل ۴-۵- نمودار توزیع دما، در ۱۲۷۳ درجه کلوین، ۶۶/۶۶ پاسکال و سرعت ورودی ۰/۰۲ متر بر ثانیه ۵۳
شکل ۴-۶- جزء مولی متان در طول واکنشگاه ۵۴
شکل ۴-۷- جزء مولی CH_3 در طول واکنشگاه ۵۵
شکل ۴-۸- جزء مولی H در طول واکنشگاه ۵۵

شکل ۴-۹- پوشش سطحی گرافن برحسب دما، در فشار ۴۱۰ پاسکال ۵۶
شکل ۴-۱۰- پوشش سطحی گرافن بر حسب فشار ۵۷
شکل ۴-۱۱- پوشش سطحی گرافن بر حسب جزء مولی ورودی متان ۵۸
شکل ۴-۱۲- نمای محل قرارگیری زیرلایه ۵۸
شکل ۴-۱۳- تصویر سه‌بعدی تغییرات پوشش سطحی گرافن ۶۳

چکیده

در پژوهش حاضر عوامل مختلفی که برروی فرآیند ساخت گرافن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار اثر می‌گذارند مورد مطالعه قرار گرفته است. برای بررسی این عوامل، فرآیند به روش دینامیک سیالات محاسباتی و با استفاده از نرم افزار انسیس فلوئنت نسخه ۱۳ شبیه‌سازی شد. در این شبیه‌سازی متان به عنوان منبع هیدروکربنی به همراه هیدروژن و آرگون به عنوان گاز حامل با نرخ جریان ورودی به ترتیب ۰/۵، ۵ و ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه، در نظر گرفته شد. شبیه‌سازی در فشارهای مختلف، از فشار ۴۱۰ پاسکال تا فشار اتمسفری و در محدوده‌ی دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و همچنین ۲۱ واکنش گازی و ۸ واکنش سطحی در نظر گرفته شد.در میان عوامل مختلفی که برروی فرآیند رشد گرافن به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار تأثیر گذار هستند، ترکیب فاز گازی واکنشگاه، دمای واکنشگاه، محل قرارگیری زیرلایه در طول واکنشگاه، فشار و غلظت منبع هیدروکربنی ورودی که از اهمیت بیش‌تری برخوردار بودند مورد مطالعه قرار گرفتند. ابتدا نحوه‌ی توزیع دما و سرعت درون واکنشگاه بررسی شد و در ادامه نحوه‌ی پراکندگی و توزیع اجزای شیمیایی مختلفی که در فرآیند شرکت دارند، در فاز گازی مطالعه و نشان داده شد، در ابتدای واکنشگاه که دما به مقدار کافی بالا نیست هیچ واکنشی صورت نمی‌گیرد، ولی بلافاصله با افزایش دما متان شروع به تجزیه کرده و اجزای مختلفی را تولید می‌کند. در این میان جزء مولی CH_3 و H که دارای درجه اهمیت بیش‌تری هستند در طول واکنشگاه مورد بررسی قرار گرفتند. سپس پوشش سطحی گرافن به عنوان مشخصه خروجی به منظور بررسی تأثیرات دما، محل قرارگیری زیرلایه، فشار و غلظت منبع هیدروکربنی ورودی برروی فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار در نظر گرفته شد. نتایج عددی نشان می‌دهند که با افزایش دما از ۹۹۳ تا ۱۲۷۳ درجه کلوین، پوشش سطحی گرافن ۷۷ درصد افزایش می‌یابد. همچنین با حرکت به سمت انتهای واکنشگاه در قسمت میانی، پوشش سطحی گرافن افزایش می‌یابد. با افزایش فشار از ۴۱۰ تا ۱۰۰۰ پاسکال پوشش سطحی گرافن کاهش می یابد و سپس با افزایش بیش‌تر، از ۱۰۰۰ پاسکال تا فشار اتمسفری، پوشش سطحی گرافن روند صعودی را دنبال می‌کند. در مورد غلظت گاز متان ورودی، نتایج نشان می‌دهند که با افزایش جزء مولی متان از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱، پوشش سطحی گرافن ۶۸ درصد افزایش می‌یابد. در انتها با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی باکس- بنکن شرایط بهینه برای فرآیند پیش‌بینی شد. نتایج روش سطح پاسخ، بهینه‌ترین شرایط برای رسیدن به ۱۰۰ درصد پوشش سطحی گرافن را دمای ۱۱۸۵ کلوین، فشار۴۱۳ پاسکال و جزء مولی ورودی ۰/۰۰۹ برای متان پیش‌بینی کرد.

کلمات کلیدی: رسوب‌دهی شیمیایی بخار، رشد گرافن، پوشش سطحی، دینامیک سیالات محاسباتی، تجزیه متان.

فصل اول
مقدمه

۱-۱- تعریف گرافن

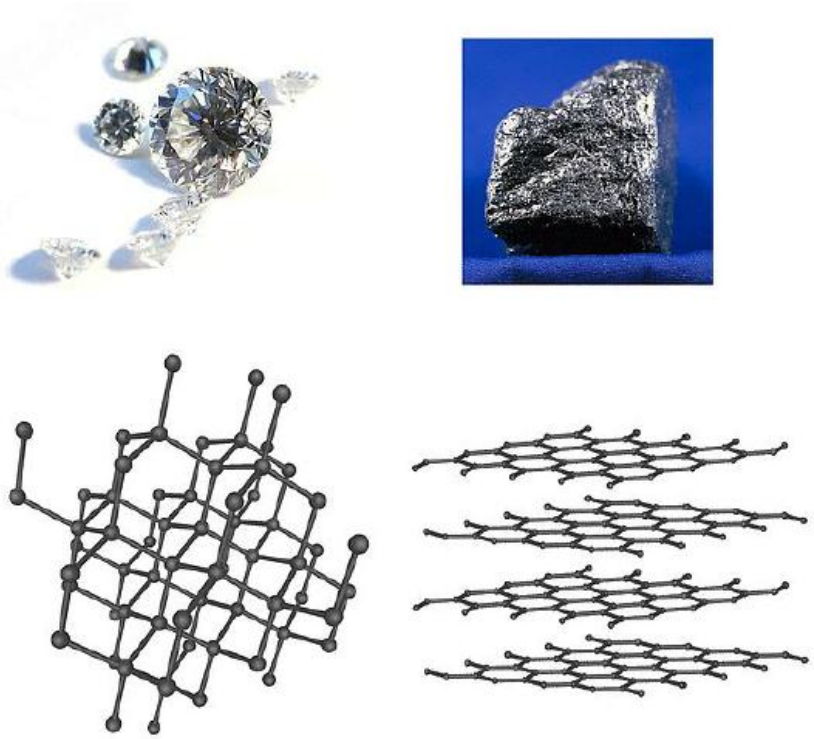
کربن، یکی از متداول‌ترین اتم‌های روی کره‌ی زمین، به صورت طبیعی در فرم‌های مختلف و به عنوان یک جزء در مواد بی‌شماری یافت می‌شود. تعداد کمی از مواد منحصراً از کربن ساخته شده‌اند که این مواد دگرشکل‌های کربن[1] نامیده می‌شوند. دو مورد از دگرشکل‌های کربن از طبیعت بدست می‌آیند و برای قرن‌ها توسط بشر مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند، این دو دگرشکل الماس و گرافیت نام دارند. (شکل (۱-۱)).

در کنار این دو دگرشکل سه فرم از کربن در مقیاس نانو توجهات گسترده‌ای را در نیم دهه‌ی گذشته به سبب خصوصیات ویژه به خود جلب کرده‌اند. این ساختارهای نانو، فولرن[2]، نانو لوله‌های کربنی[3] و گرافن می‌باشند [۱].

گرافن به طور گسترده به عنوان یک ماده نانوکربنی عمومی شناخته می‌شود، بدین معنا که گرافن می‌تواند به عنوان واحد ساختمانی تعدادی از دگرشکل‌های کربن از قبیل فولرن، نانولوله‌ها و گرافیت دیده شود. برای مثال شکل (۱-۲) نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی از رول کردن و فولرن از پیچاندن گرافن بدست می‌آیند. در مورد گرافیت لایه‌های گرافن بوسیله نیروهای ضعیف وان دروالسی به هم متصل شده‌اند. این موضوع بدست آوردن گرافن با لایه لایه کردن گرافیت را ممکن می‌سازد [۲].

---

[1] Carbon Allotropes
[2] Buckminsterfullerene
[3] CNT



شکل ۱-۱- گرافیت و الماس [۱]

گرافن یکی از کشفیات پیشگامانه قرن بیست‌ویکم است. بعد از پنج دهه کار نظری روی گرافن، برای اولین بار توسط «آندره جیم» و «کنستانتین نووسلف» در سال ۲۰۰۴ در دانشگاه منچستر ساخته شد. مانند سایر دگرشکل‌های کربن گرافن نیز به سبب خصوصیات الکتریکی، نوری و مکانیکی ویژه مشهور است. گرافن اولین ماده بلوری دو-بعدی است که شامل یک لایه با ضخامت یک اتم کربن می‌باشد. این لایه از اتم‌های کربن با پیوندهای sp^2 که در یک شبکه بلوری لانه زنبوری جمع شده‌اند، شکل گرفته است. هر اتم کربن چهار الکترون والانس دارد که سه اوربیتال sp^2 و یک اوربیتال p_z را شکل می دهند. سه اوربیتال sp^2 سه پیوند کووالانسی مسطح σ را فرم می‌دهند در حالی که یک اوربیتال p_z شرایط π و π^* را عمود بر صفحه‌ی پیوندهای σ شکل می‌دهد [۲].

۱-۲- خواص گرافن

۱-۲-۱- چگالی:

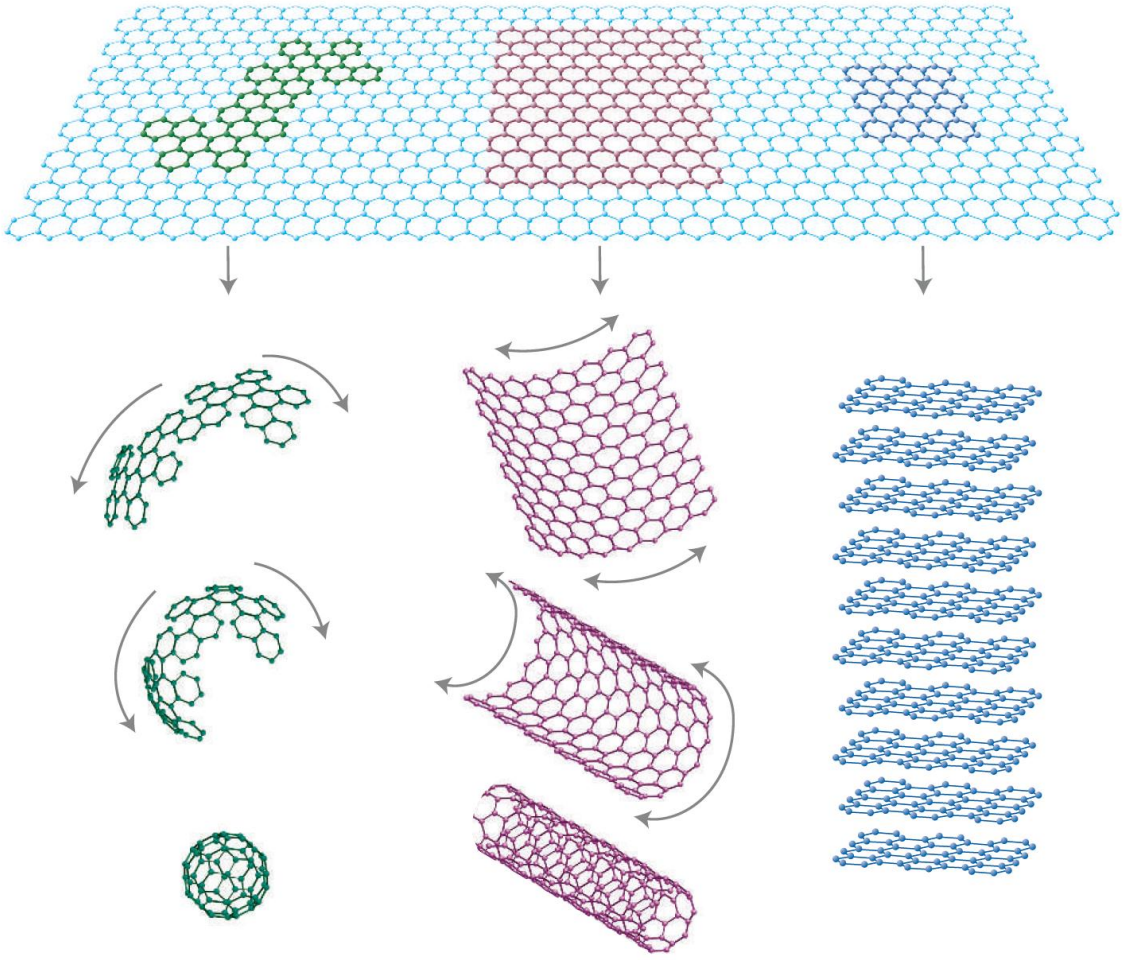
سلول واحد شش وجهی گرافن، دو اتم کربن و سطح مقطعی برابر ۰/۰۵۲ نانومتر مربع دارد. بر اساس محاسبات، چگالی آن ۰/۷۷ میلی‌گرم بر مترمربع است [۳].

۱-۲-۲- شفافیت نوری:

می‌توان گفت گرافن شفاف است و فقط ۳/۲٪ از شدت نور را مستقل از طول موج در دامنه نوری جذب می-کند. این عدد بیانگر آن است که گرافن معلق هیچ رنگی ندارد [۳].

۱-۲-۳- مقاومت مکانیکی:

مقاومت شکست گرافن ۴۲ نیوتن بر مترمربع است. برای یک لایه نازک فرضی از فولاد با ضخامت مشابه گرافن، (ضخامت لایه‌ای ۳/۳۵ آنگستروم از گرافیت) مقاومت شکست در حدود ۰/۴۲-۰/۰۸۴ نیوتن بر مترمربع خواهد بود و نشانگر آن است که استحکام گرافن ۱۰۰ برابر فولاد است [۳].



شکل ۱-۲- شکل‌گیری فولرن، نانولوله کربنی و گرافیت [۴] به ترتیب a،b و c

۱-۲-٤- رسانایی الکتریکی:

مقاومت ورقه دوبعدی گرافن که مقاومت بر واحد سطح نیز گفته می‌شود، ۳۱ اهم است. مقاومت رسانایی الکتریکی گرافن در مقایسه با مس کمتر می‌باشد پس می‌توان گفت رسانای بهتری هم خواهد بود [۳].

۱-۲-۵- رسانایی گرمایی:

رسانایی گرمایی گرافن به طور تقریبی ۵۰۰۰ وات بر متر کلوین اندازه گرفته شده‌است. رسانایی گرمایی مس در دمای اتاق ۴۰۱ وات بر متر کلوین می‌باشد، پس رسانایی گرمایی گرافن ۱۰ برابر مس می‌باشد [۳].

۱-۳- تاریخچه

هرچند نخستین بار در سال ۱۹۴۷، «فیلیپ والاس» درباره‌ی گرافن نوشت [۵] و پس از آن زمان، تلاش‌های زیادی برای ساخت آن صورت گرفته بود. لیکن، قضیه‌ای به‌نام قضیه‌ی «مرمین-واگنر[1]» در مکانیک آماری و نظریه‌ی «میدان‌های کوانتومی[2]» وجود داشت که ساخت یک ماده‌ی دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار می‌دانست. در سال ۱۹۸۷ برای اولین بار نام «گرافن» توسط موراس و همکارانش مطرح شد [۶]. اما به هرحال، در سال ۲۰۰۴، «آندره جیم» و «کنستانتین نووسلف» از دانشگاه منچستر، موفق به ساخت این ماده شده و نشان دادند که قضیه‌ی مرمین-واگنر، نمی‌تواند کاملاً درست باشد[۷]. لازم به ذکر است که جایزه‌ی نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز، به‌خاطر ساخت ماده‌ای دو بعدی، به این دو دانشمند تعلق گرفت[۸].

۱-٤- کاربردهای گرافن و چشم‌انداز آینده:

بدون توجه به این حقیقت که گرافن به تازگی کشف شده است، ظرفیت بالقوه‌ی بهره‌برداری از آن در زمینه‌های مختلف، از ابزارهای ذخیره‌سازی هیدروژن [۹] گرفته تا باتری‌ها [۱۰] ، قابل ذکر است. کاربرد گرافن در صنعت الکترونیک، می‌تواند انقلابی درکاربرد این ماده باشد. با استفاده از آن، می‌توان به ترانزیستورهای سریع‌تر و کوچک‌تر با مصرف انرژی کمتر و پراکندگی گرمایی بیش‌تر نسبت به ابزارهای پایه‌سیلیکونی دست یافت [۱۱و۱۲]. کاربردهای دیگر گرافن، شامل ساخت حسگرهای شیمیایی [۱۳] و لایه‌های نازک شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی [۱۴] است. حسگرهای شیمیایی پایه گرافن، به‌منظور شناسایی مولکول‌های گازی، مانند دی - اکسید نیتروژن [۱۵] ، استفاده‌شده‌اند. امروزه، توانایی این حسگرها در شناسایی تک‌مولکول‌ها، به‌خاطر حساسیت فوق‌العاده‌ی آن‌ها، محرز شده‌است [۱۳]. نسبت سطح به جرم بالای گرافن، این ماده را برای ساخت ابرخازن‌ها و باتری‌ها مناسب کرده‌است [۱۶]. از دیگر کاربردهای گرافن، می‌توان به استفاده‌ی آن‌ها در مواد کامپوزیتی که نیاز به مقاومت بالا دارند [۱۷] ، اشاره کرد.

همچنین، با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار[3]، دانشمندان موفق به طراحی و ساخت صفحات چند لایه از گرافن شده‌اند. در حال حاضر، از کاربرد این صفحات گرافن، که شرایط بسیار مطلوبی از نظر الکتریکی و نوری از خود بروز می‌دهند، می‌توان به نمایشگرهای صفحه‌تخت و همچنین، صفحه‌های لمسی اشاره نمود [۱۸]. مطابق پیش‌بینی‌های صورت‌گرفته، روند رو به رشد تولید گرافن و استفاده از آن در بازارهای جهانی تا سال ۲۰۱۷، به‌صورت چشم‌گیری افزایش خواهدیافت [۱۹]. به همین ترتیب، گرافن به‌تدریج در حال تبدیل‌شدن به یک گزینه‌ی بسیار مناسب در کاربردهای فراوانی نظیر پوشش‌های عایق گرمایی در سامانه توربین‌ها، کامپوزیت‌های پلیمر-گرافن، کاربرد در یکسوکننده‌های جریان، سامانه‌های کنترل گرما، پوشش‌هایی برای مواد در صنایع پزشکی، پیل‌های سوختی و موارد بسیاری از این قبیل می‌باشد [۱۹].

---

[1] Mermin–Wagner theorem
[2] Quantum Halls
[3] Chemical Vapor Deposition

۱-۵- روش‌های تولید:

روش‌های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که می‌توان به روش‌های زیر اشاره کرد:

۱- رسوب‌دهی شیمیایی بخار[1] [۱]

۲- لایه‌لایه کردن میکرومکانیکی[2] [۷]

۳- رشد هم‌بافته روی سطوح عایق الکتریکی[3] [۲۰]

۴- ایجاد آویزش‌های چسب سان[4] [۲۱]

هر یک از روش‌های فوق دارای مزایا و معایبی می‌باشند. در این میان روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار به دلیل توانایی ساخت صفحات گسترده‌تر و پیوسته گرافن [۲۲] بیش‌تر مورد توجه می‌باشد.

روش‌های فوق به دو دسته‌ی کلی روش‌های شیمیایی و روش‌های مکانیکی تقسیم بندی می‌شوند.

۱-۵-۱- روش‌های مکانیکی

لایه لایه کردن میکرومکانیکی

گرافن در کمتر از یک دهه‌ی گذشته موضوع پژوهش وسیعی بوده‌است. اکثر این کارها از گرافنی که با فرآیند مکانیکی لایه‌لایه کردن، که روش چسب نواری[5] نامیده می‌شود، ایجاد شده‌است، استفاده کرده‌اند. در این روش یک نمونه از گرافیت خالص برروی قسمت چسبناک چسب نواری قرار داده می‌شود. نوار روی زیرلایه مورد نظر فشرده می‌شود و سپس کنده می‌شود. فلس‌هایی از گرافن با وسعت حدود ۵۰ میکرون در کنار تکیه‌هایی از گرافیت و چسب برروی زیرلایه باقی می‌مانند. فلس‌ها در زیر میکروسکوپ نوری قابل تشخیص می‌باشند و به صورت نواحی بدون رنگ کوچک ظاهر می‌شوند.

گرافن باقی‌مانده به روش نوار، خالص و تمیز است. بنابراین پژوهشگران می‌توانند خواص الکتریکی و مکانیکی آن را به طور دقیق اندازه‌گیری کنند. با این حال قرار گرفتن یک فلس مناسب برروی ناحیه‌ای دلخواه نیازمند زمان و شانس قابل توجه‌ای می‌باشد که برای اغلب آزمایشات در مقیاس نانو مورد نظر است. نهایتاً برای گرافنی که قرار است به عنوان الکترود روی یک سلول خورشیدی استفاده شود، گرافن باید تمام سطح داخلی سلول را پوشش دهد که این سطح بسیار بزرگ‌تر از سطح یک فلس به تنهایی می‌باشد.

---

[1] Chemical Vapor Deposition (CVD)
[2] Micromechanical exfoliation
[3] Epitaxial growth on electrically insulating surfaces
[4] Creation of colloidal suspensions
[5] Scotch tape method

به جزء روش چسب نواری، روش دیگری از لایه‌لایه کردن گرافن توسط پاول مک کوئین در دانشگاه کرنل برای ایجاد صفحات جدا از هم گرافن استفاده می‌شد. از این روش به عنوان روش رنده پنیر[1] یاد می‌شود. در این روش، گرافیت به انتهای یک میله چوبی برای استحکام بیش‌تر متصل می‌شود، بعضی از مواقع از خلال دندان استفاده می‌شود. همچنین یک ویفر سیلیکونی (یک لایه با ضخامت حدود ۰/۲۵ میکرون از سیلیسیم دی‌اکسید) با حکاکی کردن چاله و گودال برروی آن آماده می‌شود. سپس گرافیت برروی چاله‌ها کشیده می‌شود. چاله‌ها همانند یک رنده‌ی پنیر عمل می‌کنند. با بیرون کشیدن تکه‌های گرافیتی که آنها گیر انداخته‌اند، فلس‌هایی از گرافن نیز از میان حفره‌ها بیرون کشیده می‌شود که برای اندازه‌گیری‌های مکانیکی و الکترومکانیکی ایده‌آل می‌باشند [۱].

۱-۵-۲- روش‌های شیمیایی

در حالی که روش لایه‌لایه کردن، گرافن تک‌لایه بسیار خالص با خواص الکتریکی و مکانیکی نزدیک ایده‌آل تولید می‌کند، یک نقص بزرگ دارد. فلس‌های گرافنی که در این روش ایجاد می‌شوند و برروی زیرلایه باقی می‌مانند، کوچک و در مقیاس میکرون هستند و در نتیجه بسیاری از زیرلایه بدون پوشش باقی می‌ماند. برای بسیاری از کاربردهای گرافن مانند الکترودهای رسانای شفاف برای سلول‌های خورشیدی، یک پوشش پیوسته از گرافن لازم می‌باشد. برای تولید لایه‌های نازک گرافن پیوسته، روش لایه‌لایه کردن قابل استفاده نیست و به جای آن روش‌های شیمیایی برای رشد گرافن لازم است. روش‌های متداول رشد شیمیایی گرافن شامل اکسید گرافن کاهش یافته، رشد هم‌بافته مولکولی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار بهبودیافته با پلاسما[2] و رسوب‌دهی شیمیایی بخار می‌باشند [۱].

الف) رسوب‌دهی شیمیایی بخار

در روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار، شکل (۱-۳)، زیرلایه‌ای فلزی ازقبیل مس یا نیکل درون یک کوره قرار داده می‌شود و در خلأ تا حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد گرما داده می‌شود. سپس گازهای متان و هیدروژن از میان کوره جریان پیدا می‌کنند. هیدروژن به عنوان کاتالیزور واکنش میان گاز متان و زیرلایه فلزی عمل می‌کند که باعث راسب شدن اتم‌های کربن روی سطح فلز از طریق جذب شیمیایی می‌شود. سپس کوره به‌منظور جلوگیری از تجمع لایه‌های کربن و ایجاد گرافیت، به‌سرعت خنک می‌شود و لایه‌ی گرافن پیوسته تولید می‌شود [۱].

فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار را می‌توان به سه قسمت تقسیم‌کرد:

---

[1] Cheese grater method
[2] Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

- گرماکاری فلز[1]:

به‌منظور صاف‌کردن سطح فلز و ازبین بردن هرگونه اکسیدی ازروی آن، فرآیند گرماکاری روی فلز انجام‌می-گیرد [۲۳]. برای این کار فلز در حضور گاز هیدروژن در دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد درون کوره گرماکاری می‌گردد [۲۴].

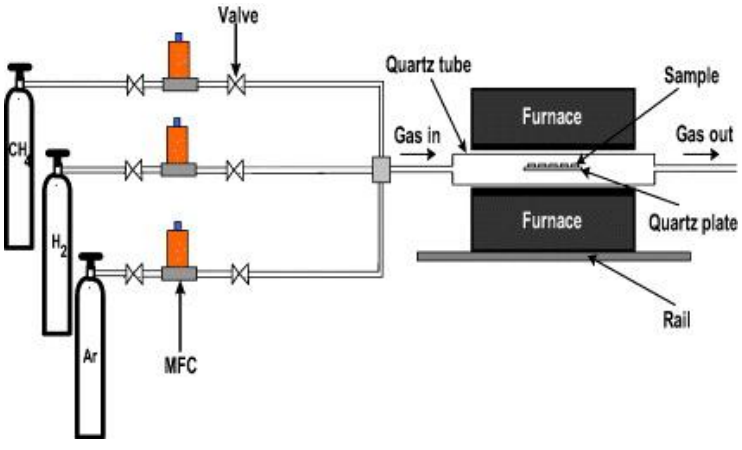
- رشد[2]:

در این مرحله با ورود گاز متان، به‌عنوان منبع کربن، به‌درون کوره در دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، فرآیند رسوب‌دهی آغاز می‌گردد. درطی واکنش کلی زیر کربن برروی فلز رسوب‌کرده و تشکیل گرافن می‌دهد [۲۵]:

$$CH_{4(g)} + 5S_{(Cu)} \rightleftharpoons Graphene + 2H_{2(g)} \qquad (۱-۱)$$

- خنک‌کردن[3]:

به‌منظور مجزا شدن کربن برروی لایه‌ی فلزی، و تشکیل لایه‌های گرافن فرآیند «خنک‌کردن» انجام می‌گیرد. تعداد لایه‌های گرافن تولیدی به سرعت خنک‌کردن[4] وابسته است. خنک‌کردن بسیار سریع می‌تواند از تشکیل لایه گرافن جلوگیری کند، درحالی که اگر این کار به آرامی انجام گیرد می‌تواند باعث ایجاد گرافیت شود [۲۴]. با سرعت خنک‌کردن ۱۰ درجه سانتی گراد در هر ثانیه، می‌توان بین ۳ تا ۴ لایه گرافن تولید کرد [۲۶].



شکل ۱-۳- نمای فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی بخار [۲۷]

[1] Annealing
[2] Growing
[3] Cooling
[4] Rate of cooling