

Research Paper

Design and Fabrication of Flexible Graphene Electrode with Visible Laser¹

Hedieh Pazokian², Maryam Bahreini³, Fateme Rajabi⁴

Received: 2025.01.01

Revised: 2025.03.14

Accepted: 2025.04.19

1. Introduction

Since the discovery of graphene and its electrical and mechanical potentials about 10 years ago, many efforts have been made to use it in future technologies. Graphene is carbon atoms in a honeycomb network in a layer one atom thick, which, due to its extraordinary properties, can be used in many applications such as making electrodes, sensors, transistors, and many other things. On the other hand, with the advancement of technology, the use of flexible devices and miniaturization in various industries, including wearable devices and biosensors, has received much attention.

The laser-induced graphene method has been proposed since 2014 for creating graphene on thin polymer films. The laser used in this process was a carbon dioxide laser with a wavelength of 10.6 μm . In this method, flexible polymer films containing carbon rings, especially polyimide, are irradiated using a laser under specific irradiation conditions, and thus, a porous graphene layer is created in the irradiated areas. This layer has unique properties for making electrodes used in sensors, supercapacitors, etc.

Due to the processes involved in laser-induced graphene, lasers with different wavelengths, from visible and ultraviolet to infrared, are capable of creating graphene. However, the quality and process of creating graphene are different. In this paper, the formation of graphene electrodes on polyimide polymer using laser irradiation with a wavelength of 445 nm is investigated. The effect of various irradiation parameters, including laser power, the overlap of the irradiated lines, and the laser scanning speed on the formation of graphene on

¹ <https://doi.org/10.22051/ijap.2025.49195.1442>

² Associate Professor, Photonics and quantum technologies research school, Nuclear science and technology research institute, Tehran, Iran. (Corresponding Author) Email: hpazokian@aeoi.org.ir

³ Assistant Professor, Physics department, Iran university of science and technology, Tehran, Iran. Email: m.bahreini@iust.ac.ir

⁴ Student, Physics department, Iran university of science and technology, Tehran, Iran. Email: fatemeh.rajabi7979@gmail.com



the polyimide sample, is investigated, and the optimal irradiation conditions for electrode formation are investigated.

2. Methodology

Polyimide films with a thickness of 60 microns were used to make the electrode. The sample was fixed on a microscope slide using a substrate and cleaned using ethanol. Then, it was irradiated under different conditions using a diode laser with a wavelength of 445 nm, which was placed on a moving table with the ability to move in the X and Y directions. After irradiation, the samples were examined using Raman spectroscopy and electron microscopy to examine chemical and morphological changes. The resistance of the samples after irradiation was measured using a multimeter.

3. Results and Discussion

The polyimide film is completely non-conductive before irradiation, and its resistance is more than 90 megaohms per square centimeter. By irradiating the sample with a power of 1 watt with different overlapping the laser irradiated lines, no change in the resistance of the sample is observed. However, by increasing the laser power to 1.5 watts, the resistance of the sample decreases sharply and reaches about 700 ohms. The amount of this reduction depends on the amount of overlap between the laser lines and is greater for higher overlap. Increasing the number of laser lines to 20 lines per inch causes a 100-ohm decrease in the resistance of the sample. Further increase in the laser power causes a further decrease in the resistance, and it reaches about 230 ohms. As the overlap amount increases further, the resistance first increases somewhat and then decreases. The decrease in resistance with increasing power is not continuous, and with increasing power to 2 watts, the sample resistance starts to increase and then decreases with increasing overlap. But the resistance changes at this power are much greater, around 900 ohms. This indicates the importance of laser power as a fundamental parameter in reducing the sample resistance.

On the other hand, the changes in the sample resistance also depend on the scanning speed. Although at first glance, at higher powers, the sample resistance can be reduced by increasing the scanning speed, this reduction in resistance with scanning velocity does not show the same behavior at different powers. For example, at a constant speed of 7 mm/s, irradiating the sample with higher powers leads to a reduction of 120 ohms in the sample resistance, while at a power of about 10% lower, the sample resistance is about 600 ohms. As the scanning speed increases, the resistance of the sample irradiated with 1.75 W decreases, but the resistance of the sample irradiated with lower power increases. This trend of resistance change with scanning speed continues up to about 14 mm/s and reverses at higher speeds. The differences in morphology on the surface at different powers and the increase in the

threshold power required to create graphene on the surface with increasing scan speed are the reasons for this different behavior.

In this study, the minimum resistance obtained by adjusting the irradiation parameters is about 80 ohms, which is related to the sample irradiated at the laser power of 2 W with a scanning velocity of 15 mm/s and 200 lines per inch. This resistance is sufficient to make electrodes used in energy storage devices and sensors and has a very low production cost. On the other hand, the results of this study show that changes in the morphology of the electrode surface, which is another important parameter in the performance of the electrode, can behave differently with changes in electrical resistance under different irradiation conditions. The SEM images of the irradiated surfaces show that the surface of the samples irradiated at 1.5 W and 2 W has a different porous structure compared to the sample irradiated at 1.75 W. However, the resistance of the sample irradiated at 1.75 W is lower than the other two samples. These changes have a great impact on the performance of the electrode, and therefore, the choice of irradiation conditions and the competition between these two parameters will be very important according to the desired application.

4. Conclusion

In this paper, graphene electrodes were created using the laser-induced graphene by a 445 nm laser on a polyimide polymer film. The polyimide film was irradiated using the laser under different irradiation conditions. The minimum resistance obtained by changing the laser power, the overlap of the irradiated lines (the number of lines per inch of a fixed area of the sample), and the scanning speed was 80 ohms. On the other hand, the change in the surface morphology of the sample, which is an important factor for electrode effective surface area, does not necessarily happen for the sample with the lowest electrical resistance. Therefore, the optimization of each factor for the intended application is essential.

Keywords: *Laser Induction, Graphene Electrode, Polyimide, Visible Laser.*

References

- [1] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Xie, J., "Graphene in photocatalysis: a review," *Small*, 12(48), 6640-6696, 2016. <https://doi.org/10.1002/sml.201600382>.
- [2] Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R.S., "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, 8(10), 3498-3502, 2008. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [3] Berry, V., "Impermeability of graphene and its applications," *Carbon*, 62, 1-10, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.



- [4] Zhang, Z., Zhu, H., Zhang, W., Zhang, Z., Lu, J., Xu, K., Liu, Y., and Saetang, V., "A review of laser-induced graphene: From experimental and theoretical fabrication processes to emerging applications," *Carbon*, 214, 118356, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118356>.
- [5] Avinash, K. and Patolsky, F., "Laser-induced graphene structures: From synthesis and applications to future prospects," *Materials Today*, 70, 104-136, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.10.009>.
- [6] Thaweekulchai, T., Sakdaphetsiri, K., and Schulte, A., "Ten years of laser-induced graphene: Impact and future prospect on biomedical, healthcare, and wearable technology," *Microchimica Acta*, 191, 292, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06350-z>.
- [7] Tan, R. K. L., Reeves, S. P., Hashemi, N., Thomas, D. G., Kavak, E., Montazami, R., and Hashemi, N. N., "Graphene as a flexible electrode: review of fabrication approaches," *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 17777-17803, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA05759H>.
- [8] Burke, M., Larrigy, C., Vaughan, E., Paterakis, G., Sygellou, L., Quinn, A. J., Herzog, G. g., Galiotis, C., and Iacopino, D., "Fabrication and electrochemical properties of three-dimensional (3D) porous graphitic and graphenelike electrodes obtained by low-cost direct laser writing methods," *ACS omega*, 5, 1540-1548, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03418>.
- [9] Yoon, H., Nah, J., Kim, H., Ko, S., Sharifuzzaman, M., Barman, S. C., Xuan, X., Kim, J., and Park, J. Y., "A chemically modified laser-induced porous graphene based flexible and ultrasensitive electrochemical biosensor for sweat glucose detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 311, 127866, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127866>.
- [10] Raccichini, R., Varzi, A., Wei, D., and Passerini, S., "Critical insight into the relentless progression toward graphene and graphene-containing materials for lithium-ion battery anodes," *Advanced materials*, 29(11), 1603421, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201603421>.
- [11] Wang, L., Wang, Z., Bakhtiyari, A. N., and Zheng, H., "A comparative study of laser-induced graphene by CO2 infrared laser and 355 nm ultraviolet (UV) laser," *Micromachines*, 11(12), 1094, 2020. <https://doi.org/10.3390/mi11121094>.
- [12] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., and Tour, J. M., "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers," *Nature communications*, 5(1), 5714, 2014. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>.
- [13] Chyan, Y., Cohen, J., Wang, W., Zhang, C., and Tour, J. M., "Graphene Art," *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), 3007-3011, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00391>.
- [14] Han, X., Ye, R., Chyan, Y., Wang, T., Zhang, C., Shi, L., Zhang, T., Zhao, Y., and Tour, J. M., "Laser-Induced Graphene from Wood Impregnated with Metal Salts and Use in Electrocatalysis," *ACS Applied Nano Materials*, 1(9), 5053-5061, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01163>.

- [15] Shokurov, A. V. and Menon, C ",.Laser-Induced Graphene Electrodes for Electrochemistry Education and Research," ed: ACS Publications, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c01237>.
- [16] Mulser, P. and Bauer, D., "High power laser-matter interaction", *Springer Science & Business Media*, 238, 2010. 10.1007/978-3-540-46065-7.
- [17] Yin, J., Yang, L., Yang, X., Zhu, H., Wang, D., Ke, L., Wang, Z., Wang, G., and Zeng, X., "High-power laser-matter interaction during laser powder bed fusion," *Additive Manufacturing*, 29, 100778, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100778>.
- [18] Kumar, A., Pathak, A., Kumar, A., and Kumar, A., "Physics of laser-matter interaction in laser-based manufacturing," in *Laser-based technologies for sustainable manufacturing*, ed: CRC Press, 45-54, 2023 .
- [19] Malik, H. K., *Laser-matter interaction for radiation and energy*: CRC press, 2021. <https://doi.org/10.1201/b21799>.
- [20] Dreyfus, R., "CN temperatures above laser ablated polyimide," *Applied Physics A*, 55, 335-339, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF00324081>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).



طراحی و ساخت الکترودهای انعطاف پذیر گرافنی با تابش لیزر مرئی^۱

هدیه پاکیان^{۲*}، مریم بحرینی^۳ و فاطمه رجبی^۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۳۰

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال پانزدهم، پیاپی ۴۱، تابستان ۱۴۰۴

صص ۸۵ - ۹۶

چکیده:

در این مقاله ساخت الکترودهای گرافنی بر روی فیلم پلی ایمید با پدیده القای لیزری گرافن مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از لیزر مرئی با طول موج ۴۴۵ نانومتر برای ایجاد گرافن در سطح استفاده شد. تشکیل گرافن بر روی سطح پس از تابش با استفاده از طیف سنجی رامان و پراش اشعه ایکس نمونه تابیده شده مورد آزمایش قرار گرفت. یک مولتی متر الکتریکی و یک میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی اثر کمیت های تابش مانند توان لیزر، همپوشانی خطوط تابش داده شده با لیزر و سرعت پایش لیزر، به ترتیب بر مقاومت الکتریکی و ریخت شناسی سطح استفاده شد. نتایج نشان دهنده تشکیل گرافن متخلخل با ساختارهای مختلف بر روی سطح با استفاده از فرآیند القای لیزری گرافن است. کمینه مقاومت الکتریکی ۸۰ اهم با شرایط تابش مشخص بدست آمد. با این حال، از آنجایی که ریخت شناسی سطح کمیت مهمی بر کیفیت الکترودها در بسیاری از کاربردها چون دستگاه های ذخیره ساز انرژی است، و با توجه به نتایج این پژوهش، باید شرایط تابش را برای ایجاد الکترودها با توجه به کاربرد مورد نظر بهینه کرد.

واژگان کلیدی: القای لیزری، الکترودهای گرافنی، پلی ایمید، لیزر مرئی.

^۱ <https://doi.org/10.22051/ijap.2025.49195.1442>

^۲ دانشیار، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران. (نویسنده مسئول) Email: hpazokian@aeoi.org.ir

^۳ استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران. Email: m.bahreini@iust.ac.ir

^۴ دانشجوی دکتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران. Email: fatemeh.rajabi7979@gmail.com



۱. مقدمه

از زمان کشف گرافن و پتانسیل‌های الکتریکی و مکانیکی آن از حدود ۱۰ سال پیش تلاش‌های زیادی برای استفاده از آن در فناوری‌های آینده شده است [۶-۱]. گرافن در حقیقت اتم‌های کربن در یک شبکه لانه زنبوری در لایه‌ای به ضخامت یک اتم است که با توجه به ویژگی‌های شگرف، توانایی استفاده در بسیاری از کاربردها مثل ساخت الکترودها، حسگرها، ترانزیستورها و بسیاری موارد دیگر را دارد [۹-۷]. از طرفی با پیشرفت فناوری استفاده از ابزارهای انعطاف‌پذیر و نیز کوچک‌سازی در صنایع مختلف از جمله ابزارهای پوشیدنی و حسگرهای زیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. گرافن به دلیل ویژگی‌های الکتریکی و مکانیکی خارق‌العاده و همچنین با توجه به ابعاد آن پتانسیل زیادی برای ساخت الکترودها در چنین کاربردهایی دارد. استفاده از گرافن در حسگرهای حرکت، زیستی و حسگرهای گاز بارها گزارش شده است. باتری‌ها مثال مهم دیگری برای استفاده از گرافن هستند و پیش‌بینی شده است که گرافن بتواند در آینده جایگزین مناسبی برای باتری‌های لیتیوم یونی باشد [۱۰].

امروزه روش‌های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد. اگرچه، به صورت کلی چهار روش برای ساخت الکترودهای گرافنی انعطاف‌پذیر ارائه شده است. این روش‌ها شامل روش سنتز آلی، لایه-برداري اکسید گرافن، رسوب بخار شیمیایی و رشد همبافته است [۱۱]. با این حال این روش‌ها دارای نقص‌هایی مانند نیاز به انرژی زیاد، بازده پایین، هزینه بالا و آلودگی محیطی هستند که کاربردهای صنعتی آن‌ها را محدود می‌کند. به عنوان مثال، گرافن ایجاد شده با لایه‌برداري مکانیکی، رسانایی بسیار بالایی دارد اما از لحاظ اندازه کوچک بوده و دارای شکل نامنظم است.

روش القای لیزری گرافن یکی از روش‌هایی است که از سال ۲۰۱۴ برای ایجاد گرافن روی فیلم‌های نازک پلیمری ارائه شده است [۱۲]. لیزر مورد استفاده در این فرآیند لیزر گاز کربنیک با طول موج $10/6 \mu m$ بود. در این روش فیلم‌های قابل انعطاف پلیمری شامل حلقه‌های کربنی به ویژه پلی‌ایمید با استفاده از لیزر و تحت شرایط ویژه مورد تابش قرار گرفته می‌شود. به این ترتیب در نواحی تابش‌دیده، لایه متخلخل گرافن ایجاد می‌شود که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد برای ساخت الکترودهای مورد استفاده در حسگرها، ابرخازن‌ها و غیره است. این فرآیند امروزه جهت ساخت الکترودها در ابزارهای مختلف از جمله ابزارهای ذخیره انرژی و حسگرها بسیار مورد توجه است. این موضوع به دلیل سادگی و هزینه کم این فرآیند نسبت به سایر فرآیندها برای ایجاد الکترودهای گرافنی بوده و از زمان کشف این فرآیند مواد مختلفی از پارچه تا کاغذ برای این کار استفاده شده‌اند [۱۳ و ۱۴].



با توجه به فرآیندهای درگیر در القای لیزری گرافن، لیزرهایی با طول موج های متفاوت از مرئی و فرابنفش تا مادون قرمز توانایی ایجاد گرافن با فرآیند القای لیزری را دارند. با این حال کیفیت و روش ایجاد گرافن در آن ها می تواند تا حدودی متفاوت باشد. با این وجود، در اغلب گزارش های اعلام شده از لیزر CO₂ با طول موج $10/6 \mu m$ برای این فرآیند استفاده شده است. به همین منظور در این مقاله به بررسی ایجاد الکترودهای گرافنی روی پلیمر پلی ایمید با استفاده از تابش لیزر با طول موج مرئی ۴۴۵ نانومتر پرداخته می شود. اثر کمیت های مختلف تابش دهی شامل توان لیزر، میزان همپوشانی خطوط تابش دهی شده و سرعت پایش لیزر در ایجاد گرافن روی نمونه پلی ایمید بررسی و بهینه شرایط تابش برای ایجاد الکتروود مورد بررسی قرار می گیرد.

۲. چیدمان، مواد و روش آزمایش

برای ساخت الکتروود از فیلم های پلی ایمید با ضخامت ۶۰ میکرون استفاده شده است. نمونه با استفاده از زیر لایه روی لام میکروسکوپ محکم شده و با استفاده از اتانول تمیز شد. سپس با استفاده از یک لیزر دیود با طول موج ۴۴۵ nm که روی یک میز متحرک با توانایی جابه جایی در راستای X و Y قرار گرفته بود، با شرایط مختلف مورد تابش قرار داده شد. برای بررسی تاثیر کمیت های تابش دهی بر ویژگی های گرافن ایجاد شده، نمونه های مستطیل شکل با ابعاد $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ، با استفاده از توان، سرعت و تعداد خط تابش دهی شده در هر اینچ از عرض نمونه (در راستای Y) که معیاری از میزان مختلف همپوشانی خطوط لیزر است، مورد تابش قرار گرفتند. همچنین با توجه به اینکه بسیاری از انواع حسگرها دارای ساختار سه الکتروودی هستند، تعدادی از شرایط آزمایش برای هر دو ساختار (مستطیلی و سه الکتروودی) مورد بررسی قرار گرفت. پس از تابش دهی نمونه ها جهت بررسی تغییرات شیمیایی و ریخت شناسی با استفاده از طیف سنجی رامان و میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی مقاومت الکتریکی الکترودهای ایجاد شده، مقاومت نمونه ها پس از تابش دهی با استفاده از یک مولتی متر اندازه گیری شد. بدین منظور پروب های مولتی متر در نقاط مختلف سطح و با فاصله مشخص (حدود ۱cm) قرار گرفته و مقاومت سطح ۵ بار در قسمت های مختلف سطح با خطای کمتر از ۱۰ اهم اندازه گیری شدند.

۳. نتایج

جهت بررسی تاثیر کمیت های تابش دهی بر ویژگی های نمونه، نمونه ها با توان های مختلف لیزر ۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲ وات، سرعت اسکن ۸-۱۵ mm/s و میزان همپوشانی مختلف ۲۰، ۲۲۰ و

۲۳۰ خط در اینچ مورد تابش قرار گرفتند. شکل (۱) تصاویر تعدادی از نمونه‌های تابش‌دهی شده برای ایجاد الکتروود مستطیلی و ساختار سه الکتروودی را نشان می‌دهد.

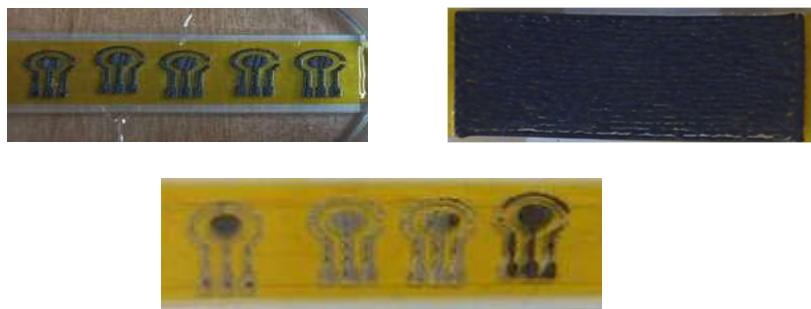


Fig. 1 Optical image of a rectangular electrode and three-electrode patterns created under different irradiation conditions.

شکل ۱ تصویر نوری از یک الکتروود مستطیلی و الگوهای سه الکتروودی ایجاد شده در شرایط مختلف تابش‌دهی.

همان‌طور که در تصویر مشخص است، سطوح تعدادی از نمونه‌ها بعد از تابش‌دهی کاملاً سیاه شده است. درحالی‌که سطح تعدادی از الگوها به صورت نایکنواخت دچار تغییراتی شده‌اند. میزان تغییرات ایجاد شده روی سطح نمونه به میزان زیادی به کمیت‌های تابش‌دهی به‌ویژه توان لیزر و سرعت پایش نمونه دارد. در توان‌های کمتر از ۱ وات، تابش لیزر در محدوده سرعت‌های پایش مورد استفاده در این آزمایش، تنها منجر به ذوب نمونه می‌شود. این توان در حقیقت توان آستانه برای ایجاد گرافن روی سطح نمونه است. با این حال باید بیان داشت که با افزایش سرعت پایش، توان آستانه بالاتری برای ایجاد گرافن نیاز است.

با افزایش توان لیزر و با ایجاد گرافن روی سطح نمونه، سطح شروع به سیاه شدن می‌کند. افزایش بیشتر توان لیزر بالاتر از یک حد مشخص که در این آزمایش حدود ۲ وات است منجر به تخریب سطح نمونه شده و ذرات کنده شده در اطراف نمونه پخش می‌شود.



برای بررسی تغییرات شیمیایی و ایجاد گرافن روی سطح نمونه، یک نمونه تابش دهی شده با مقاومت کم با طیف سنج رامان مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۲) (الف و ب) به ترتیب طیف رامان و پراش پرتو ایکس گرفته شده از نمونه را نشان می دهد.

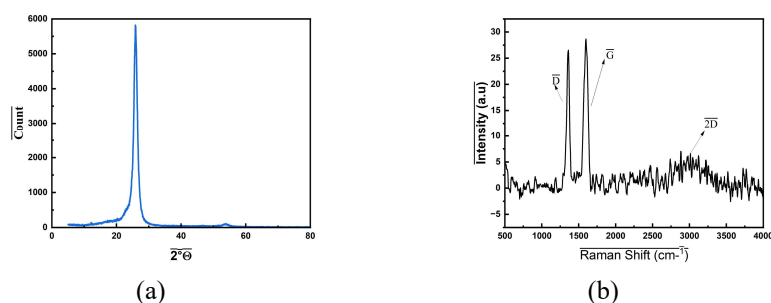


Fig. 2 (a) Raman spectrum, and (b) XRD spectrum taken from the sample irradiated at 1.75 W and scanning speed of 10 mm/s.

شکل ۲ (الف) طیف رامان و (ب) طیف XRD گرفته شده از نمونه تابش داده شده در توان ۱/۷۵ W و سرعت ۱۰ mm/s.

همان طور که در طیف مشخص است، با تابش نمونه در توان ۱/۷۵ W قله گرافن در طول موج های حدود 1360 cm^{-1} ، 1590 cm^{-1} و یک قله پهن حول 2900 cm^{-1} ، که به ترتیب مربوط به قله های D، G و ۲D در گرافن هستند ایجاد می شود. بنابراین این طیف به روشنی ایجاد گرافن روی نمونه را نشان می دهد. نوار D بیانگر نقوص ایجاد شده در نمونه و نوار ۲D، اطلاعاتی از تعداد لایه های گرافن می دهد. هرچند شدت نوار D نشان دهنده ایجاد نقوص در نمونه است، اما پایین بودن نسبت شدت D به G نشان دهنده کیفیت مناسب گرافن ایجاد شده است. از طرفی پهن بودن قله ۲D و نیز نسبت شدت قله ۲D به G که حدود ۰/۸۵ است، بیانگر ایجاد گرافن چند لایه روی سطح و نوار G بیانگر ارتعاشات کششی پیوند SP^2 اتم های کربن است. همچنین همان طور که شکل (۲-ب) نشان می دهد، طیف XRD نمونه تابش داده شده دارای یک قله تیز در 25.8° و یک قله پهن با شدت پایین در حدود 53° است. قله اول مربوط به صفحات گرافن با شبکه بلوری ۰۰۲ و با فاصله تقریبی $3/4$ آنگستروم و نشان دهنده درجه بالا گرافیت شدن نمونه، و پیک دوم در اثر ناخالصی های موجود در نمونه از جمله ذرات فیلم پلی ایمید است. از طرفی تقارن قله ۰۰۲ با دنباله در زوایای کمتر از 25.8° بیانگر افزایش فاصله لایه های گرافنی است که به دلیل پخش شدن نقوص در لایه های

شش ضلعی گرافن ایجاد شده است [۱۲]. اندازه بلوری در امتداد محور ۰۰۲ با استفاده از رابطه (۱) قابل محاسبه است:

$$L_{002} = \frac{0.89 \lambda}{B_{1/2}(2\theta) \cos(\theta)} \quad (1)$$

که در آن، λ طول موج پرتو X ، $1/54$ آنگستروم و $B_{1/2}(2\theta)$ برحسب رادیان، پهنای قله ۰۰۲ در بیشینه موثر است [۱۲]. با استفاده از طیف XRD ، L_{002} حدود ۸ نانومتر بدست می آید. باید بیان داشت که طیف XRD نمونه های با مقاومت بالاتر (در اینجا نشان داده نشده است)، شامل قله هایی در محدوده ۱۰-۱۲ nm که بیانگر ایجاد اکسید گرافن در نمونه است.

به منظور بررسی مقاومت الکتریکی الکترودهای ایجاد شده، مقاومت نمونه ها پس از تابش دهی با استفاده از مولتی متر اندازه گیری شد. شکل (۳) (الف و ب) به ترتیب نمودار تغییرات مقاومت نمونه برحسب توان ها در همپوشانی های مختلف، و سرعت های پایش مختلف نشان می دهد:

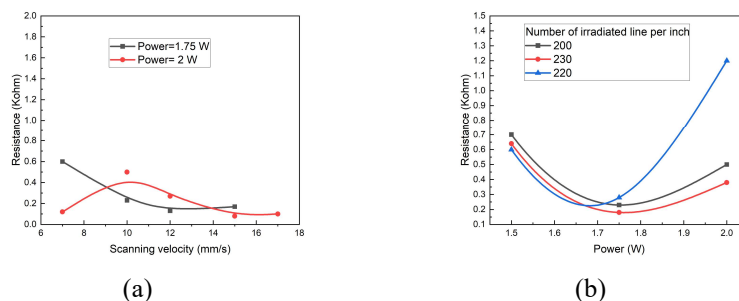


Fig. 3 Sample resistance in terms of (a) laser power for different number of lines per inch, and (b) scanning speed at two different laser powers.

شکل ۳ نمودار مقاومت نمونه ها برحسب (الف) توان لیزر برای تعداد خط در اینچ متفاوت و (ب) سرعت پایش در دو توان مختلف.

فيلم پلی ایمید قبل از تابش دهی کاملاً نارسا بوده و مقاومت آن بیش از ۹۰ مگا اهم بر سانتی متر مربع است. با تابش دهی نمونه با توان ۱ وات با میزان متفاوت از همپوشانی خطوط لیزر، تغییری در مقاومت نمونه ایجاد نمی شود. درحالی که با افزایش توان لیزر به ۱/۵ وات، مقاومت نمونه به شدت کاهش یافته و به حدود ۷۰۰ اهم می رسد. میزان این کاهش به میزان همپوشانی خطوط لیزری نیز بستگی داشته و با افزایش میزان همپوشانی بیشتر است. به صورتی که افزایش تعداد خطوط لیزر به میزان ۲۰ خط در اینچ، سبب کاهش ۱۰۰ اهمی در مقاومت نمونه می شود. افزایش بیشتر توان لیزر سبب کاهش بیشتر مقاومت و رسیدن آن به حدود ۲۳۰ اهم می شود. با افزایش میزان همپوشانی،



مقاومت ابتدا تا حدی افزایش و سپس کاهش می یابد. کاهش مقاومت با افزایش توان ادامه دار نبوده و با افزایش توان به ۲ وات مقاومت نمونه شروع به افزایش کرده و دوباره مقاومت نمونه با افزایش همپوشانی ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. با این حال میزان تغییرات مقاومت در این توان بسیار بیشتر و حدود ۹۰۰ اهم است. این موضوع نشان دهنده اهمیت توان لیزر به عنوان کمیت اساسی در کاهش مقاومت نمونه می باشد.

از طرفی همان طور که در شکل (۳-ب) مشخص است، تغییرات مقاومت نمونه به سرعت پایش نیز بستگی دارد. هرچند در نگاه اول در توان های بالاتر می توان با سرعت های پایش بیشتر مقاومت نمونه را کاهش داد، با این حال این کاهش مقاومت با تغییرات سرعت در توان های مختلف رفتار یکسانی را از خود نشان نمی دهد. به عنوان مثال، همان طور که در نمودار مشخص است، در سرعت ثابت 7 mm/s تابش نمونه با توان بالاتر منجر به کاهش مقاومت نمونه تا ۱۲۰ اهم شده است، در حالی که در توان حدود ۱۰٪ پایین تر مقاومت نمونه حدود ۶۰۰ اهم است. با افزایش سرعت مقاومت در نمونه تابش داده شده با توان $1/75 \text{ W}$ کاهش می یابد، اما مقاومت نمونه تابش داده شده با توان کمتر افزایش می یابد. این روند تغییر مقاومت با سرعت پایش تا سرعت حدود 14 mm/s ادامه داشته و در سرعت های بالاتر معکوس می شود. تفاوت مورفولوژی روی سطح در توان های مختلف و نیز افزایش توان آستانه مورد نیاز برای ایجاد گرافن روی سطح با افزایش سرعت پایش از دلایل این رفتار متفاوت است.

همان طور که اشاره شد، ریخت شناسی سطح الکتروود یکی از کمیت های مهم در بکارگیری آن در کاربردهای مختلف به ویژه ابزارهای ذخیره انرژی است. به منظور بررسی ساختار ایجاد شده و تغییرات ریخت شناسی روی سطح نمونه بعد از تابش در توان های مختلف، تعدادی از نمونه های با مقاومت پایین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تابش داده شده در توان $1/5$ ، $1/75$ و ۲ وات را نشان می دهد.

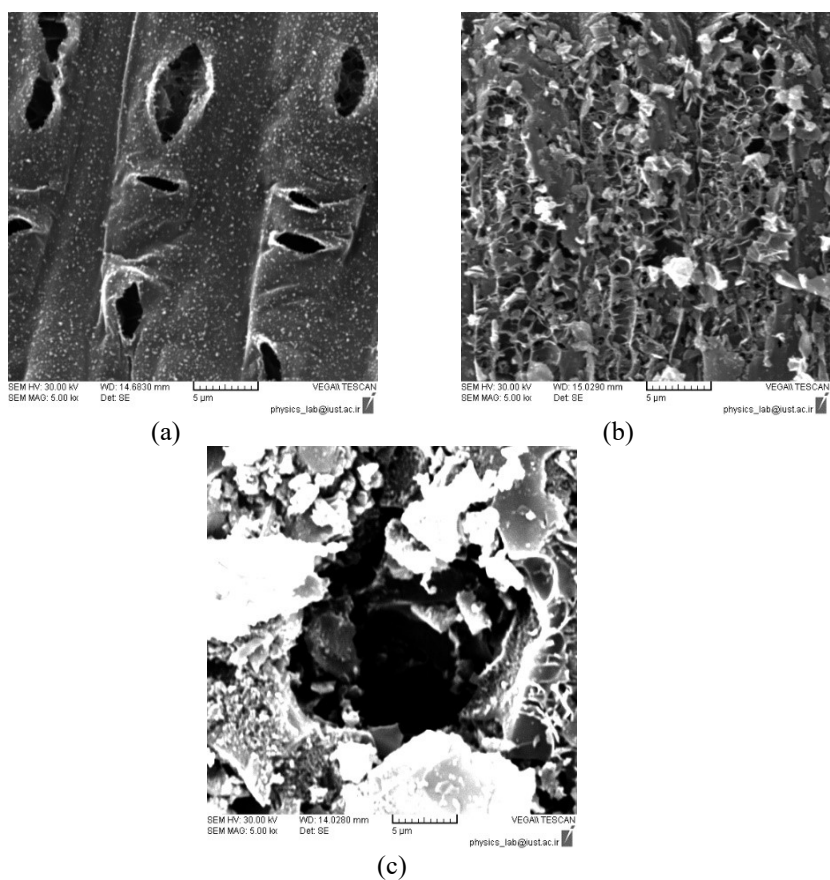


Fig. 4 Electron microscope images of samples irradiated at constant scanning speed and overlap, and laser power of (a) 1.5 W, (b) 1.75 W, and (c) 2 W.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های تابش داده شده در سرعت اسکن و همپوشانی ثابت و توان (الف) ۱/۵ وات، (ب) ۱/۷۵ وات و (ج) ۲ وات.

همان‌طور که از تصاویر مشخص است، در اثر تابش نمونه در توان ۱/۵ وات، مواد از سطح نمونه کنده شده و در اثر این کندگی ساختار لانه زنبوری در ابعاد زیر ۵ میکرون روی سطح نمونه ایجاد شده است. این ساختار کاملاً متخلخل بوده و به صورت کمابیش یکنواخت روی سطح پخش شده است. با افزایش توان لیزر در ۱/۷۵ وات حفره‌های میکرونی با ابعاد ۵-۱ میکرون در نقاطی از سطح ایجاد شده و ذرات زیرمیکرونی در کل سطح دیده می‌شوند. ایجاد حفره‌های میکرونی روی سطح



نمونه می تواند ناشی آزاد شدن گاز حین شکستن و باز ترکیب پیوندها در نمونه در اثر برهم کنش با لیزر باشد. به عبارت دیگر تابش لیزر سبب پیرولیز آنی پیش ساز و در نتیجه شکستن و ترکیب دوباره ی پیوندهای شیمیایی و آزاد شدن گاز می شود. افزایش بیشتر توان تا ۲ وات منجر به کندگی وسیع در سطح نمونه شده و در اثر این کندگی مواد کنده شده روی سطح نمونه پخش شده و ساختاری غیر یکنواخت روی نمونه ایجاد شده است.

۴. بحث

الکترودها از اجزای حیاتی در فرآیندهای الکتروشیمیایی بوده و ماهیت و عملکرد آن ها نقش اساسی در به کارگیری آن ها دارند. برخی از الکترودها مثل فولاد ضد زنگ و گرافیت سرب مدادی ارزان قیمت هستند، درحالی که برخی دیگر گران بوده و به ساختار پیچیده ای نیاز دارند. به همین دلیل ساخت الکترودهای ارزان قیمت بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱۵]. از طرفی همان طور که در مقدمه بیان شد، امروزه الکترودهای گرافنی با توجه به مزایای زیاد بسیار مورد توجه قرار دارند. با این حال هزینه بالای تولید گرافن مانع از پیشرفت مناسب در این حوزه شده است. برهم کنش لیزر با ماده به منظور ایجاد ویژگی های منحصر به فرد روی سطح نمونه از زمان ساخت لیزر بسیار مورد توجه بوده است و پژوهشگران بسیاری در این زمینه به بررسی نوع برهم کنش لیزر با ماده در رژیم های مختلف تابش پرداخته اند [۱۶-۱۹]. به صورت کلی برهم کنش لیزر با ماده منجر به دو فرآیند فتوحرارتی یا فتوشیمیایی و یا ترکیب هر دو فرآیند می شود. نوع این برهم کنش به ویژه به طول موج لیزر مورد استفاده و میزان جذب ماده مورد نظر در طول موج لیزر دارد. لیزرهای با طول موج کوتاه معمولاً از راه فرآیندهای فتوشیمیایی با نمونه برهم کنش می کنند، در حالی که فرآیند غالب در برهم کنش ماده با طول موج های بلند در محدود مادون قرمز فرآیند حرارتی است. در فرآیند فتوشیمیایی برهم کنش لیزر با ماده به دلیل انرژی کافی فوتون، پیوندهای کوالانسی به صورت مستقیم شکسته می شوند. اما در فرآیندهای حرارتی، برهم کنش لیزر از راه افزایش ارتعاشات در پیوندها با انتقال حرارت منجر به شکستن پیوند می شود. افزایش دما در برهم کنش های حرارتی در طول موج مادون قرمز بسیار زیاد بوده و دما در این فرآیند به صورت محلی و جایگزیده تا چند هزار درجه سانتی گراد افزایش می یابد. این افزایش دما برای شکستن پیوندهای کربنی موجود در پلی ایمید کافی بوده و به آسانی منجر به شکستن آن ها می شود [۲۰]. حین فرآیند القای لیزری گرافن در اثر برهم کنش فیلم پلی ایمید با لیزر، بسیاری از پیوندهای C-O، C=O و N=C در پلی ایمید شکسته شده و بعد از باز ترکیب به صورت گاز آزاد شده و نانوصفحات گرافن متخلخل با ساختار

شبکه‌های هفت‌ضلعی و شش‌ضلعی متشکل از بیش از ۸۵ درصد کربن تولید می‌کنند [۹، ۱۱]. باز ترکیب این پیوندها منجر به تشکیل و ایجاد ساختار گرافنی می‌شود. با این حال سازوکار تشکیل گرافن القا شده با لیزر (LIG) با توجه به طول موج لیزر مورد استفاده متفاوت است. در مورد تابش لیزر مادون قرمز، اثر فتوحرارتی برای توضیح انتقال انرژی پیشنهاد شده است. از سوی دیگر، لیزر ماوراء بنفش به احتمال زیاد سبب ایجاد یک فرآیند فتوشیمیایی می‌شود. در مورد لیزر مرئی که در این آزمایش از آن استفاده شده است، هر دو اثر فتوحرارتی و فتوشیمیایی به تشکیل LIG کمک می‌کنند. به عبارت دیگر با تابش لیزر پالسی، اتم‌های کربن SP^3 روی پلی‌ایمید به صورت فتوحرارتی و به میزان کمتر فتوشیمیایی به اتم‌های کربن SP^2 تبدیل می‌شوند.

صرف‌نظر از طول موج لیزر مورد استفاده برای ایجاد گرافن روی نمونه، کمیت‌های تابش‌دهی شامل توان لیزر، سرعت پایش لیزر یا نمونه و میزان همپوشانی خطوط تابش‌دهی شده تاثیر زیادی روی کیفیت و میزان گرافن ایجاد شده روی نمونه و در نتیجه عملکرد الکترودهای ایجاد شده دارند. بنابراین با توجه به امکان تغییر و تنظیم کمیت‌های تابش‌دهی در فرآیند القای لیزری گرافن، کنترل ویژگی‌های سطح الکتروود فرآیندی ممکن و قابل توجه است. در این پژوهش کمینه مقاومت بدست آمده با تنظیم کمیت‌های تابش‌دهی حدود ۸۰ اهم است که مربوط به نمونه تابش‌داده‌شده در توان 2 W با سرعت 15 mm/s و تعداد ۲۰۰ خط در هر اینچ از عرض نمونه می‌باشد. این مقاومت برای استفاده از الکتروود در ابزارهای ذخیره انرژی و حسگرها مناسب بوده و هزینه تولید بسیار کمی دارد. از طرفی نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که تغییرات ریخت‌شناسی سطح الکتروود که کمیت مهم دیگری در عملکرد الکتروود است، می‌تواند رفتار متفاوتی با تغییرات مقاومت الکتریکی در شرایط مختلف تابش‌دهی داشته باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۴) و مقایسه میزان مقاومت بدست آمده برای نمونه‌های تابش‌داده‌شده در توان‌های مختلف و با سرعت اسکن و همپوشانی یکسان (به ترتیب 10 mm/s و 200 mm/s خط در اینچ)، سطح نمونه تابش‌داده شده با توان $1/5\text{ W}$ و 2 W نسبت به نمونه تابش‌داده شده در توان $1/75\text{ W}$ دارای ساختار متخلخل متفاوت و با وسعت بیشتری است. همچنین تخلخل ایجاد شده در نمونه تابش‌داده‌شده در توان $1/5\text{ W}$ بسیار یکنواخت‌تر از نمونه تابش‌داده شده در توان 2 W و مقاومت نمونه تابش‌داده شده با توان $1/75\text{ W}$ و ات از دو نمونه دیگر کمتر است. این تغییرات تاثیر زیادی روی عملکرد الکتروود داشته و بنابراین انتخاب شرایط تابش‌دهی و همچنین رقابت بین این دو کمیت با توجه به کاربرد مورد نظر بسیار مهم خواهد بود.



۵. نتیجه گیری

در این مقاله الکترودهای گرافنی با استفاده از فرآیند القای لیزری گرافن با استفاده از لیزر nm ۴۴۵ روی فیلم پلیمر پلی ایمید ایجاد شد. در این فرآیند فیلم پلی ایمید با استفاده از لیزر در شرایط مختلف، تابش دهی و مورد بررسی قرار گرفت. کمینه مقاومت بدست آمده با تغییر توان، میزان همپوشانی خطوط تابش دهی (تعداد خط در هر اینچ از مساحت ثابتی از نمونه) و سرعت پایش، ۸۰ اهم است. با این حال نتایج نشان می دهد که تغییرات ریخت شناسی سطح نمونه و به عبارت دیگر افزایش سطح موثر ایجاد شده روی الکتروود در اثر ایجاد ساختار متخلخل لزوماً با کاهش مقاومت در یک راستا نیستند. بنابراین لزوم بررسی و بهینه سازی هر کدام از این عوامل برای کاربرد مورد نظر ضروری است.

۶. تقدیر و تشکر

برخود لازم می دانیم از زحمات و همکاری جناب آقای محسن منتظرالقائم در انجام آزمایش ها سپاسگزاری کنیم.

منابع

- [1] Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A. and Xie, J., "Graphene in photocatalysis: a review," *Small*, 12(48), 6640-6696, 2016. <https://doi.org/10.1002/smll.201600382>.
- [2] Stoller, M.D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R.S., "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, 8(10), 3498-3502, 2008. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.
- [3] Berry, V., "Impermeability of graphene and its applications," *Carbon*, 62, 1-10, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.
- [4] Zhang, Z., Zhu, H., Zhang, W., Zhang, Z., Lu, J., Xu, K., Liu, Y., and Saetang, V., "A review of laser-induced graphene: From experimental and theoretical fabrication processes to emerging applications," *Carbon*, 214, 118356, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118356>.
- [5] Avinash, K. and Patolsky, F., "Laser-induced graphene structures: From synthesis and applications to future prospects," *Materials Today*, 70, 104-136, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.10.009>.
- [6] Thaweekulchai, T., Sakdaphetsiri, K., and Schulte, A., "Ten years of laser-induced graphene: Impact and future prospect on biomedical, healthcare, and wearable technology," *Microchimica Acta*, 191, 292, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06350-z>.
- [7] Tan, R. K. L., Reeves, S. P., Hashemi, N., Thomas, D. G., Kavak, E., Montazami, R., and Hashemi, N. N", "Graphene as a flexible electrode: review of fabrication approaches,"



- Journal of Materials Chemistry A*, 5, 17777-17803, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA05759H>.
- [8] Burke, M., Larrigy, C., Vaughan, E., Paterakis, G., Sygellou, L., Quinn, A. J., Herzog, G. g., Galiotis, C., and Iacopino, D., "Fabrication and electrochemical properties of three-dimensional (3D) porous graphitic and graphenelike electrodes obtained by low-cost direct laser writing methods," *ACS omega*, 5, 1540-1548, 2020. <https://doi/full/10.1021/acsomega.9b03418>.
- [9] Yoon, H., Nah, J., Kim, H., Ko, S., Sharifuzzaman, M., Barman, S. C., Xuan, X., Kim, J., and Park, J. Y., "A chemically modified laser-induced porous graphene based flexible and ultrasensitive electrochemical biosensor for sweat glucose detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 311, 127866, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127866>.
- [10] Raccichini, R., Varzi, A., Wei, D., and Passerini, S., "Critical insight into the relentless progression toward graphene and graphene-containing materials for lithium-ion battery anodes," *Advanced materials*, 29(11), 1603421, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201603421>.
- [11] Wang, L., Wang, Z., Bakhtiyari, A. N., and Zheng, H., "A comparative study of laser-induced graphene by CO2 infrared laser and 355 nm ultraviolet (UV) laser," *Micromachines*, 11(12), 1094, 2020. <https://doi.org/10.3390/mi11121094>.
- [12] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., and Tour, J. M., "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers," *Nature communications*, 5(1), 5714, 2014. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>.
- [13] Chyan, Y., Cohen, J., Wang, W., Zhang, C., and Tour, J. M., "Graphene Art," *ACS Applied Nano Materials*, 2(5), 3007-3011, 2019. <https://doi/abs/10.1021/acsanm.9b00391>.
- [14] Han, X., Ye, R., Chyan, Y., Wang, T., Zhang, C., Shi, L., Zhang, T., Zhao, Y., and Tour, J. M., "Laser-Induced Graphene from Wood Impregnated with Metal Salts and Use in Electrocatalysis," *ACS Applied Nano Materials*, 1(9), 5053-5061, 2018. <https://doi/abs/10.1021/acsanm.8b01163>.
- [15] Shokurov, A. V. and Menon, C" ., "Laser-Induced Graphene Electrodes for Electrochemistry Education and Research," ed: ACS Publications, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c01237>.
- [16] Mulser, P. and Bauer, D., "High power laser-matter interaction", *Springer Science & Business Media*, 238, 2010. 10.1007/978-3-540-46065-7.
- [17] Yin, J., Yang, L., Yang, X., Zhu, H., Wang, D., Ke, L., Wang, Z., Wang, G., and Zeng, X., "High-power laser-matter interaction during laser powder bed fusion," *Additive Manufacturing*, 29, 100778, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100778>.
- [18] Kumar, A., Pathak, A., Kumar, A., and Kumar, A., "Physics of laser-matter interaction in laser-based manufacturing," in *Laser-based technologies for sustainable manufacturing*, ed: CRC Press, 45-54, 2023 .
- [19] Malik, H. K., *Laser-matter interaction for radiation and energy*: CRC press, 2021. <https://doi.org/10.1201/b21799>.
- [20] Dreyfus, R., "CN temperatures above laser ablated polyimide," *Applied Physics A*, 55, 335-339, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF00324081>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

