

# حسگری گاز اتانول با گرافن فلوئوردار تک لایه در اتصالات اهمی و ترانزیستوری

مبینا بوالحسنی، آسیه السادات کاظمی\*، سیدمحمدامین طباطبایی

دانشکده فیزیک دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

پست الکترونیکی: asiehsadat\_kazemi@iust.ac.ir

## چکیده:

گرافن، ماده دوبعدی کربنی با خواصی نظیر سطح مقطع بالا و رسانایی الکتریکی عالی، کاربردهای وسیعی در ساخت حسگرهای ترکیبات آلی فرار دارد. این حسگرها با تغییر خواص الکتریکی گرافن، در مواجهه با مولکولهای ترکیبات آلی فرار، امکان تشخیص و اندازه گیری این ترکیبات را فراهم می کنند. چنین حسگرهایی در پایش کیفیت هوا و محیط زیست اهمیت زیادی دارند. در این مطالعه، حسگر مبتنی بر اتصال تک لایه گرافن-سیلیکون با استفاده از روش فوتولیتوگرافی و انتقال تر، ساخته شد. برای افزایش کارایی، گرافن با پلاسمای گاز SF<sub>6</sub> به گرافن فلوئوردار نیم رسانا تبدیل شد و سپس، عملکرد این حسگر در تشخیص گاز اتانول هم در حالت اهمی و هم در حالت ترانزیستوری مورد ارزیابی قرار گرفت. مشخصه یابی سطح این حسگر با استفاده از روش های مختلفی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی انجام و اثرات فلوئوردار شدن بر گرافن از طریق طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و طیف سنجی بازتاب کلی تضعیف شده، بررسی شد. در نهایت، عملکرد حسگر با اندازه گیری تغییرات جریان-ولتاژ در حضور گاز اتانول ارزیابی شد. از نظر مکانیسم عملکرد، جذب اتانول در سطح گرافن فلوئوردار نیم رسانا، منجر به الکترون دهی و افزایش تعداد حامل های بار می شود. این تغییرات الکتریکی، اساس عملکرد حسگر برای تشخیص اتانول است. نتایج این تحقیق نشان می دهد با اعمال ولتاژ گیت، حد تشخیص نسبت به اتصالات اهمی کاهش می یابد و همچنین حد اشباع نیز کاهش یافته و با افزایش مقدار اتانول، این مقدار کمتر هم می شود. در مجموع، عملکرد حسگری در حالت ترانزیستوری از اهمی بهتر بوده است. توسعه نسل جدید حسگرهای VOC مبتنی بر گرافن، به دلیل سرعت پاسخ بالا، حساسیت عالی و قابلیت اصلاح سطحی، نقش حیاتی در نظارت بر آلودگی هوا ایفا خواهد کرد.

**واژه های کلیدی:** حسگرهای گازی، گرافن فلوئوردار، ترکیبات آلی فرار، اتانول، ترانزیستور.

## ۱. مقدمه

حسگرهای گازی، قطعات الکترونیکی هستند که کسر حجمی گاز را به سیگنال های الکتریکی تبدیل می کنند و از اهمیت حیاتی در نظارت بر محیط زیست، پردازش شیمیایی صنعتی، امنیت عمومی، کشاورزی، پزشکی و غیره برخوردارند [۱]. به بیان دقیق تر حسگر گازی، توانایی شناسایی وجود یک یا چند نوع گاز مختلف را در یک محیط خاص دارد. این حسگرها با استفاده از واکنش های شیمیایی یا فیزیکی میان گاز مورد نظر و ماده حسگر، عمل می کنند. در اثر این برهم کنش، ویژگی فیزیکی خاصی از ماده حسگر (مانند جریان، مقاومت الکتریکی،

ظرفیت، رنگ یا غیره) تغییر می کند و حسگر، وجود گاز را به کمک این تغییر شناسایی می کند [۲]. مهم ترین شاخص های کیفی عملکرد حسگرهای گازی عبارت اند از: حساسیت، گزینش پذیری، زمان پاسخ و بازیابی، حد تشخیص و وضوح، پایداری و دمای کاری. پارامترهای حسگرهای گازی را می توان با کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانو، آرایش مواد حساس و طراحی حسگر به طور قابل توجهی بهبود بخشید [۳]. حسگرهای گازی حالت جامد معمولاً دارای مزایایی مانند اندازه کوچک، قدرت کم، حساسیت بالا و هزینه کم برای تشخیص غلظت های بسیار پایین طیف گسترده ای از گازها در

محدوده بخش در میلیون<sup>۱</sup> هستند، ولی با پایداری طولانی مدت و دقت اندازه‌گیری محدود مواجهند. فناوری نانو، فرصت‌های متعددی جهت توسعه حسگرهای گازی پیشرفته با حساسیت فوق العاده بالا در غلظت‌های بسیار پایین، پاسخ و بازیابی سریع، مصرف پایین انرژی، عملیات در دمای اتاق و برگشت‌پذیری خوب با استفاده از نانوساختارهای جدید به عنوان عناصر سنجش فراهم می‌کند. مهم‌ترین پارامتری که حساسیت حسگرهای گازی را تعیین می‌کند، نسبت سطح به حجم آن‌ها است که در حسگرهای نانوساختاری، بسیار بالاتر از حسگرهای معمولی است. منطقه تشخیص گسترده‌تر مواد نانوساختار، منجر به جذب بیشتر گونه‌های گازی و در نتیجه افزایش قابلیت سنجش می‌شود. در این میان، مواد مبتنی بر نانو کربن، به دلیل خواص الکتریکی ذاتی نسبت به تغییرات در محیط‌های شیمیایی بسیار حساس‌اند، و در توسعه نسل جدید حسگرها بسیار امیدوار کننده هستند. علاوه بر این، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و قابلیت عامل‌دار شدن نانوساختارهای مبتنی بر کربن، آن‌ها را برای سنجش شیمیایی با کارایی بالا، مناسب می‌کند [۴]. گرافن به طور خاص در مقایسه با سایر آلوتروپ‌های کربنی مانند نانولوله‌ها و گرافیت، از نظر ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی و حرارتی، برتری دارد و می‌تواند با بسترهای محکم و یا انعطاف‌پذیر ترکیب شود و به تولید حسگرهایی با گزینش‌پذیری بالا کمک کند [۵]. گرافن یک لایه نازک و وسیع از اتم‌های کربن است که در آرایش لانه‌زنبوری قرار گرفته‌اند. در این ساختار، هر اتم کربن به‌طور کووالانسی با سه اتم مجاور خود، در فاصله  $1.42 \text{ \AA}$  پیوند برقرار می‌کند. الکترون باقی‌مانده در هر اتم کربن، که در پیوند کووالانسی مشارکت ندارد، در سراسر شبکه گرافن جابه‌جا می‌شود و مسئول هدایت الکتریکی این ماده است [۶]. گرافن، دارای خواص منحصر به فردی چون اثر کوانتومی هال، استحکام بالا، هدایت حرارتی عالی و تحرک حامل بار بالا، فرم‌یون‌های دیراک [۷] و مدول یانگ بالا است [۸]. علاوه بر این، گرافن دارای ضریب سیبک بالایی است، بنابراین تبدیل جریان

الکتریکی به گرما را آسان می‌کند [۹]. علی‌رغم ویژگی‌های برتر و متمایز گرافن خالص، کاربردهای آن معمولاً به دلیل کاستی‌های ذاتی مانند گاف انرژی صفر و بی اثری شیمیایی، محدود می‌شود. در نتیجه، برای گسترش دامنه کاربرد گرافن، ایجاد یک گاف انرژی، ضروری است. یکی از روش‌های ایجاد گاف انرژی در گرافن، عامل‌دارسازی آن است [۱۰]. تحقیقات نشان می‌دهند که عامل‌دارسازی گرافن با عناصر الکترونگاتیو مانند فلئوئور، نیتروژن و اکسیژن می‌تواند خواص حسگری انواع ترکیبات آلی فرار<sup>۲</sup> را بهبود بخشد. همچنین، ترکیب گرافن با نانومواد فلزی یا اکسیدهای فلزی می‌تواند حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرها را برای انواع VOCs<sup>۳</sup> ها افزایش دهد [۳]. اتم‌های فلئوئور بالاترین الکترونگاتیوی ( $3.98$ ) را در بین تمام اتم‌ها دارند و عامل‌دارسازی گرافن با اتم‌های فلئوئور، توزیع الکترون‌های گرافن خالص را به شدت تغییر می‌دهد و منجر به تغییرات منحصر به فرد در خواص نوری و الکتریکی می‌شود. به عنوان مثال، ایجاد پیوندهای C-F، ساختار دوبعدی گرافن را کمی متحول می‌کند و منجر به ایجاد یک گاف انرژی قابل تنظیم با نسبت‌های مختلف F/C در محدوده  $0$  تا  $3.8 \text{ eV}$  می‌شود. اتم‌های فلئوئور متصل به ساختمان گرافن می‌توانند فاصله بین لایه‌ها را افزایش داده و انباشتگی صفحه‌ها را محدود کنند [۱۰]. گاف انرژی گرافن فلئوئوردار<sup>۳</sup> با افزایش نسبت F/C افزایش می‌یابد [۱۱]. FG به عنوان ماده‌ای حساس در حسگرهای گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به دلیل پیوندهای قطبی C-F، به راحتی با مولکول‌های گاز تعامل می‌کند. همچنین، وجود اتم‌های فلئوئور باعث تغییر توزیع بار در صفحه گرافن می‌شود که این امر برهمکنش بین مولکول‌های FG و گاز را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، به دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی FG، می‌توان گروه‌های مؤثر حساس به گاز را از طریق واکنش‌های مشتق FG به صفحه گرافن اضافه کرد. در نتیجه، FG به عنوان یک نامزد بالقوه برای تشخیص، ذخیره‌سازی و جداسازی گازها در نظر گرفته می‌شود [۱۰]. بنابراین از FG می‌توان در تشخیص گازهای خاص، از جمله

<sup>1</sup> Parts per million (ppm)

<sup>2</sup> Volatile Organic Compounds (VOCs)

<sup>3</sup> Fluorinated Graphene (FG)

گازهای سمی، VOCs، گازهای قابل اشتعال و انفجار استفاده کرد [۱۲]. VOCs شامل ترکیبات کربنی (به استثنای دی اکسید کربن، مونوکسید کربن، اسیدهای کربنیک، کربنات آمونیوم، کربنات‌های فلزی و کاربیدها) هستند که در واکنش‌های فوتوشیمیایی اتمسفری شرکت می‌کنند. VOCs معمولاً دارای نقاط جوش پایین، فشار بخار اشباع بالا و فراریت زیاد تحت شرایط معمول دما و فشار هستند [۱۳، ۱۴]. این مواد، به عنوان آلاینده‌های جوی و پیش‌سازهای اوزون، آئروسول آلی ثانویه و ذرات معلق شناخته می‌شوند [۱۵، ۱۶] و در تغییرات آب و هوایی و گرمایش جهانی تأثیر به‌سزایی دارند [۱۵]. افزایش غلظت اوزون می‌تواند سلول‌های کلروفیل گیاهان را اکسید کند و به فتوسنتز و سلامت آن‌ها آسیب برساند [۱۶]. این ترکیبات، تهدید بزرگی برای سلامت انسان‌ها و حیوانات هستند. VOCs از سه مسیر اصلی اشتقاق، جذب پوستی و بلع وارد بدن انسان می‌شوند و منابع انتشار آن‌ها فرآیندهای طبیعی و فعالیت‌های انسانی است [۱۷]. اتانول، به عنوان یکی از رایج‌ترین VOCs، به طور گسترده‌ای در آزمایشگاه‌ها، صنایع پزشکی، صنایع غذایی، آشامیدنی، دارویی و همچنین به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. اتانول به دلیل خواص خود، از جمله قابلیت حل شدن در آب و اثرات روانی و فیزیولوژیکی بر روی انسان، مورد توجه قرار گرفته است [۱۸]. قرارگیری طولانی‌مدت در معرض اتانول می‌تواند منجر به مشکلات جدی سلامتی مانند سمیت نورونی (اختلال در سیستم عصبی مرکزی) [۱۹]، آسیب کبدی (بیماری کبد چرب الکلی، هپاتیت و سیروز) [۱۶، ۲۴]، مشکلات قلبی عروقی [۲۴]، افزایش خطر ابتلا به سرطان شامل افزایش ریسک سرطان‌های کبد [۲۵]، دستگاه گوارش [۲۴]، حنجره [۲۲]، پستان [۲۵]، مری [۲۲] و اختلالات خونی [۱۷] شود. طی سال‌های اخیر، مطالعات متعددی بر توسعه حسگرهای گازی مبتنی بر گرافن و مشتقات آن متمرکز شده‌اند. در یک مطالعه، از گرافن خالص پوشیده شده روی فیلم‌های پلی‌آمید کاپتون به عنوان حسگر زیستی

پوشیدنی برای تشخیص چندگانه گازهای سمی مانند مونوکسید کربن، متان، نیتروژن، اوزون، فلورین آزید و هیدروژن یدید، با هدف توسعه حسگری منعطف، غیرتهاجمی و دقیق جهت پایش وضعیت سلامتی و محیط زیست استفاده شده است [۲۶]. در مطالعه‌ای دیگر، گرافن عامل‌دار شده همراه با نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی و پلیمرهای هادی مانند پلی پیرول و پلی آنیلین به همراه مشتقات گرافن اکسید<sup>۱</sup> و گرافن اکسید کاهش یافته<sup>۲</sup> برای تشخیص گاز آمونیاک، مورد استفاده قرار گرفته است. اهداف این مطالعات شامل ساخت حسگرهای حساس، گزینشی، با کارکرد در دمای اتاق و با کاربرد در حوزه‌های پزشکی، صنعتی و زیست‌محیطی بوده است [۲۷]. در این مطالعه با بهره‌گیری از اتصال FG بر روی Si (به عنوان ماده فعال)، در یک چیدمان دست‌ساز با حجمی معین، اثر افزودن گاز اتانول (به عنوان گاز هدف) در شرایط طبیعی و بدون گازهای حامل در دو حالت اهمی و ترانزیستوری با تغییرات پاسخ جریان-ولتاژ بررسی می‌شود. هدف از این مطالعه، توسعه حسگرهای حساس، انتخابی و پایدار مبتنی بر گرافن است که بتواند اتانول را در محیط‌های صنعتی و زیست محیطی با دقت و سرعت مناسب شناسایی کند.

## ۲. مواد و روش

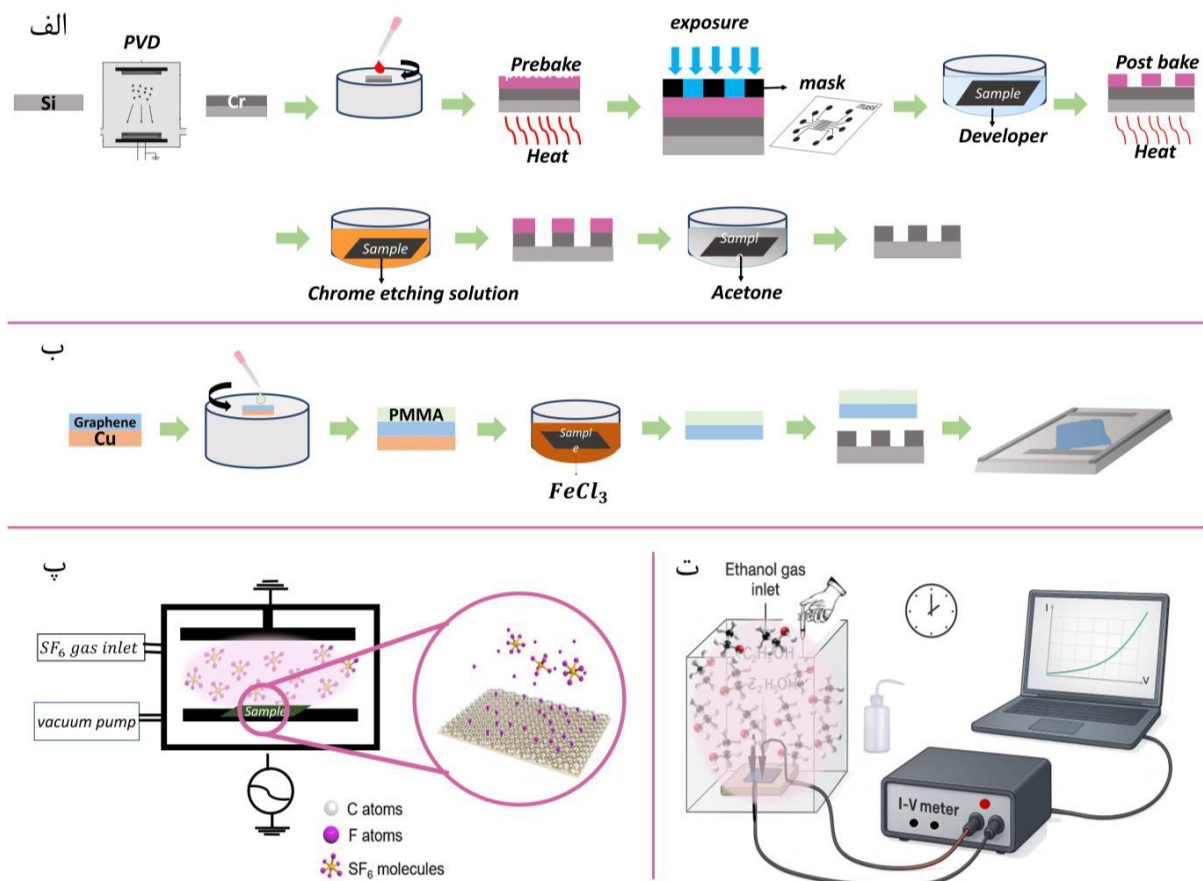
برای ساخت نمونه‌ها از روش فوتولیتوگرافی استفاده شد. جزئیات مراحل این تکنیک در شکل ۱ (الف) نمایش داده شده است. ابتدا از روش انباشت بخار فیزیکی<sup>۳</sup> جهت ایجاد لایه نازک کروم به ضخامت ۲۰ nm بر روی بستر Si استفاده شد. سپس فوتورزیست S1813 با فرایند پوشش چرخشی بر روی بستر، لایه نشانی و به مدت ۱۰ min در آون تحت دمای ۹۰°C پخت نرم<sup>۴</sup> شد. این فرآیند تا حدی حلال را تبخیر کرده و فوتورزیست را تثبیت می‌کند [۲۸]. در مرحله بعد ماسک لیتوگرافی چاپ شده بر روی شیشه کروم به صورت کاملاً تماسی بر روی بستر قرار گرفت.

<sup>1</sup> Graphene Oxide

<sup>2</sup> Reduced Graphene Oxide

<sup>3</sup> Physical Vapor Deposition (PVD)

<sup>4</sup> Pre-bake (Soft Bake)



شکل ۱: طرح حواری از (الف) مراحل فوتولیتوگرافی، (ب) انتقال گرافن، (پ) روش فلونئوراسیون گرافن و (ت) چیدمان حسگری.

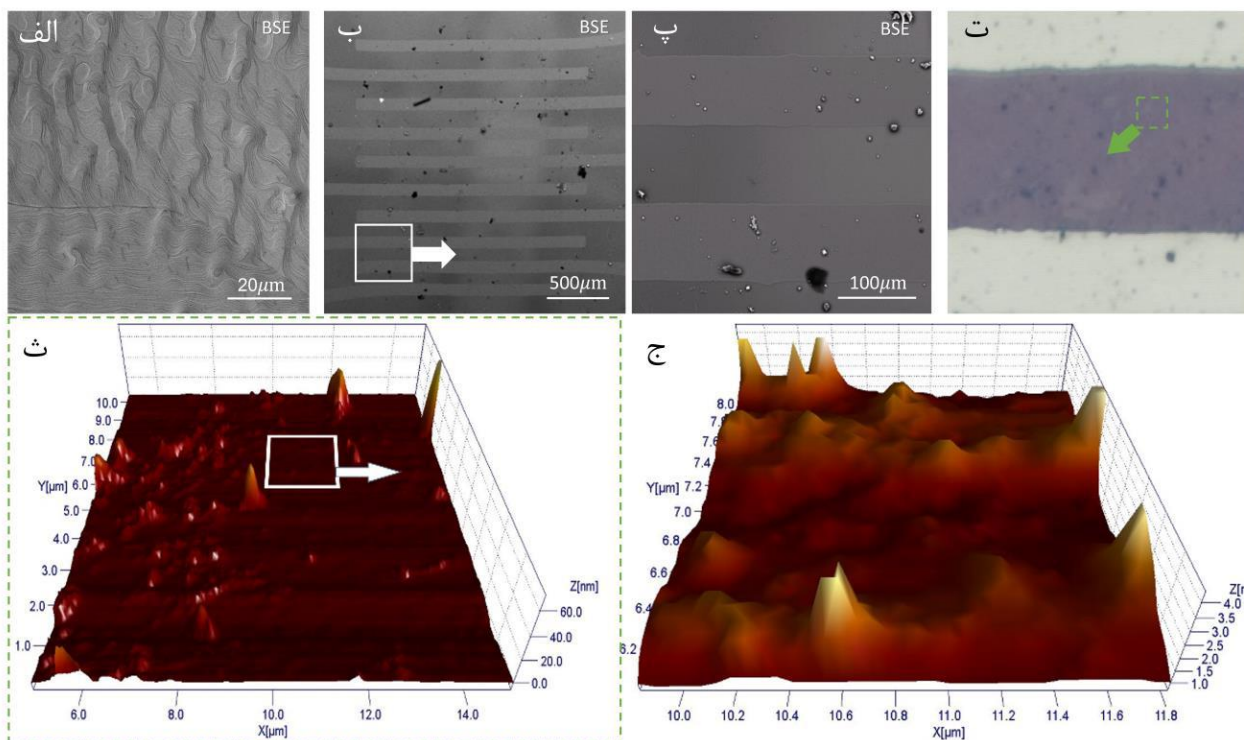
در نهایت، نمونه به مدت ۲ min در محلول زدایش کننده کروم جهت حذف کروم اضافه قرار گرفت و سپس فوتورزیست باقی مانده با استون و آب مقطر شست و شو داده شد. گرافن تک لایه خریداری شده از شرکت Graphenea که به روش انباشت بخار شیمیایی<sup>۲</sup> بر روی ورقه مسی نشانداده شده، با انتقال مرطوب بر روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم بر روی Si مطابق [۴۰] انتقال یافت. مراحل انتقال مرطوب در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. در این روش، یک لایه نازک از پلیمر پلی متیل متاکریلات<sup>۳</sup> به عنوان لایه پشتیبان [۳۱] با پوشش چرخشی روی گرافن قرار داده شد و استحکام مکانیکی و انتقال گرافن بر روی بستر دلخواه را فراهم کرد. مجموعه PMMA/گرافن/مس در محلول FeCl<sub>3</sub> قرار داده شد تا مس کاملاً زدوده شود.

این ماسک‌ها به کمک نرم افزار Corel Draw طراحی شدند. الگوی طراحی شده با نوردهی (توسط دستگاه نانوپژوهان راگا) به مدت ۱۰ دقیقه به فوتورزیست منتقل شد. طی این فرایند، نور از طریق ماسک عبور کرده و بر روی فوتورزیست تابیده می‌شود و خواص شیمیایی نواحی که تحت تابش قرار می‌گیرند، تغییر می‌کند. در مرحله بعد، نمونه در یک محلول سدیم هیدروکسید غوطه ور شد تا فوتورزیست ضعیف شده حذف و پس از شستشو با آب مقطر، الگوی نهایی نمایان شود. برای تثبیت الگو و افزایش مقاومت آن در برابر فرآیندهای بعدی، زیرلایه به مدت ۱۰ min، در آون تحت دمای ۱۰۰°C پخت سخت<sup>۱</sup> شد.

<sup>۱</sup> Post-bake (Hard Bake)

<sup>۲</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>۳</sup> Polymethyl metaacrylat (PMMA)



شکل ۲: تصاویر (الف SEM) گرافن خالوت کلایه و (ب) گرافن انتقال یافته بر بستر Si، (پ) تصویر بزرگنمایی شده در ب، (ت) تصویر اپتیکی از سطح گرافن بر روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده، (ث) تصویر AFM سه بعدی از تمیزترین ناحیه تصویر اپتیکی در ت، (ج) تصویر AFM سه بعدی بزرگنمایی شده از ناحیه بسیار تمیزتر سطح در ث.

شده است. بررسی هدایت الکتریکی گرافن و اثر گروه عاملی بر آن، با منبع تغذیه (نانوپژوهان راگا) متصل به پروب‌های دقیق انجام شده است. جهت مشخصه‌یابی سطح گرافن عامل‌دار شده و اتصالات، از میکروسکوپ اپتیکی، میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> (Ara-Advanced) در مد تماسی و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> (Vega Tescan II) با الکترون‌های پراکنده شده<sup>۴</sup> و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۵</sup> استفاده شد. پیوندهای سطحی و تحول ساختاری نمونه‌های گرافن خالص و فلوئوردار شده با طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده<sup>۶</sup> (Perkin Elmer) و طیف‌سنج رامان (تکرام N-541)، با طول موج ۵۳۲ nm، بررسی شد. طیف‌سنجی بر اساس اصل بازتاب داخلی کلی برای تولید موجی است که با نمونه برهم‌کنش می‌کند و اطلاعات طیفی را ارائه می‌دهد.

سپس PMMA/گرافن شناور روی سطح آب، بعد از شستشو بر روی بستر اتصالات فوتولیتوگرافی شده منتقل و تحت دمای ۹۰°C خشک شد. در نهایت، لایه PMMA با حلال استون مطابق [۳۲]، حذف شد. در این مرحله، جهت عامل‌دار کردن گرافن، از پلاسمای گاز SF<sub>6</sub> با خلوص ۹۹/۹۹٪ در دستگاه زدایش‌گر غیرفعال یونی<sup>۱</sup> (یارنیکان صالح) در محفظه خلاء مطابق شکل ۱ (پ)، استفاده شد. توان و زمان پلاσμα به ترتیب ۳۵W و ۱۵s و فشار محفظه ۱۰۰ mtorr بوده است. جهت بررسی حساسیت نمونه‌های ساخته شده به اتانول، نمونه و مجموعه پروب‌ها، درون محفظه دست‌ساز مکعبی از جنس پلکسی به حجم ۱۴۰۰۰۰ cm<sup>3</sup> قرار گرفته و اتانول از بالا و از درون منفذ بسیار کوچک تعبیه شده به محفظه تزریق شد. طرح‌واره‌ای از چیدمان حسگری در شکل ۱ (ت) نمایش داده

<sup>1</sup> Reactive Ion Etching (RIE)

<sup>2</sup> Atomic Force Microscope (AFM)

<sup>3</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>4</sup> Back scattered electrons (BSE)

<sup>5</sup> Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

<sup>6</sup> Attenuated Total Reflectance (ATR)

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ مشخصات ساختاری و عنصری FG

تصویر SEM گرافن تک‌لایه خالص CVD بر روی مس در شکل ۲ الف نشان می‌دهد گرافن هنگام رشد بر روی مس، دنباله‌رو ناهمواری‌های سطح مس بوده و دانه‌بندی‌های مرزی<sup>۱</sup> مس را تقلید می‌کند و دارای ساختار پلی‌کریستال<sup>۲</sup> است. از آنجایی که مس، رسانای بسیار خوبی است؛ باید برای تولید قطعات الکترونیکی، گرافن را از روی آن برداشت و بر روی سطح دلخواه نارسانا و یا نیم‌رسانا انتقال داد. از بین روش‌های موجود، همچنان انتقال مرطوب با کمک پلیمر واسط، پیشرو است و با معایبی شامل پارگی، چروک، تجمع مولکول‌های آب زیر گرافن و باقی‌ماندن برخی ناخالصی‌های پلیمر بر روی گرافن، روبرو است [۳۳، ۳۴]. با وجود این معایب، از مزایای مهم گرافن تک‌لایه CVD، گستردگی ورقه تولید شده و یکنواختی ضخامت ورقه در ابعاد بزرگ است.

در حالی که گرافن تولید شده از لایه‌برداری مکانیکی<sup>۳</sup> بصورت تصادفی تک‌لایه می‌شود و ابعاد آن بسیار محدود است.

شکل ۲ ب، تصویر SEM گرافن انتقال یافته بر روی بستر Si با اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم را نشان می‌دهد. آلودگی‌ها بصورت نقاط تیره و یا بسیار براق روی سطح گرافن ناشی از باقی‌ماندن پلیمر حاصل از فرایند انتقال مرطوب است. شکل ۲ پ حاکی از تمیز در آمدن طرح فوتولیتوگرافی شده اتصالات کروم و همچنین توزیع غیر یکنواخت آلودگی‌ها روی سطح گرافن است. شکل ۲ ت) تصویر اپتیکی از سطح گرافن بر روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم بر روی Si را نشان می‌دهد. پارگی‌ها و برخی حفره‌های ایجاد شده ناشی از فرایند انتقال مرطوب و نیز آلودگی‌های پلیمری در این شکل دیده می‌شود. تمیزترین ناحیه در تصویر اپتیکی انتخاب شده و از همان ناحیه تصویربرداری AFM در مد تماسی در شکل ۲ ت صورت گرفته است.

ترانزیستوری، مانع از انتقال مؤثر الکترون‌ها بر روی سطح می‌شوند. این پدیده باعث کاهش سرعت انتقال الکترون، افزایش مقاومت سطحی و در نهایت کاهش جریان الکتریکی مؤثر گرافن می‌گردد. بنابراین، کیفیت سطح و کنترل دقیق فرایند انتقال برای حفظ یکپارچگی ساختاری و کاهش آلودگی‌ها اهمیت فراوانی دارد تا کارکرد بهینه قطعات الکترونیکی مبتنی بر گرافن تضمین شود [۳۵].

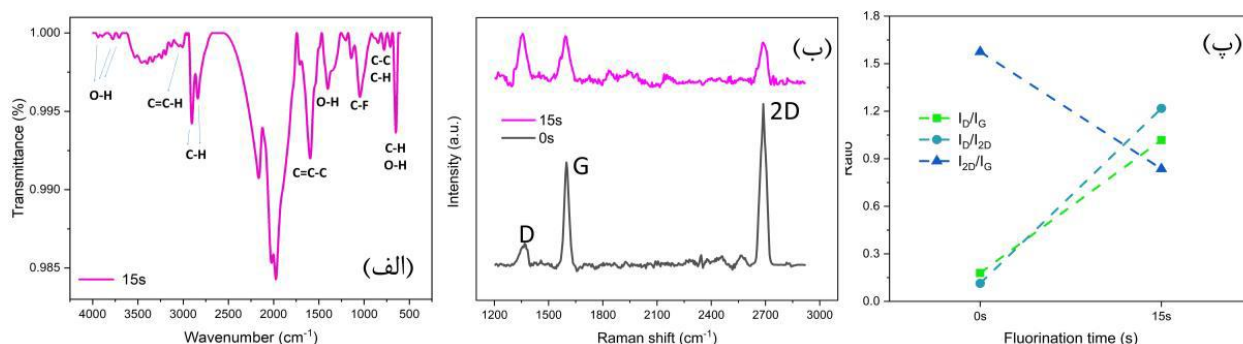
در این مطالعه، برای جلوگیری از حضور گروه‌های پلیمری در طیف‌سنجی EDS، ابتدا گرافن خالص بر روی مس به مدت ۱۵s در معرض پلاسمای گاز SF<sub>6</sub> با توان ۳۵W قرار گرفت و سپس طیف‌سنجی شد. این اندازه‌گیری به صورت تصادفی از نواحی مختلف انجام شد و متوسط نسبت وزنی (W%) فلوئور به کربن، برابر با ۰.۹۴ بدست آمد. همین آزمایش بر روی گرافن انتقال یافته با پلیمر واسط بر روی Si تکرار شد و مقدار مربوطه به ۰.۳۵ کاهش یافت. این موضوع نشان می‌دهد که گرافن خالص بر روی مس، میزبان بهتری برای گروه‌های عاملی فلوئور است و حضور پلیمرها، مانع تشکیل پیوندهای کربن-فلوئور می‌شود. بنابراین پیش‌بینی می‌شود گاف انرژی ایجاد شده در گرافن انتقال یافته فلوئوردار شده نسبت به گرافن خالص فلوئوردار شده کمتر باشد.

برای پی بردن به نوع پیوندها بین عناصر در گرافن فلوئوردار از آنالیز ATR (شکل ۳ الف)) استفاده شد. طیف ATR اطلاعات مهمی درباره ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی مواد ارائه می‌دهد. شدت پیک‌ها نشان‌دهنده غلظت یا میزان حضور گروه‌های عاملی خاص در نمونه است؛ به عبارت دیگر، شدت بیشتر قله، نشان‌دهنده وجود مقدار بیشتر آن گروه عاملی در ترکیب است. از سوی دیگر، پهنای قله‌ها می‌تواند به ما اطلاعاتی درباره محیط شیمیایی مولکول‌ها بدهد. قله‌های عریض‌تر، معمولاً به وجود تنوع بیش‌تری در محیط شیمیایی یا پیوندهای ضعیف‌تر اشاره دارند، در حالی که قله‌های باریک‌تر نشان‌دهنده یکنواختی بیش‌تر در ساختار مولکولی هستند.

<sup>1</sup> Grain boundaries

<sup>2</sup> Polycrystal

<sup>3</sup> Mechanical exfoliation



شکل ۳: (الف) طیف ATR گرافن تک‌لایه فلوئوردار. (ب و پ) طیف رامان و نمودار نسبت شدت‌های  $I_{2D}/I_G$ ،  $I_D/I_{2D}$ ،  $I_D/I_G$  مربوط به گرافن تک‌لایه بدون فلوئور (۰ s) و گرافن تک‌لایه فلوئوردار شده (۱۵ s)

بنابراین با کاهش  $I_{2D}/I_G$ ، باز هم نقص ساختاری افزایش می‌یابد [۳۹، ۳۸].

### ۲-۳ رفتار حسگری FG با اتصالات اهمی

به منظور ارزیابی رفتار حسگری نمونه از تکنیک مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (I-V) استفاده شده است. برای اطمینان از دقت و قابلیت اعتماد نتایج، هر اندازه‌گیری حداقل ۳ مرتبه تکرار و میانگین داده‌ها به عنوان مقدار نهایی گزارش شده است. برای مطابقت با شرایط واقعی، دمای آزمایش‌های حسگری، همان دمای اتاق در نظر گرفته شده است. این کار امکان ارزیابی عملکرد حسگر در محیط‌های معمولی را فراهم می‌کند. در این آزمایش، دو پروب بر روی الکترودهای منبع<sup>۱</sup> و تخلیه<sup>۲</sup> قرار داده شد و تغییرات جریان-ولتاژ نمونه قبل و پس از تزریق اتانول به طور دقیق ثبت گردید. ابتدا غلظت ۷ ppm گاز اتانول به داخل محفظه تزریق شد و رفتار منحنی‌های جریان ولتاژ نمونه در معرض گاز اتانول به مدت زمان ۵۱ min با گام زمانی ۳ min بررسی شد. آزمایش بصورت مشابه برای غلظت‌های ۱۴ ppm، ۲۱ ppm و ۲۸ ppm تکرار گردید. به منظور مقایسه‌پذیر کردن داده‌ها، تمامی داده‌ها نرمال‌سازی شده‌اند. این کار با تقسیم کردن جریان بر مساحت مؤثر ناحیه مورد اندازه‌گیری ( $0.58 \text{ mm}^2$ ) انجام و چگالی جریان بر حسب ولتاژ (J-V) گزارش شده است. در ابتدا حسگری گرافن بدون فلوئور نسبت به گاز اتانول با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و حسگری قابل توجهی نسبت به اتانول مشاهده نشد.

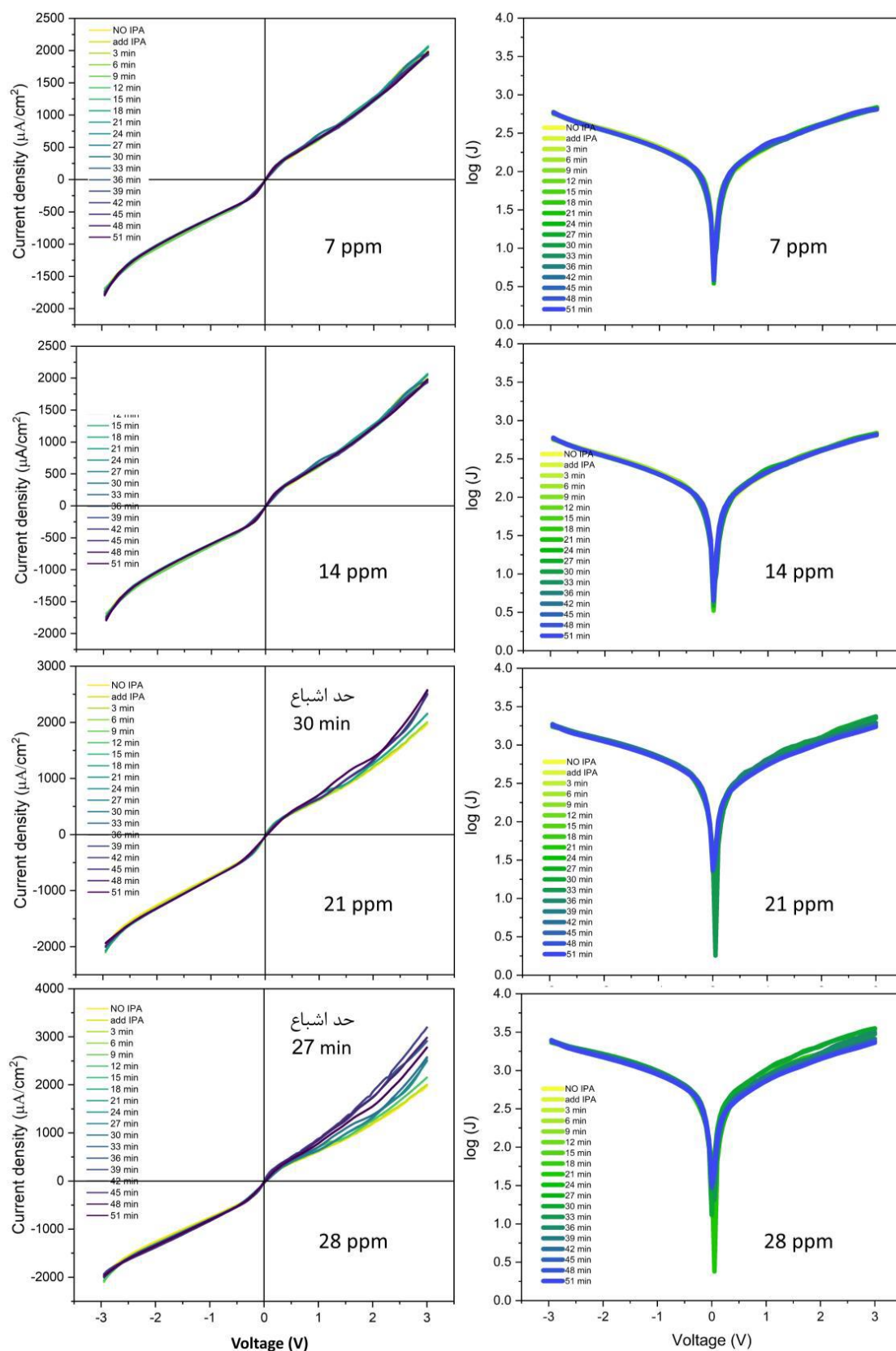
مطابق طیف ATR نشان داده شده گرافن فلوئوردار تک‌لایه دارای پیوندهای C-O-H، C=C-C، C=C، C-C، C-H، C-F، C=C-H، O-O است.

مطابق نتایج طیف‌سنجی رامان در شکل ۳ (ب)، وجود قله‌های G و 2D واقع در  $1603.94 \text{ cm}^{-1}$  و  $2687.79 \text{ cm}^{-1}$  از مشخصه‌های بارز گرافن تک‌لایه خالص هستند. همچنین قله D واقع در  $1347.48 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نقص‌های ساختاری است. قله G در نتیجه ارتعاشات درون صفحه کربن‌های  $sp^2$  است اما در اثر فلوئوردار شدن به -CF- با هیبرید  $sp^3$  تبدیل می‌شوند. مطابق شکل ۳ (ب)، بعد از فلوئوراسیون، جابه‌جایی اندکی برای قله 2D به  $2687.79 \text{ cm}^{-1}$ ، به دلیل تبدیل C=C آروماتیک به CF-CF های  $sp^3$  رخ می‌دهد. طیف رامان گرافن تک‌لایه بر روی مس قبلاً در [۳۷] ارائه شده است. در شکل ۳ (پ) نمودار تغییرات نسبت‌های  $I_{2D}/I_G$ ،  $I_D/I_{2D}$ ،  $I_D/I_G$  در گرافن خالص و گرافن فلوئوردار نشان داده شده است. در گرافن خالص نسبت  $I_D/I_G$  برابر با ۰.۱۷۸ است. با فلوئوراسیون، شدت قله D افزایش یافته و نسبت  $I_D/I_G$  در ۱۵s به ۱.۰۱۷ می‌رسد. بنابراین هرچه نسبت  $I_D/I_G$  افزایش یابد، نقص ساختاری افزایش می‌یابد. همچنین نسبت  $I_D/I_{2D}$  در گرافن خالص برابر با ۰.۱۱۳ است. این نسبت نیز با فلوئوراسیون در ۱۵s به ۱.۲۱۷ می‌رسد. بنابراین با افزایش  $I_D/I_{2D}$  نیز، نقص ساختاری افزایش می‌یابد. نسبت  $I_{2D}/I_G$  برای گرافن خالص برابر با ۱.۵۷۴ است که حاکی از تک‌لایه بودن گرافن نیز هست. با فلوئوراسیون، شدت قله 2D کاهش یافته و این نسبت  $I_{2D}/I_G$  در ۱۵s به ۰.۸۵۳ می‌رسد.

<sup>1</sup> source

<sup>2</sup> drain





شکل ۴: نتایج حسگری نمونه FG تک‌لایه با اندازه‌گیری اهمی نسبت به غلظت‌های مختلف اتانول با حد اشباع مشخص شده. ستون چپ نمودارهای چگالی جریان بر حسب ولتاژ و ستون راست نمودارهای تغییرات چگالی جریان بر حسب ولتاژ است.



این موضوع ناشی از ساختار شیمیایی و الکترونیکی خاص گرافن با گاف انرژی صفر است که تعاملات قوی با مولکول‌ها را محدود می‌کند. قبلاً نشان داده شده که گروه عاملی فلوئور به دلیل الکترون‌گاتیویته و الکترون‌خواهی بسیار بالا، در پیوندهای کووالانسی با گرافن، الکترون‌های بیشتری را به سمت خود جذب می‌کند.

قبلاً نشان داده شده که گروه عاملی فلوئور به دلیل الکترون‌گاتیویته و الکترون‌خواهی بسیار بالا، در پیوندهای کووالانسی با گرافن، الکترون‌های بیشتری را به سمت خود جذب می‌کند. با افزایش تعداد گروه‌های عاملی فلوئور، تعادل بار در سطح گرافن تغییر کرده و این موضوع بر حرکت الکترون‌ها تأثیر منفی می‌گذارد و باعث می‌شود که با اعمال ولتاژ مشابه به دو سر نمونه FG، جریان الکترون‌ها نسبت به نمونه‌های فلوئوردار نشده، کاهش یابد [۳۵]. در اینجا هم رفتار کاهشی جریان در FG نسبت به گرافن بدون فلوئور دیده شد. در شکل ۴، نمودار چگالی جریان ( $J$ ) بر حسب ولتاژ در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شده ارائه شده است. ستون دوم همین شکل، تغییرات چگالی جریان را بر حسب ولتاژ نشان می‌دهد. نتایج حسگری FG در ساختار اهمی نسبت به گاز اتانول در غلظت‌های پایین (۱۴ ppm و کمتر) بسیار ضعیف بوده ولی در غلظت‌های بالا (۲۱ ppm و بیشتر) سیگنال‌های قابل توجهی از خود نشان داده است. در غلظت ۲۱ ppm، اولین پاسخ قابل تشخیص از حسگر در ۱s مشاهده شد. حد تشخیص (یا کمترین غلظت قابل تشخیص) نمونه FG در اتصال اهمی، نزدیک به ۲۱ ppm تعیین شده است. این مقدار بیانگر آن است که واکنش‌های مولکولی بین اتانول و سطح حسگر که باعث تغییرات جریان-ولتاژ می‌شوند، تنها در غلظت‌های بالاتر از این حد به اندازه کافی قوی هستند تا سیگنال قابل اندازه‌گیری ایجاد کنند. در نتیجه، عملکرد حسگر در تشخیص اتانول در غلظت‌های پایین‌تر از ۲۱ ppm محدودیت دارد. در غلظت‌های بالاتر (۲۸ ppm) پاسخ‌های حسگری بهتر هم شده است. از

آن‌جا که اتانول گازی الکترون‌دهنده است [۳۸]، مطابق انتظار، چگالی جریان نمونه در حضور آن افزایش یافته است. در ۲۱ ppm تا زمان ۳۰ min افزایش جریان ادامه یافته و پس از آن، چگالی جریان نمونه به اشباع رسیده است. نقطه اشباع نشان می‌دهد که سطح نمونه به حداکثر ظرفیت جذب اتانول رسیده است. مشاهدات بعدی نشان‌دهنده کاهش چگالی جریان است که به حالت اولیه قبل از تزریق اتانول نزدیک می‌شود. این کاهش را می‌توان به عوامل متعددی از جمله دفع اتانول از سطح، اشباع بالقوه نقاط فعال، یا تشکیل یک لایه غیر فعال کننده که مانع از تعامل بیشتر بین اتانول و حسگر می‌شود نسبت داد. در ۲۸ ppm هم تا زمان ۲۷ min افزایش جریان ادامه یافته و پس از آن، چگالی جریان نمونه به اشباع رسیده و نمونه شروع به بازیابی جریان اولیه کرده است.

### ۳-۳ رفتار حسگری FG در حالت ترانزیستوری

به منظور ارزیابی تأثیر پایانه گیت بر نمونه FG، یک لایه نازک از طلا با استفاده از روش لایه‌نشانی اسپاترینگ، از پشت نمونه بر روی Si اعمال و منجر به تبدیل نمونه به ترانزیستور اثر میدانی مبتنی بر گرافن<sup>۱</sup> شده است، به طوری که علاوه بر پایانه‌های منبع و تخلیه، پایانه گیت نیز به آن‌ها اضافه گردیده است (شکل ۵). این کار امکان کنترل جریان بین الکترودهای منبع و تخلیه را با استفاده از ولتاژ گیت فراهم می‌کند. ابتدا، مطابق شکل ۵، رفتار  $J$ - $V$  نمونه با اعمال ولتاژ گیت  $V_g = -3$  تا  $V_g = +3$  با گام‌های ۱ V مورد بررسی قرار گرفت. GFETs در سه ناحیه اصلی اشباع<sup>۲</sup>، تریود<sup>۳</sup> و قطع<sup>۴</sup>، کار می‌کنند.

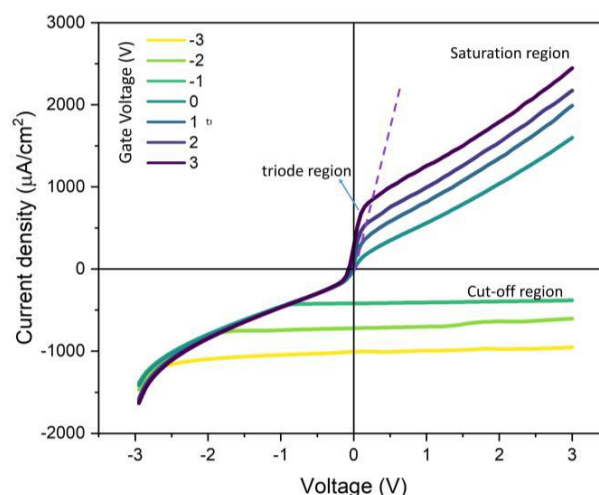
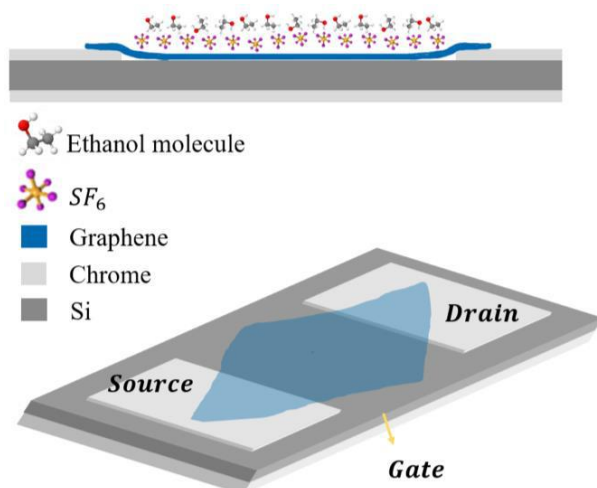
با توجه به شکل ۵ در ناحیه قطع، جریان ترانزیستور به حداقل می‌رسد و ترانزیستور در حالت خاموش قرار دارد. این حالت معمولاً زمانی رخ می‌دهد که ولتاژ گیت به حدی پایین باشد که جریان قابل توجهی از منبع به تخلیه نرود. در این ناحیه،  $V_{GS} < V_t$  است. ولتاژ گیت-منبع است و  $V_t$  حداقل اختلاف پتانسیل مورد نیاز برای داشتن یک کانال رسانا است که در این نمونه  $V_t = 0$  است [۳۹].

<sup>1</sup> Graphene Field Effect Transistor (GFET)

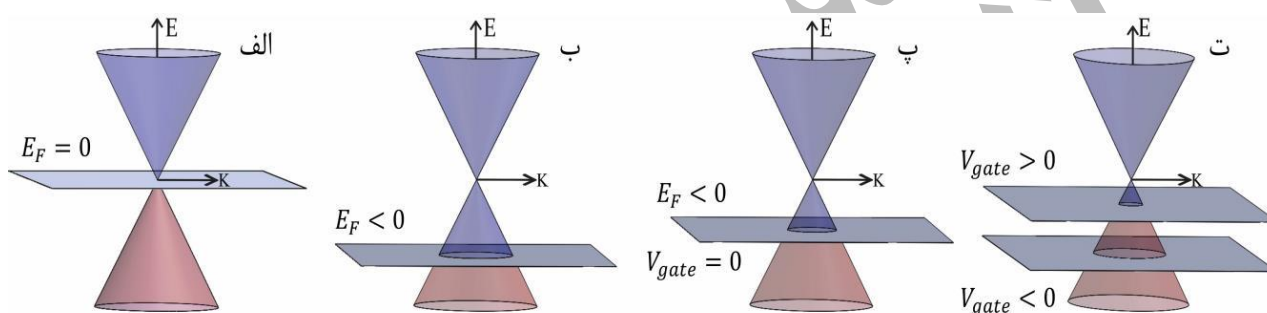
<sup>2</sup> Saturated

<sup>3</sup> Triode

<sup>4</sup> Cut-off



شکل ۵: طرح‌واره‌ای از قطعه ترانزیستوری با گیت پشت از نمونه FG تک‌لایه و پاسخ‌های الکتریکی به ولتاژ گیت اعمالی از  $-3\text{ V}$  تا  $+3\text{ V}$

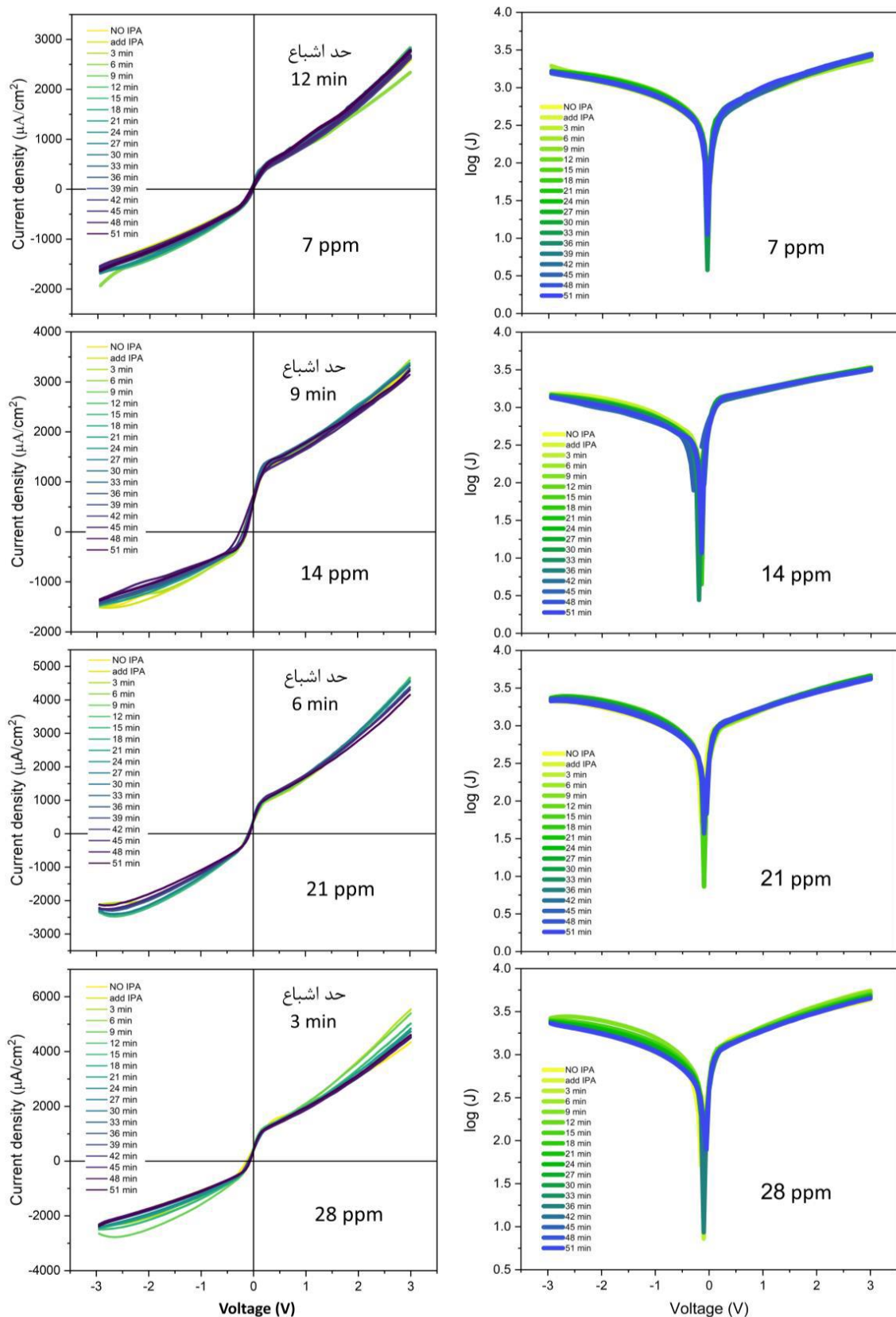


شکل ۶: تغییرات شمایک سطح انرژی فرمی ( $E_F$ ) در ساختار نواری یک حسگر گازی گرافنی در (الف) گرافن تک‌لایه خالص، (ب) گرافن تک‌لایه فلوئوردار شده یا همان FG در اتصال اهمی، (پ) گرافن تک‌لایه فلوئوردار شده در حضور اتانول با افزایش حامل‌ها در اتصال اهمی، (ت) گرافن تک‌لایه فلوئوردار شده در حضور اتانول با اعمال ولتاژ گیت مثبت یا منفی.

تفاوت اصلی بین حسگرهای گازی اهمی و ترانزیستوری مبتنی بر گرافن از دیدگاه فیزیکی در مکانیسم حسگری و پیکربندی آنهاست. حسگرهای گازی اهمی مبتنی بر گرافن به عنوان یک مقاومت شیمیایی عمل می‌کنند که در آن حسگر معمولاً از یک ماده بر پایه گرافن (r-GO یا گرافن CVD) تشکیل شده است. عملکرد این حسگر به گونه‌ای است که یک شبکه رسانای پیوسته بین الکترودها تشکیل می‌دهد. مولکول‌های گاز جذب‌شده روی سطح گرافن، مقاومت الکتریکی سطح را مستقیماً از طریق انتقال بار یا اثرات دیگر و در نتیجه جریان گذرنده از کانال را تحت یک ولتاژ ثابت تغییر می‌دهند. این عملکرد یک حسگر ساده اهمی بدون کنترل گیت است [42]. از طرف دیگر، حسگرهای گازی GFET از یک کانال گرافنی به عنوان کانال ترانزیستور استفاده می‌کنند.

در ناحیه تریود، ترانزیستور در حال انتقال از حالت قطع به حالت اشباع است و جریان خروجی به تدریج با افزایش ولتاژ، افزایش می‌یابد. در این ناحیه  $V_{GS} > V_t$  است. در ناحیه اشباع، جریان بین منبع و تخلیه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و با افزایش بیشتر ولتاژ گیت-منبع یا ولتاژ منبع-تخلیه، تغییر چندانی در جریان ایجاد نمی‌شود. در این حالت، ترانزیستور به‌طور کامل اشباع شده و نمی‌تواند جریان بیشتری را هدایت کند. با این حال، در نمونه FG، این افزایش مطابق با مدل جریان شاکی<sup>۱</sup> نیست. این ناهمسانی احتمالاً به دلیل توزیع نامنظم فلوئور در کانال گرافن است. در این شرایط، بخشی از کانال به عنوان یک رسانای مستقل و بخشی دیگر به عنوان یک کانال ترانزیستوری عمل می‌کند. این رفتار ناهمگون می‌تواند دلیل عدم افقی بودن خطوط جریان در ناحیه اشباع باشد [۴۰].

<sup>1</sup> Shockley current



شکل ۷: نتایج حسگری نمونه FG تک‌لایه با اندازه‌گیری ترانزیستور با ولتاژ گیت  $V_g + 3$  نسبت به غلظت‌های مختلف اتانول با حد اشباع مشخص شده است. روبروی هر نمودار، نمودار تغییرات چگالی جریان با ولتاژ به منظور بهتر دیدن تغییرات ارائه شده است

حسگری گاز با تشخیص تغییرات در رسانایی کانال گرافنی و در عین حال تغییر تعداد حامل های بار با ولتاژ گیت اعمال شده، رخ می دهد [43]. این امر امکان تنظیم حساسیت حسگر، مطالعه پراکندگی بار و بهبود گزینش پذیری گاز (در اینجا ترکیبات آلی فرار) و سرعت تشخیص را از طریق حالت های بایاس ترانزیستور و تجزیه و تحلیل سیگنال فراهم می کند. GFET ها نسبت به ساختارهای اهمی، پیچیدگی بیشتر و در نتیجه، کنترل پذیری بالاتری دارند و در مورد حسگرهای گازی، امکان تشخیص حساسیت بیشتر و گزینش پذیری بالاتر با استفاده از واهم گشت<sup>۱</sup> سیگنال الکتریکی تحت بایاس گیت فراهم می کنند [44].

مطابق شکل شماتیک ۶، سطح انرژی فرمی در گرافن خالص از صفر در (الف) با فلوراسیون به مقادیر منفی در (ب) می رسد [۲۷] یعنی گرافن نوع p تشکیل می شود. حضور اتانول منجر به افزایش حامل ها و تغییر سطح فرمی (پ) و در نتیجه تغییر جریان در حسگر می گردد [45,46]. با اعمال ولتاژ گیت می توان تغییرات سطح انرژی فرمی را کنترل و رفتار الکتریکی حسگر را مهندسی کرد و حساسیت را افزایش داد [47].

بطور دقیق تر، با فلوئوردار کردن گرافن تک لایه در ساختار نواری، گاف انرژی ایجاد می شود و مخروط های دیراک<sup>۲</sup> به اندازه گاف انرژی مربوطه، از هم جدا می گردند که به جهت حفظ سادگی، در شکل شماتیک منعکس نشده است. در مرحله نهایی، آزمایش های حسگری اتانول بر روی نمونه FG با اعمال گیت  $3.7V$  با همان غلظت های قبلی در اتصال اهمی صورت گرفت. اعمال این مقدار ولتاژ گیت، منجر به افزایش مقادیر چگالی جریان، تقویت سیگنال، کاهش حد تشخیص به یک سوم حالت اهمی و سهولت تشخیص اتانول شد. خلاصه نتایج این آزمایش ها در شکل ۷ نشان داده شده است. حسگر FG در حالت ترانزیستوری به تمامی مقادیر تزریق شده اتانول در اولین ثانیه، پاسخ داده است. در تمامی مقادیر غلظت اتانول، مطابق انتظار، جریان حسگر با تزریق اتانول افزایش یافته و بعد از گذشت مدت زمان خاصی به حد اشباع رسیده و سپس، شروع به بازیابی چگالی جریان اولیه کرده است. مقدار حد اشباع

به طور قابل ملاحظه ای با افزایش غلظت اتانول از ۱۲ min به ۳ min کاهش یافته است.

گرافن فلوئوردار انتقال یافته بر بستر سیلیکون، عملکرد قابل توجهی در تشخیص اتانول از خود نشان داده که در مقایسه با برخی حسگرهای ساخته شده توسط دیگران خصوصاً از نظر حد تشخیص و زمان پاسخ، برتری قابل توجهی دارد. حد تشخیص پایه این حسگر در حالت اهمی ۲۱ ppm بوده که با اعمال ولتاژ گیت تا ۷ ppm بهبود یافته است. این مقدار به طور قابل توجهی کم تر از حد تشخیص ۷۰ ppm گزارش شده در مورد حسگر کامپوزیتی گرافن اکسید/مالاتامین [۴۱] است. علاوه بر این، اولین پاسخ در ۱۸s، به همراه زمان بازیابی متغیر وابسته به غلظت اتانول، عملکرد آن را برای کاربردهای در زمان واقعی بسیار مطلوب می سازد.

با توجه به نمودارهای چگالی جریان-ولتاژ و تغییرات آن در شکل های ۵ و ۷، مشخص می شود که میزان بازشدگی خطوط چگالی جریان از هم، در نمودارهای مربوط به شکل ۵ بیشتر است. دلیل آن این است که در حسگرهای گازی، بهبود یک پارامتر خاص، معمولاً می تواند به تضعیف سایر پارامترها منجر شود؛ این پدیده که با عنوان تعادل پارامتری شناخته می شود، یکی از مهم ترین چالش های طراحی و توسعه حسگرهاست. به عنوان مثال، کاهش حد تشخیص حسگر ممکن است زمان پاسخ دهی آن را افزایش دهد یا فرآیند واکنش حسگر را کند کند. به همین دلیل، برای طراحی بهینه حسگر گازی، ابتدا باید نیازهای دقیق و انتظارات از حسگر مشخص شود. همچنین لازم است پارامترهای مهم برای کاربرد مورد نظر، پیش از طراحی تعیین شوند تا بتوان طراحی را با تمرکز بر اولویت های کلیدی انجام داد. این رویکرد، این امکان را می دهد که تعادل مناسبی بین پارامترهای مختلف حسگر برقرار گردد و عملکرد موردنظر، به بهترین شکل ممکن تحقق یابد.

### ۳-۴ تحلیل حسگرهای FG با تغییر زمان

شکل ۸ الف نمودار تغییرات چگالی جریان-زمان (J-t) از حسگر گازی تک لایه گرافن در حالت اهمی را نشان می دهد.

<sup>1</sup> Deconvolution

<sup>2</sup> Dirac cones

مطابق انتظار، در دو غلظت اولیه اتانول (۷ ppm و ۱۴ ppm) پاسخ قابل توجهی از سوی حسگر مشاهده نمی‌شود؛ زیرا مقدار چگالی جریان خروجی در این حسگر با چگالی جریان پایه در غیاب اتانول  $J_0$  در جدول ۱، مطابقت داشته و تغییری معنادار رخ نمی‌دهد. این موضوع بیانگر آن است که در این حدود غلظت، حسگر قادر به ایجاد برهم‌کنش مؤثر با مولکول‌های اتانول نبوده است. با افزایش غلظت به ۲۱ ppm و ۲۸ ppm، تغییرات آشکار در پاسخ حسگر مشاهده می‌شود؛ به‌طوری‌که جریان خروجی ابتدا افزایش یافته که نشانه‌ای از جذب و واکنش اتانول روی سطح حسگر است. پس از گذشت زمان، جریان به تدریج به مقدار بیشینه (یا جریان اشباع  $J_{sat}$ ) می‌رسد که نشان‌دهنده تکمیل ظرفیت جذب سطحی در شرایط اعمال شده است. کاهش جریان پس از رسیدن به این نقطه می‌تواند ناشی از پدیده‌های بازگشت، اشباع سطح حسگر یا تغییرات برگشتی در واکنش‌های سطحی اتانول باشد. در مقابل، نمودارهای  $J-t$  به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری ترانزیستوری با اعمال گیت ۳۷ (در شکل ۸ ب) نشان می‌دهند که حسگر در تمامی غلظت‌های مورد بررسی، قادر به شناسایی اتانول بوده است. بنابراین مشابه نتایج نمودار جریان-ولتاژ ( $J-V$ )، حد تشخیص (LOD) نشان داده شده در شکل ۸ پ در حالت ترانزیستوری حدود یک‌سوم حالت اهمی، کاهش یافته است که نشان‌دهنده افزایش چشمگیر حساسیت و بهبود پاسخ‌دهی حسگر در این روش است. حد تشخیص، کم‌ترین غلظت گازی است که توسط حسگر قابل تشخیص است [۴۸]. علاوه بر این، در تمامی غلظت‌ها، رسیدن به  $J_{sat}$  در زمان کوتاه‌تر از ۱۲ دقیقه اتفاق افتاده و با افزایش غلظت، زمان لازم برای دستیابی به مقدار بیشینه  $t_{sat}$  کاهش یافته است؛ به‌گونه‌ای که در غلظت ۲۸ ppm تنها طی ۳ دقیقه، اشباع حاصل می‌شود. همچنین بازگشت سریع جریان به مقدار اولیه پس از حذف اتانول، بیانگر قابلیت بازیابی سریع حسگر در حالت ترانزیستوری است. این ویژگی مهم می‌تواند نقش مؤثری در افزایش کارایی و پایداری حسگر در کاربردهای عملی ایفا کند.

زمان پاسخ (در شکل ۸ ت) بیان‌کننده پاسخ و سرعت جذب حسگر نسبت به گاز شناسایی شده است. هرچه سرعت جذب

بیشتر باشد، عملکرد حسگر بهتر است. مثلاً هنگامی که ماده حساس به گاز با گاز مورد نظر در تماس است، مدت زمان مشخصی طول می‌کشد تا مقاومت (جریان) آن تغییر کند و به حالت پایدار برسد.

در اینجا، اعمال ولتاژ گیت بر حسگر، سبب بهبود قابل توجهی در عملکرد آن شده و زمان پاسخ را نسبت به روش اندازه‌گیری اهمی به‌طور معناداری کاهش داده است. در واقع، میدان الکتریکی اضافی موجب تسریع انتقال حامل‌های بار و فرآیندهای جذب و دفع مولکولی در سطح حسگر می‌شود که مستقیماً به کاهش زمان پاسخ منجر می‌گردد. علاوه بر این، با افزایش غلظت اتانول، زمان پاسخ کاهش می‌یابد. کاهش زمان پاسخ، نشان‌دهنده افزایش سرعت عملکرد حسگر است. بنابراین، در پیکربندی ترانزیستوری، حسگر توانایی تشخیص سریع‌تر گاز را نسبت به حالت اهمی دارد و این سرعت در پاسخگویی با افزایش غلظت اتانول بهبود می‌یابد.

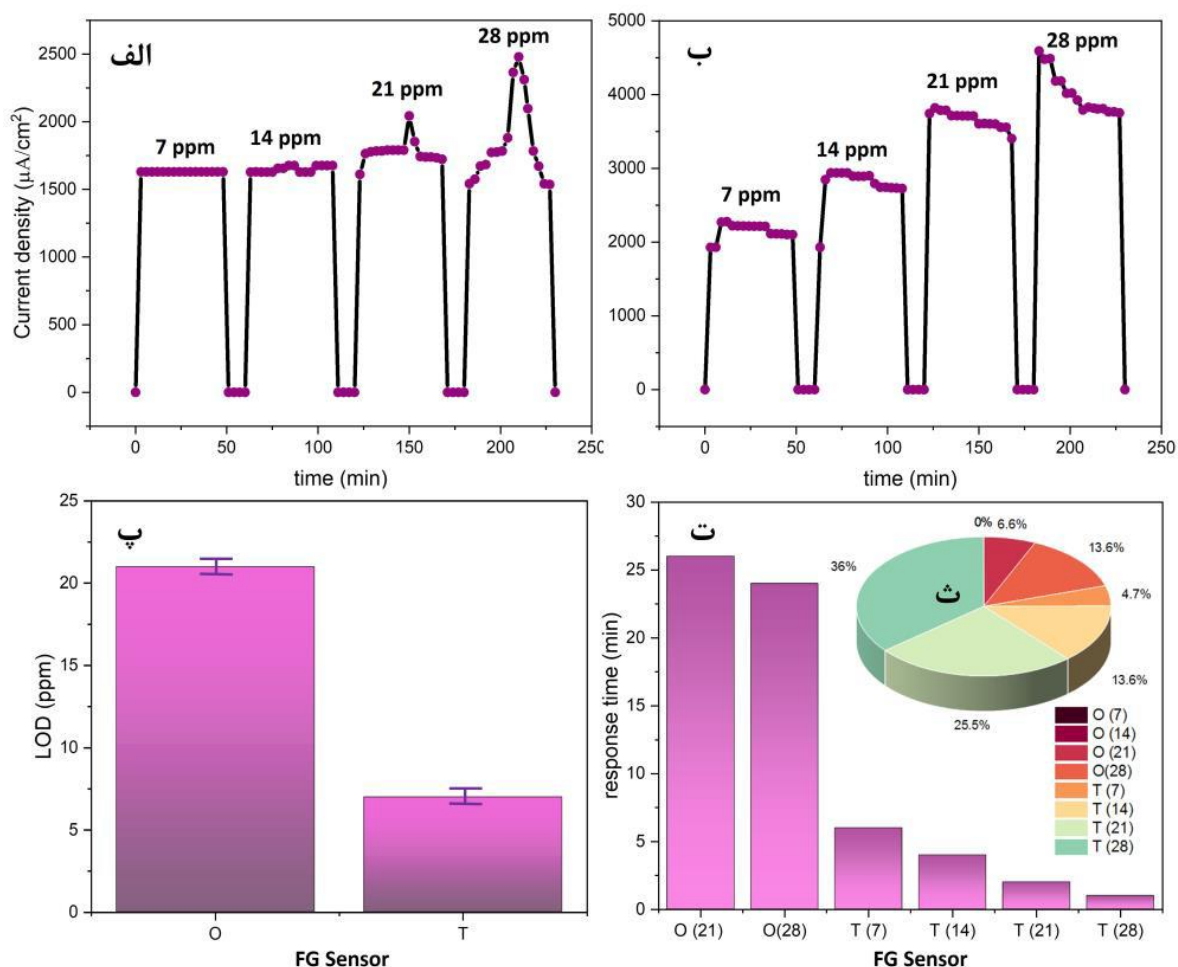
بطور دقیق‌تر، زمان پاسخ  $t_{res}$  زمانی است که طول می‌کشد تا مقاومت (جریان) به ۹۰٪ تغییرات در غلظت معین برسد [۴۸]. بنابراین برای به دست آوردن  $t_{res}$  کافی است با استفاده از رابطه (۱)،  $J_{90}$  را به دست آورده و از روی نمودار  $J-t$  زمان مربوط به آن را پیدا کرد. این زمان، همان  $t_{res}$  خواهد بود.

$$J_{90} = 0.9 J_{sat} \quad (1)$$

حساسیت، نشان‌دهنده تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی مواد حساس در حضور گاز است. در واقع حساسیت، معیاری است که نشان می‌دهد مقاومت (جریان) حسگر، هنگام قرار گرفتن در معرض گاز هدف، در مقایسه با مقاومت هوا (جریان پایه نمونه) چقدر تغییر می‌کند [۴۹]. برای به دست آوردن درصد حساسیت حسگر در جدول‌های ۱ و ۲، از رابطه (۲) استفاده شده است:

$$\text{Sensitivity \%} = 100 \cdot ((I_{sat} - I_0) / I_0) \quad (2)$$

نمودار دایره‌ای در شکل ۸ ث، حساسیت حسگر را در دو حالت اهمی و ترانزیستوری با غلظت‌های مختلف اتانول مقایسه می‌کند. همان‌طور که از نمودار مشخص است، بیشترین میزان حساسیت مربوط به حالت ترانزیستوری و در غلظت ۲۸ ppm است.



شکل ۸: (الف و ب) نمودار تغییرات چگالی جریان بر حسب زمان به دست آمده از حسگر گازی گرافن تک لایه فلوئوردار به ترتیب در اندازه گیری های مهمی و ترانزیستوری، (پ) نمودار ستونی حد تشخیص، (ت) نمودار ستونی زمان پاسخ و (ث) نمودار دایره ای مقایسه درصد حساسیت در حالت های مهمی و ترانزیستوری با غلظت های مشخص.

که با رطوبت سنج دیجیتال مدل DC803 اندازه گیری شده است. تعداد مولکول های آب در این میزان رطوبت کم است و با وجود سطح فلوئوردار گرافن که آن را آب گریز می کند [۵۰] احتمال جذب سطحی همان مولکول های کم آب، کاهش می یابد. لذا حسگری اتانول در رطوبت پایین، پایدارتر و دقیق تر است.

مطالعات بسیار کمی بر روی گرافن تک لایه فلوئوردار بعنوان حسگر گجاز اتانول انجام شده که اثرات رطوبت یا حتی دما را بصورت کنترل شده بررسی کند. عمده مطالعات در این زمینه مربوط به مشتقات گرافن [۵۱] است و اثر گازهای دیگر مانند  $NO_2$  بررسی شده است [۵۲]. بطور کلی، تغییرات دما در محفظه حسگری می تواند موجب تغییر تحرک حامل ها، پراکندگی فونونی و تابش حرارتی سطح گردد.

همچنین کمترین میزان حساسیت، یعنی صفر، در حالت مهمی و در غلظت های ۷ ppm و ۱۴ ppm مشاهده شده است. نمودار مذکور، به وضوح نشان می دهد که حساسیت در حالت ترانزیستوری به طرز قابل توجهی از حالت مهمی قوی تر است. علاوه بر این، افزایش غلظت اتانول منجر به بهبود حساسیت در هر دو حالت شده است. عملکرد یک حسگر مبتنی بر گرافن که بر اساس تغییر مقاومت، تغییر ظرفیت یا تغییر بار سطحی کار می کند، با تغییرات دما و رطوبت تحت تاثیر قرار می گیرد. مولکول های آب در محفظه حسگری با رطوبت بالا، می توانند روی سطح گرافن جذب شوند و بار الکتریکی سطح را تغییر دهند. اگر رطوبت خیلی زیاد باشد، امکان تشکیل لایه ای عایق روی سطح گرافن و تغییرات عمده رفتار الکتریکی وجود دارد. در اینجا، رطوبت محفظه حین اندازه گیری ها حدود ۳۰٪ بوده

جدول ۱: اطلاعات حسگری مستخرج از نمودارهای J-t بدست آمده از اندازه‌گیری‌های اهمی.

| Concentration (ppm) | Ohmic response | $J_0 \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | $J_{sat} \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | $t_{sat}(min)$ | $J_{90} \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | Response time (min) | Sensitivity (%) |
|---------------------|----------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| ۷                   | خیر            | ۱۶۲۹                                    | عدم تغییر $J_0$                             | -              | -                                          | -                   | ۰               |
| ۱۴                  | خیر            | ۱۶۲۹                                    | عدم تغییر $J_0$                             | -              | -                                          | -                   | ۰               |
| ۲۱                  | بله            | ۱۶۲۹                                    | ۲۰۴۲.۹                                      | ۳۰             | ۱۸۳۸.۶                                     | ۲۶                  | ۲۵.۴            |
| ۲۸                  | بله            | ۱۶۲۹                                    | ۲۴۷۹.۱                                      | ۲۷             | ۲۲۳۱.۱                                     | ۲۴                  | ۵۲.۲            |

جدول ۲: اطلاعات حسگری مستخرج از نمودارهای J-t بدست آمده از اندازه‌گیری‌های ترانزیستوری.

| Concentration (ppm) | GFET response | $J_0 \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | $J_{sat} \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | $t_{sat}(min)$ | $J_{90} \left( \frac{\mu A}{cm^2} \right)$ | Response time (min) | Sensitivity (%) |
|---------------------|---------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------------|
| ۷                   | بله           | ۱۹۲۸.۶                                  | ۲۲۷۵.۸                                      | ۱۲             | ۲۰۴۸.۳                                     | ۶                   | ۱۸.۰            |
| ۱۴                  | بله           | ۱۹۲۸.۶                                  | ۲۹۳۸.۵                                      | ۹              | ۲۶۴۴.۶                                     | ۴                   | ۵۲.۴            |
| ۲۱                  | بله           | ۱۹۲۸.۶                                  | ۳۸۱۸.۶                                      | ۶              | ۳۴۳۶.۷                                     | ۲                   | ۹۸.۰            |
| ۲۸                  | بله           | ۱۹۲۸.۶                                  | ۴۵۹۱.۱                                      | ۳              | ۴۵۹۱.۱                                     | ۱                   | ۱۳۸.۱           |

الکترونیکی خاص خود و گاف انرژی صفر، توانایی قابل توجهی در تشخیص اتانول نداشته است، در حالی که پس از فرآیند فلئوردارسازی، حسگر FG، عملکرد چشم‌گیری در شناسایی اتانول از خود نشان داده است.

این بهبود عملکرد ناشی از تغییرات سطحی و الکترونیکی گرافن و ظهور گاف انرژی به واسطه گروه‌های عاملی فلئور بوده که تعامل سطحی با مولکول‌های اتانول را تسهیل کرده است. کاربرد ولتاژ گیت در ساختار ترانزیستوری حسگر GFET منجر به کاهش حد تشخیص تا حدود یک سوم حالت اهمی شده است. همچنین مشاهده شده که پس از گذشت مدت زمان خاصی از تزریق اتانول، جریان به حد اشباع می‌رسد و پس از آن شروع به بازیابی به مقدار اولیه می‌کند که بیانگر قابلیت بازیابی و پایداری حسگر است. با توجه به تعادل پارامتری حسگرها، این مطالعه نشان داده که بهبود یک پارامتر مانند حد تشخیص ممکن است با چالش‌هایی نظیر کند شدن سیگنال مواجه شود، بنابراین شناخت دقیق نیازها و تعیین اولویت‌های پارامتری پیش از طراحی، برای رسیدن به تعادل بهینه بین پارامترها و دستیابی به عملکرد مطلوب، ضروری است.

تغییرات دما تعادل جذب مولکول‌ها بر روی سطح گرافن را هم متاثر می‌کند. در دماهای بالا، سرعت واجذب مولکولی از سطح افزایش می‌یابد و می‌توان آسان‌تر شدن واجذب مولکول‌های اتانول را با افزایش دما متصور شد که منجر به کاهش حساسیت حسگر می‌شود. از طرفی، مطالعات دیگر نشان داده‌اند که افزایش دما منجر به شکسته شدن پیوندهای کربن-فلئور می‌شود [۵۳] و ساختار الکترونیکی گرافن را به حالت بدون گاف انرژی نزدیک می‌کند. این کاهش حضور فلئور می‌تواند حسگری گرافن را بسیار تضعیف کند. در این تحقیق، دمای کاری حسگر گرافن تک‌لایه فلئوردار، دمای اتاق بوده است و حضور اتانول در محفظه تنها منجر به افزایش ۱-۲ درجه سانتیگراد طی حدود ۱ ساعت اندازه‌گیری شده، لذا اثر دما در این مطالعه قابل اغماض است.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، حسگر گازی مبتنی بر FG تک‌لایه، به منظور تشخیص گاز اتانول ساخته شده و عملکرد آن به دو صورت اهمی و ترانزیستوری مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان داده که گرافن بدون فلئور، به دلیل ساختار شیمیایی و



1. W. Tian, X. Liu, and W. Yu, *Appl. Sci.*, 8, 1118 (2018).
2. R. Vargas-Bernal, *Sensors*, 19, 1295 (2019).
3. B. Saruhan, R. Lontio Fomekong, and S. Nahirniak, *Front. Sens.*, 2, 657931 (2021).
4. S. S. Varghese, S. Lonkar, K. K. Singh, S. Swaminathan, and A. Abdala, *Sens. Actuators B Chem.*, 218, 160-183 (2015).
5. A. Chakraborty et al., *Chemosensors*, 10, 355 (2022).
6. A. Di Bartolomeo, *Phys. Rep.*, 606, 1-58 (2016).
7. G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 19, 613-648 (2018).
8. R. Boroujerdi, A. Abdelkader, and R. Paul, *Nano-Micro Lett.*, 12, 33 (2020).
9. M. Sang, J. Shin, K. Kim, and K. J. Yu, *Nanomaterials*, 9, 374 (2019).
10. X. Chen et al., *Adv. Mater.*, 34, 2101665 (2022).
11. W. Feng, P. Long, Y. Feng, and Y. Li, *Adv. Sci.*, 3, 1500413 (2016).
12. S. Li and L. Zhang, *Npj Comput. Mater.*, 10, 138 (2024).
13. C. Duan, H. Liao, K. Wang, and Y. Ren, *Environ. Res.*, 216, 114386 (2023).
14. X. Wang, Y. Han, X. Tu, J. Shen, B. Zhang, and H. Fu, *Front. Environ. Sci.*, 12, 1418948 (2024).
15. L. Hui et al., *Environ. Pollut.*, 335, 122287 (2023).
16. J. Wang et al., *Toxics*, 10, 722 (2022).
17. J. O. Ogbodo, A. V. Arazu, T. C. Igih, N. J. Onwodi, and T. C. Ezike, *Front. Immunol.*, 13, 928379 (2022).
18. S. Paprocki, M. Qassem, and P. A. Kyriacou, *Sensors*, 22, 6819 (2022).
19. K. Husain et al., *World J. Cardiol.*, 6, 245 (2014).
20. I. M. C. M. Rietjens et al., *Arch. Toxicol.*, 96, 1297-1352 (2022).
21. K.-H. Jegal et al., *Antioxidants*, 12, 1602 (2023).
22. Yen H. T. T., *VNU J. Sci. Nat. Sci. Technol.* (2023).
23. S. Das et al., *J. Med. Biol. Eng.*, 36, 605-624 (2016).
24. C. Heier et al., *IUBMB Life*, 68, 916-923 (2016).
25. B. L. Daré et al., *Drug Metab. Rev.*, 51, 545-561 (2019).
26. I. Rezaei et al., *J. Hazard. Mater. Adv.*, 15, 100452 (2024).
27. X. Tang et al., *Sensors*, 21, 1443 (2021).
28. S. Mirzababaei et al., *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 12, 1347666 (2024).
29. A. C. Galera et al., *Chem. Rec.*, 18, 1010-1019 (2018).
30. N. Hossain et al., *Results Eng.*, 19, 101347 (2023).
31. H. Wang et al., *Sci. Rep.*, 10, 17562 (2020).
32. M.-A. Yoon et al., *Sensors*, 22, 3944 (2022).
33. A.S. Kazemi, S.M. Hosseini, and Y. Abdi, *Desalination*, 451, 160-171 (2019).
34. A.S. Kazemi et al., *Desalination*, 451, 148-159 (2019).
35. A. Najafpour et al., *Iranian Journal of Physics Research*, 24, (2024).
36. T. Lim and S. Ju, *Surf. Coat. Technol.*, 328, 89-93 (2017).
37. M. Pourkhiabi, A. S. Kazemi, *Appl. Phys. A* 130, 345 (2024).
38. R. Kumar and R. Ghosh, *Sens. Bio-Sens. Res.*, 28, 100336 (2020).
39. S. H. Wu and R. L. Anderson, *Solid-State Electron.*, 17, 1125-1137 (1974).
40. K. Jeppson, *IEEE Trans. Electron Devices*, 70, 1393-1400 (2023).
41. C. Zhang et al., *Carbon*, 137, 467-474 (2018).

42. S. Z. Ngah Demon et al., *Sens. Mater.*, 32, 759–777 (2020).
43. S. Romyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo, and A. A. Balandin, *Nano Lett.*, 12, 5, 2294–2298 (2012).
44. E. Alimohammadzadeh and J. Hedley, *Appl. Sci.*, 14, 22 (2024).
45. G. Cao, X. Liu, W. Liu, Q. Li, X. Li, and X. Wang, *Carbon*, 124, 57–63 (2017).
46. M. H. Bagheri, R. T. Loibl, and S. N. Schiffres, *Adv. Mater. Interfaces*, 8, 18, 2100445 (2021).
47. M. Sun et al., *Adv. Funct. Mater.*, 34, 44, 2405471 (2024).
48. W. Tian, X. Liu, and W. Yu, *Appl. Sci.*, 8, 7, 1118 (2018).
49. B. Saruhan, R. Lontio Fomekong, and S. Nahirniak, *Front. Sens.*, 2, 657931, (2021).
50. A. Kazemi, F. B. Azodzeghan, S. M. A. Tabatabaee, *IJMSE*, 22, 3 125-140 (2025).
51. V. I. Sysoev et al., *Materials*, 13, 3538 (2020).
52. I. R. S. Menezes, T. Sakai, Y. Hattori, K. Kaneko, *Chemical Physics Letters*, 807, 140091 (2022).
53. S. D. Costa, J. E. Weis, O. Frank, Z. Bastl, M. Kalbac, *Carbon*, 84, 347-354 (2015.)