

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: asihsadat_kazemi@iust.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۵/۱۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۴/۰۷/۱۳)

چکیده:

گرافن، ماده دوبعدی کربنی با خواصی نظیر سطح مقطع بالا و رسانایی الکتریکی عالی، کاربردهای وسیعی در ساخت حسگرهای ترکیبات آلی فرار (VOC) دارد. این حسگرها با تغییر خواص الکتریکی گرافن، در مواجهه با مولکول‌های ترکیبات آلی فرار، امکان تشخیص و اندازه‌گیری این ترکیبات را فراهم می‌کنند. 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 پلاسماهای گاز SF_6 به گرافن فلوئوردار نیم‌رسانا تبدیل شد و سپس، عملکرد این حسگر در تشخیص گاز اتانول در دو حالت اهمی و ترانزیستوری ارزیابی شد. مشخصه‌یابی سطح این حسگر با استفاده از روش‌های مختلفی مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیروی اتمی انجام و اثرات فلوئوردار کردن گرافن از طریق طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده، بررسی شد. در نهایت، عملکرد حسگر با اندازه‌گیری تغییرات جریان-ولتاژ در حضور گاز اتانول ارزیابی شد. از نظر عملکردی، جذب اتانول در سطح گرافن فلوئوردار نیم‌رسانا، منجر به الکترون‌دهی و افزایش تعداد حامل‌های بار می‌شود. این تغییرات الکتریکی، اساس عملکرد حسگر برای تشخیص اتانول است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد با اعمال ولتاژ دروازه، حد تشخیص نسبت به اتصالات اهمی کاهش می‌یابد و همچنین حد اشباع نیز کاهش یافته و با افزایش مقدار اتانول، این مقدار کمتر هم می‌شود. در مجموع، عملکرد حسگری در حالت ترانزیستوری از اهمی بهتر است. توسعه نسل جدید حسگرهای VOC مبتنی بر گرافن، به دلیل سرعت پاسخ بالا، حساسیت عالی و قابلیت اصلاح سطحی، نقشی کلیدی در پایش و کنترل آلودگی هوا ایفا می‌کند.

واژه‌های کلیدی: حسگرهای گازی، گرافن فلوئوردار، ترکیبات آلی فرار، اتانول، ترانزیستور.

۱. مقدمه

الکتریکی، ظرفیت، رنگ یا غیره) تغییر می‌کند و حسگر، وجود گاز را به کمک این تغییر شناسایی می‌کند [۲]. مهم‌ترین شاخص‌های کیفی عملکرد حسگرهای گازی عبارت‌اند از: حساسیت، گزینش پذیری، زمان پاسخ و بازیابی، حد تشخیص و وضوح، پایداری و دمای کاری. پارامترهای حسگرهای گازی را می‌توان با کاهش اندازه ذرات به مقیاس نانو، آلاینش مواد حساس و بهینه‌سازی طراحی حسگر به طور قابل توجهی بهبود بخشید [۳]. حسگرهای گازی حالت جامد معمولاً دارای مزایایی مانند اندازه کوچک، حساسیت بالا و هزینه کم برای تشخیص غلظت‌های بسیار پایین طیف گسترده‌ای از گازها در

حسگرهای گازی، قطعات الکترونیکی هستند که کسر حجمی گاز را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌کنند و از اهمیت بسزایی در پایش محیط زیست، پردازش شیمیایی صنعتی، امنیت عمومی، کشاورزی، پزشکی و سایر حوزه‌ها برخوردارند [۱]. به بیان دقیق‌تر حسگر گازی، توانایی شناسایی وجود یک یا چند نوع گاز مختلف را در یک محیط خاص دارد. این حسگرها با استفاده از واکنش‌های شیمیایی یا فیزیکی میان گاز مورد نظر و ماده حسگر، عمل می‌کنند. در اثر این برهم‌کنش، ویژگی فیزیکی خاصی از ماده حسگر (مانند جریان، مقاومت

محدوده بخش در میلیون^۱ هستند، ولی با پایداری طولانی مدت و دقت اندازه‌گیری محدود مواجهند. فناوری نانو، فرصت‌های متعددی جهت توسعه حسگرهای گازی پیشرفته با حساسیت فوق‌العاده بالا در غلظت‌های بسیار پایین، پاسخ و بازیابی سریع، مصرف انرژی پایین، عملکرد در دمای اتاق و برگشت‌پذیری مناسب 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. سطح فعال گسترده‌تر در مواد نانوساختار موجب جذب بیشتر گونه‌های گازی و در نتیجه افزایش قابلیت سنجش می‌شود. در این میان، مواد مبتنی بر کربن، به دلیل خواص الکتریکی ذاتی و حساسیت بالای آن‌ها نسبت به تغییرات محیط‌های شیمیایی در توسعه نسل جدید حسگرها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. 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 دگرشکل‌های 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 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 \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 اثرکوانتومی هال، استحکام بالا، هدایت حرارتی عالی و تحرک حامل بار بالا، فرمیون‌های دیراک [۷] و مدول ینگ 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 بی‌اثری شیمیایی، محدود می‌شود. در نتیجه، برای گسترش دامنه کاربرد گرافن، ایجاد یک گاف انرژی، ضروری است. یکی از روش‌های ایجاد گاف انرژی در گرافن، عامل‌دار کردن آن است [۱۰]. تحقیقات نشان می‌دهند که عامل‌دار کردن گرافن با عناصر الکترون‌گاتیو مانند فلئوئور، نیتروژن و اکسیژن می‌تواند خواص حسگری انواع ترکیبات آلی فرار^۲ را بهبود بخشد. همچنین، ترکیب گرافن با نانومواد فلزی یا اکسیدهای فلزی می‌تواند حساسیت و انتخاب‌پذیری حسگرها را برای انواع VOCs^۳ ها افزایش دهد [۳]. اتم‌های فلئوئور بیشترین الکترون‌گاتیوی (۳/۹۸) را در بین تمام اتم‌ها دارند و عامل‌دار کردن 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 آن 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 ۰ 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^۳ 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 مشتقات 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 گازهای سمی، VOCs و

۱. Parts per million (ppm)

۲. Volatile Organic Compounds (VOCs)

۳. Fluorinated Graphene (FG)

گازهای قابل اشتعال و انفجار استفاده کرد [۱۲]. VOCs شامل ترکیبات کربنی (به استثنای دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن، اسیدهای کربنیک، کربنات آمونیوم، کربنات‌های فلزی و کاربیدها) هستند که در واکنش‌های نورشیمیایی اتمسفری شرکت می‌کنند. VOCs معمولاً دارای نقاط جوش پایین، فشار بخار اشباع بالا و فراریت زیاد تحت شرایط معمول دما و فشار هستند [۱۳ و ۱۴]. این مواد، به عنوان آلاینده‌های جوی و پیش‌سازهای آزون و ذرات معلق آلی ثانویه شناخته می‌شوند [۱۵ و ۱۶]، و در تغییرات آب و هوایی و گرمایش جهانی نقش بسزایی دارند [۱۵]. افزایش غلظت آزون 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 استنشاق، 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 منحصربه‌فرد خود، از جمله حلالیت بالا در آب و اثرات روانی و فیزیولوژیکی بر روی انسان، مورد توجه قرار گرفته است [۱۸]. قرارگیری طولانی مدت در معرض اتانول می‌تواند منجر به مشکلات جدی سلامتی مانند سمیت نورونی (اختلال در سامانه عصبی مرکزی) [۱۹]، آسیب کبدی (بیماری کبد چرب الکلی، هپاتیت و سیروز) [۱۶، ۲۴]، مشکلات قلبی‌عروقی [۲۴]، افزایش خطر ابتلا به سرطان شامل افزایش خطر 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، آزون، 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 عامل دار شده همراه با نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی و پلیمرهای هادی مانند پلی پیروول و پلی آنیلین به همراه مشتقات گرافن اکسید^۱ و گرافن اکسید کاهش یافته^۲ 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 از طریق بررسی تغییرات پاسخ جریان-ولتاژ بررسی می‌شود. هدف از این مطالعه، توسعه حسگرهای مبتنی بر گرافن با حساسیت، گزینش پذیری و پایداری بالا است که بتواند اتانول را در محیط‌های صنعتی و زیست‌محیطی با دقت و سرعت مناسب شناسایی کند.

۲. مواد و روش

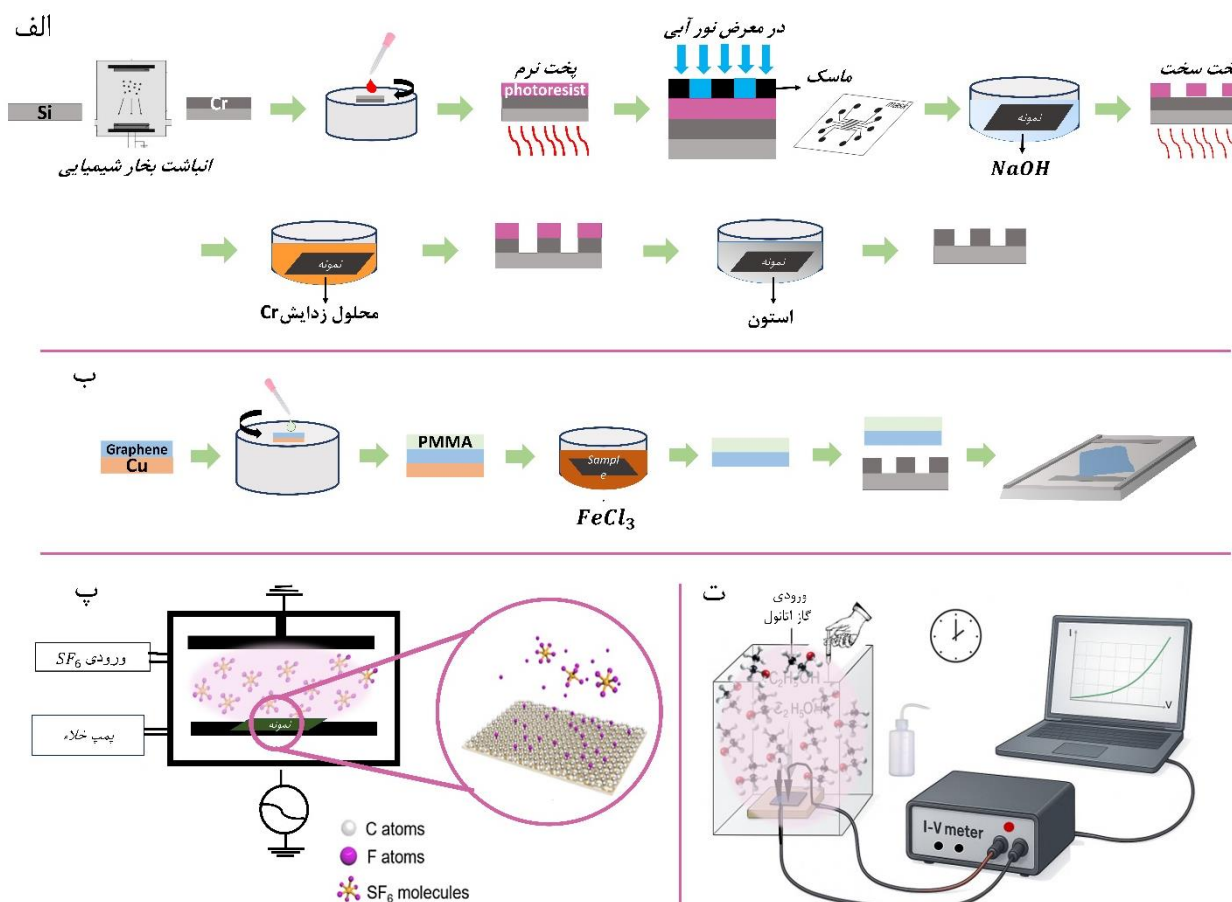
برای ساخت نمونه‌ها از روش فوتولیتوگرافی استفاده شد. جزئیات مراحل این روش در شکل ۱ الف نمایش داده شده است. ابتدا از روش انباشت بخار فیزیکی^۳ جهت ایجاد لایه نازک کروم به ضخامت ۲۰ nm بر روی بستر Si استفاده شد. سپس فوتورزیست S1813 با فرایند پوشش چرخشی بر روی بستر، لایه نشانی و به مدت ۱۰ min در کوره تحت دمای ۹۰°C پخت نرم^۴ 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.

۱. Graphene Oxide

۲. Reduced Graphene Oxide

۳. Physical Vapor Deposition (PVD)

۴. Pre-bake (Soft Bake)



شکل ۱: طرح‌واره‌ای از الف. مراحل فوتولیتوگرافی، ب. انتقال گرافن، پ. روش فلوتورداد کردن گرافن، و ت. چیدمان حسگری.

مانده با استون و آب مقطر شست‌وشو داده شد. گرافن تک‌لایه خریداری شده از شرکت Graphenea که به روش انباشت بخار شیمیایی^۲ بر روی ورقه مسی نشانده شده بود، مطابق مرجع [۴۰] با روش انتقال مرطوب بر روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم بر روی Si منتقل شد. مراحل انتقال مرطوب در شکل ۱. ب نشان داده شده است. در این روش، یک لایه نازک از پلیمر پلی متیل متاکریلات^۳ 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 گرافن/PMMA در محلول FeCl₃ قرار داده شد تا مس کاملاً زدوده شود.

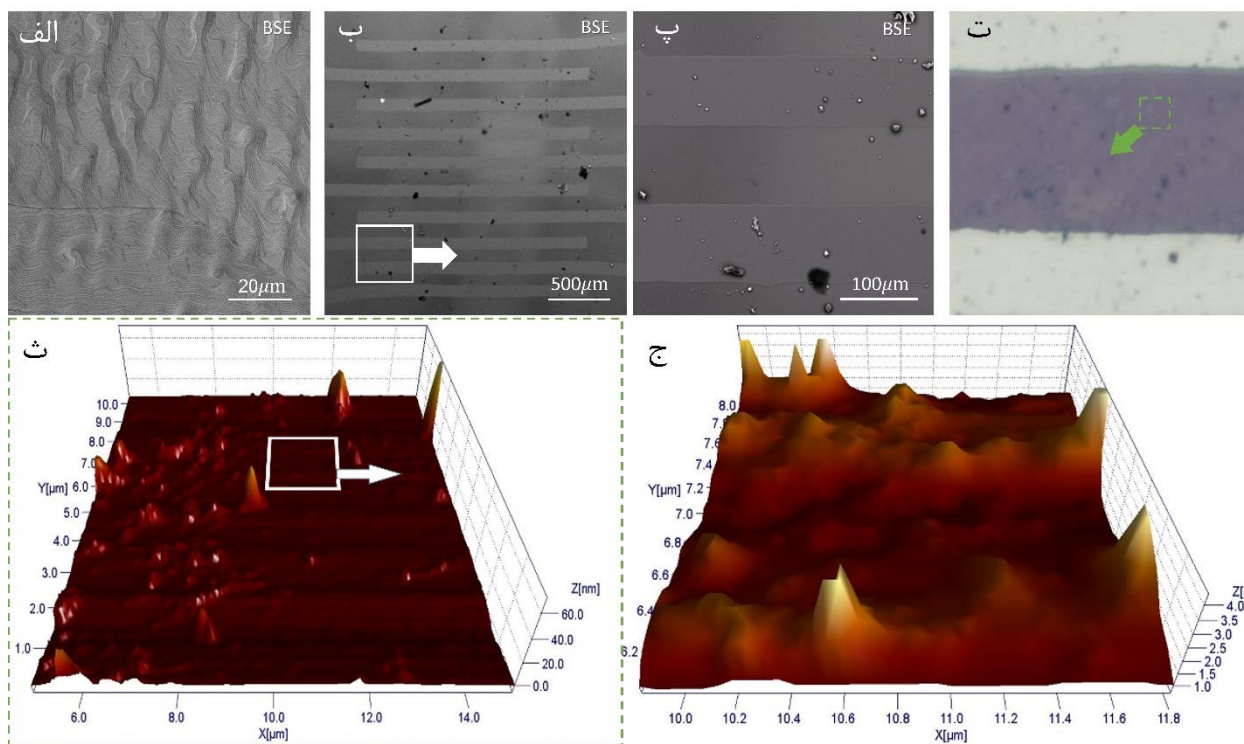
این ماسک‌ها به کمک نرم افزار Corel Draw طراحی شدند. الگوی طراحی شده با نوردھی (توسط دستگاه نانوپژوهان راگا) به مدت ۱۰ دقیقه به فوتورزیست منتقل شد. طی این فرایند، نور از طریق ماسک عبور کرده و بر روی فوتورزیست تابیده می‌شود و خواص شیمیایی نواحی که تحت تابش قرار می‌گیرند، تغییر می‌کند. در مرحله بعد، نمونه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

در نهایت، نمونه به مدت ۲ min در محلول زدایش کننده کروم جهت حذف کروم اضافه قرار گرفت و سپس فوتورزیست باقی

۱. Post-bake (Hard Bake)

۲. Chemical Vapor Deposition (CVD)

۳. Polymethyl metaacrylat (PMMA)



شکل ۲. تصاویر SEM از الف. گرافن خالص تک‌لایه، ب. گرافن انتقال یافته بر بستر Si، پ. تصویر بزرگنمایی شده مربوط به بخش ب، ت. تصویر اپتیکی از سطح گرافن بر روی اتصالات فوتولیتوگرافی شده، ث. تصویر AFM سه بعدی از تمیزترین ناحیه تصویر اپتیکی بخش ت، و ج. تصویر AFM سه بعدی بزرگنمایی شده از ناحیه بسیار تمیزتر سطح در بخش ث.

طرح‌واره‌ای از چیدمان حسگری در شکل ۱. ت نمایش داده شده است. بررسی هدایت الکتریکی گرافن و اثر گروه عاملی بر آن، با منبع تغذیه (نانوپژوهان راگا) متصل به کاونده‌های دقیق انجام شده است. جهت مشخصه‌یابی سطح گرافن عامل‌دار شده و اتصالات، از میکروسکوپ اپتیکی، میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (Ara-Advanced) در مد تماسی و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (Vega Tescan II) با الکترون‌های پراکنده شده^۴ و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۵ استفاده شد. پیوندهای سطحی و تحول ساختاری نمونه‌های گرافن خالص و فلوئوردار شده با طیف‌سنجی بازتاب کلی تضعیف شده^۶ (Perkin Elmer) و طیف‌سنج رامان (تکرام N-541)، با طول موج ۵۳۲ nm، بررسی شد. طیف‌سنجی بر اساس بازتاب داخلی

سپس PMMA/گرافن شناور روی سطح آب، بعد از شست‌وشو بر روی بستر اتصالات فوتولیتوگرافی شده منتقل و تحت دمای ۹۰°C خشک شد. در نهایت، لایه PMMA با حلال استون مطابق مرجع [۳۲]، حذف شد. در این مرحله، برای عامل‌دار کردن گرافن، از پلاسمای گاز SF_۶ با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ در دستگاه زدایش گر غیرفعال یونی^۱ (بارنیکان صالح) در محفظه خلاء، مطابق شکل ۱.پ، استفاده شد. توان و زمان پلازما به ترتیب ۳۵W و ۱۵s و فشار محفظه ۱۰۰ mtorr بوده است. برای بررسی حساسیت نمونه‌های ساخته شده به اتانول، نمونه و مجموعه کاونده‌ها، درون محفظه دست‌ساز مکعبی از جنس پلکسی به حجم ۱۴۰۰۰۰ cm^۳ قرار گرفته و اتانول از بالا و از درون منفذ بسیار کوچک تعبیه شده به محفظه تزریق شد.

۱. Reactive Ion Etching (RIE)

۲. Atomic Force Microscope (AFM)

۳. Scanning Electron Microscopy (SEM)

۴. Back scattered electrons (BSE)

۵. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

۶. Attenuated Total Reflectance (ATR)

مرطوب و نیز آلودگی‌های پلیمری در این شکل دیده می‌شود. تمیزترین ناحیه در تصویر اپتیکی انتخاب شده و تصویربرداری AFM از همان ناحیه در مد تماسی انجام شده است (شکل ۲. ت).

از فراگی‌رتری‌ن‌روش‌ها جهت اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها، پیوستگی لایه رشد یافته و می‌زان حضور ناخالصی‌ها و ناهمواری‌های ساختاری در مقیاس نانومتری، روش AFM است. تصاویر سه بعدی AFM در شکل ۲ ث تایید می‌کند که فرایند انتقال مرطوب منجر به ایجاد آسیب‌های مکانیکی نظیر پارگی و ناپیوستگی در ساختار گرافن و باقی‌ماندن آلودگی‌های پلیمر واسط بر روی سطح می‌شود. پارامتر زبری متوسط (S_a) با نرم افزار SPIP از شکل ۲ ج استخراج شده و برابر با 1.68 nm بوده است. مقدار این پارامتر در نواحی دارای آلودگی‌های پلی‌مری باقی‌مانده روی سطح، تا چند برابر افزایش می‌یابد. نقص‌های مختلف دیده شده در تحلیل گره‌های میکروسکوپی، خواص الکتریکی و الکترونیکی گرافن را تحت تأثیر قرار داده و از حالت آرمانی در گرافن خالص، تقلیل می‌دهد. این نقص‌ها در اندازه‌گیری‌های جریان-ولتاژ در اتصالات مختلف اعم از اهمی و 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_6 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

کلی برای تولید موجی است که با نمونه برهم‌کنش می‌کند و اطلاعات طیفی را ارائه می‌دهد.

۳. نتایج و بحث

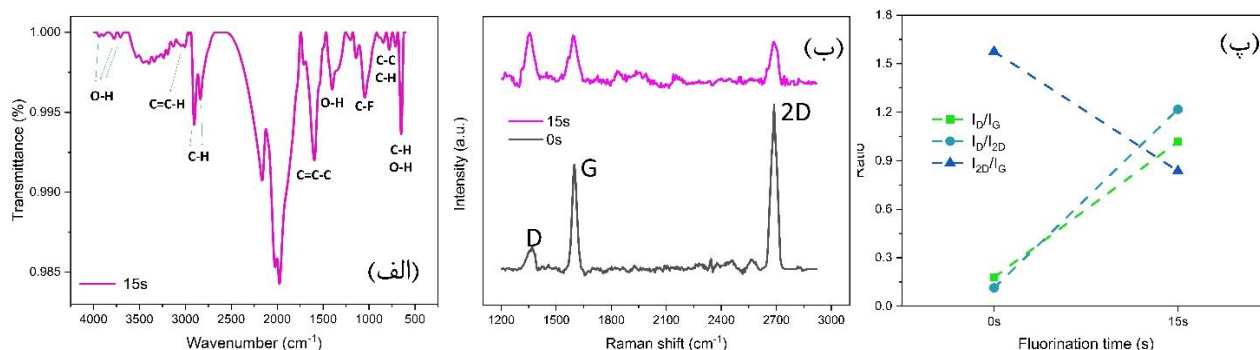
۳-۱ مشخصات ساختاری و عنصری FG

تصویر SEM گرافن تک‌لایه خالص CVD بر روی مس در شکل ۲. الف نشان می‌دهد که گرافن هنگام رشد بر روی مس، دنباله‌رو ناهمواری‌های سطح مس بوده و دانه‌بندی‌های مرزی^۱ مس را تقلید می‌کند و بنابراین دارای ساختار چندبلوری^۲ 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. درحالی‌که، گرافن تولید شده به روش لایه‌بردار مکانیکی^۳ به صورت تصادفی تک‌لایه می‌شود و ابعاد آن بسیار محدود است. مزایای گرافن CVD، آن را نامزد مناسبی برای تولید قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی قرار می‌دهد. شکل ۲. ب، تصویر SEM گرافن انتقال یافته بر روی بستر Si با اتصالات فوتولیتوگرافی شده کروم را نشان می‌دهد. آلودگی‌ها به صورت 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 غیریکنواخت 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

۱. Grain boundaries

۲. Polycrystal

۳. Mechanical exfoliation



شکل ۳. الف. طیف ATR گرافن تک‌لایه فلئوردار. ب. و پ. طیف رامان و نمودار نسبت شدت‌های I_{2D}/I_G ، I_D/I_G ، I_D/I_{2D} مربوط به گرافن تک‌لایه بدون فلئور (0 s) و گرافن تک‌لایه فلئوردار شده (15 s).

در اثر فلئوردار شدن به $-CF_2-$ با هیبرید sp^3 تبدیل می‌شوند. مطابق شکل ۳. ب، بعد از فلئوراسیون، جابه‌جایی اندکی برای قله ۲D به 2687.79 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_G ، I_D/I_{2D} در گرافن خالص و گرافن فلئوردار نشان داده شده است. در گرافن خالص نسبت I_D/I_G برابر با ۰/۱۷۸ است. با فلئوراسیون، 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 فلئوراسیون 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 فلئوراسیون، شدت قله ۲D کاهش یافته و این نسبت I_{2D}/I_G در ۱۵s به ۰/۸۵۳ می‌رسد. بنابراین با کاهش I_{2D}/I_G ، باز هم نقص ساختاری افزایش می‌یابد [۳۸، ۳۹].

۲-۳ رفتار حسگری FG با اتصالات اهمی

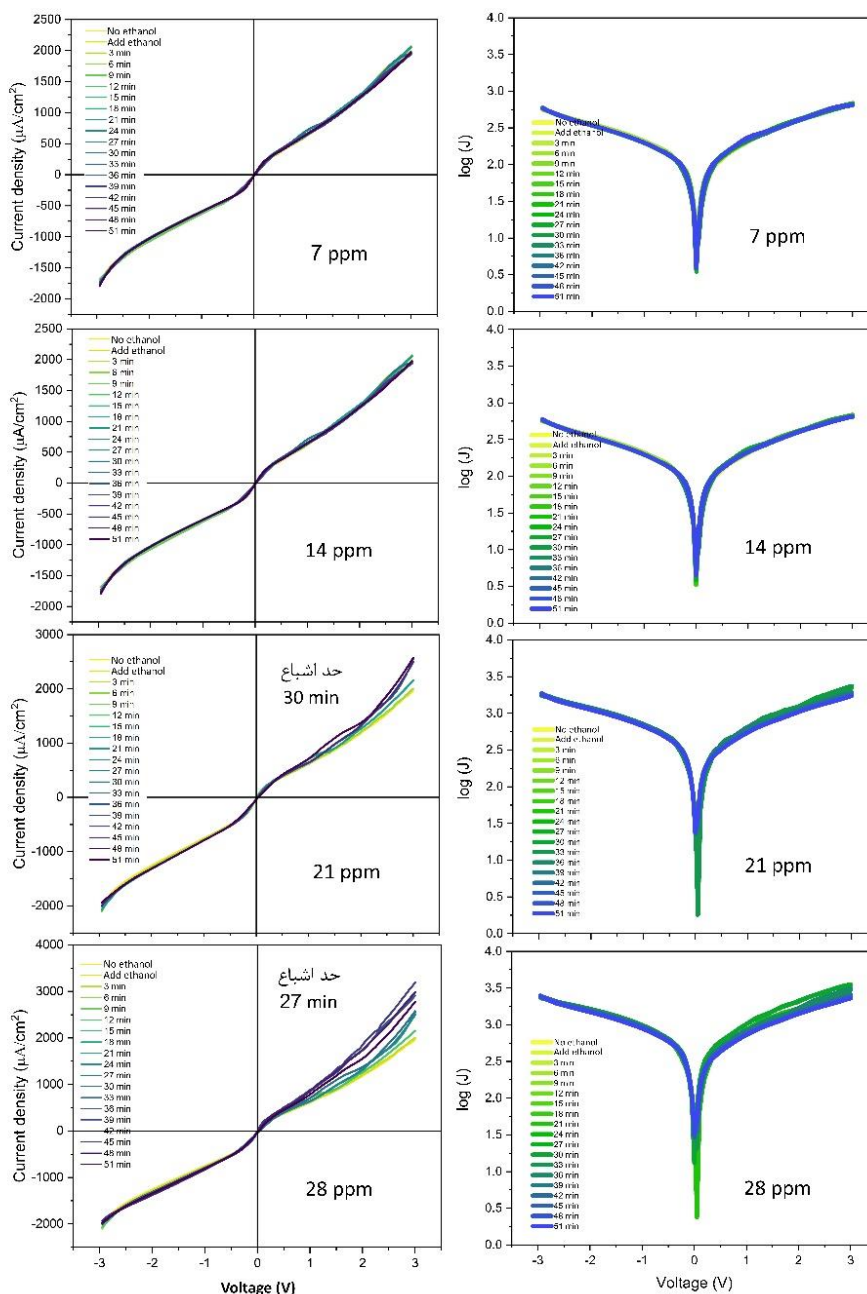
به منظور ارزیابی رفتار حسگری نمونه از سازوکار مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ (I-V) استفاده شده است. برای اطمینان از دقت و قابلیت اعتماد نتایج، هر اندازه‌گیری حداقل سه مرتبه تکرار و میانگین داده‌ها به عنوان مقدار نهایی گزارش شده است. برای مطابقت با شرایط واقعی، دمای آزمایش‌های حسگری، دمای

به ۳۵° کاهش یافت. این موضوع نشان می‌دهد که گرافن خالص بر روی مس، میزبان بهتری برای گروه‌های عاملی فلئور است و حضور پلیمرها، مانع تشکیل پیوندهای کربن-فلئور می‌شود. بنابراین پیش‌بینی می‌شود گاف انرژی ایجاد شده در گرافن انتقال یافته فلئوردار شده نسبت به گرافن خالص فلئوردار شده کمتر باشد.

برای پی بردن به نوع پیوندها بین عناصر در گرافن فلئوردار از تحلیل گر ATR استفاده شد (شکل ۳. الف). طیف ATR اطلاعات مهمی درباره ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی مواد ارائه می‌دهد. شدت قله‌ها 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 اطلاعاتی درباره محیط شیمیایی مولکول‌ها بدهد. قله‌های پهن‌تر، 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.

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

مطابق نتایج طیف‌سنجی رامان در شکل ۳. ب، وجود قله‌های G و ۲D واقع در 1603.94 cm^{-1} و 2687.79 cm^{-1} از مشخصه‌های بارز گرافن تک‌لایه خالص هستند. همچنین قله D واقع در 1367.48 cm^{-1} مربوط به نقص‌های ساختاری است. قله G در نتیجه ارتعاشات درون صفحه کربن‌های sp^2 است اما



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 برحسب ولتاژ و ستون راست نمودارهای تغییرات چگالی جریان بر حسب ولتاژ است.

معرض گاز اتانول به مدت زمان ۵۱ min با گام زمانی ۳ min بررسی شد. آزمایش به صورت مشابه برای غلظت‌های ۱۴ ppm، ۲۱ ppm و ۲۸ ppm تکرار گردید. به منظور مقایسه پذیر کردن داده‌ها، تمامی داده‌ها به‌نجار شده‌اند. این کار با تقسیم کردن جریان بر مساحت مؤثر ناحیه مورد اندازه‌گیری (۰٫۵۸ mm^۲) انجام و چگالی جریان بر حسب ولتاژ (J-V) گزارش شده است.

اتاق در نظر گرفته شده است. این کار امکان ارزیابی عملکرد حسگر در محیط‌های معمولی را فراهم می‌کند. در این آزمایش، دو کاونده بر روی الکترودهای منبع^۱ و تخلیه^۲ قرار داده شدند و تغییرات جریان-ولتاژ نمونه قبل و پس از تزریق اتانول به طور دقیق ثبت گردید. ابتدا گاز اتانول با غلظت ۷ ppm به داخل محفظه تزریق شد و رفتار منحنی‌های جریان-ولتاژ نمونه در

۱. Source
۲. Drain

آن‌جا که اتانول گازی الکترون‌دهنده است [۳۸]، مطابق انتظار، چگالی جریان نمونه در حضور آن افزایش یافته است. در غلظت ۲۱ ppm افزایش جریان تا زمان ۳۰ min 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 غیرفعال کننده که مانع از تعامل بیشتر بین اتانول و حسگر می‌شود، نسبت داد. در غلظت ۲۸ ppm افزایش جریان تا زمان ۲۷ min 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 دروازه^۱ بر نمونه FG، یک لایه نازک از طلا با استفاده از روش لایه‌نشانی اسپاترینگ، از پشت نمونه بر روی Si اعمال و نمونه به ترانزیستور اثر میدانی مبتنی بر گرافن^۲ تبدیل شده است، به طوری که علاوه بر پایانه‌های منبع و تخلیه، پایانه دروازه نیز به آن‌ها اضافه شده است (شکل ۵). این کار امکان کنترل جریان بین الکترودهای منبع و تخلیه را با استفاده از ولتاژ دروازه فراهم می‌کند. ابتدا، مطابق شکل ۵، رفتار J-V نمونه با اعمال ولتاژ دروازه ۳ V- تا ۳ V+ با گام‌های ۱ V مورد بررسی قرار گرفت. GFETs در سه ناحیه اصلی اشباع^۳، سه قطبی^۴ و قطع^۵، 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 دروازه به حدی پایین باشد که جریان قابل توجهی از منبع به تخلیه نرود. در این ناحیه، $V_{GS} < V_t$ است. V_{GS} ولتاژ دروازه-منبع است و V_t حداقل اختلاف پتانسیل مورد نیاز برای داشتن یک کانال رسانا است

در ابتدا حسگری گرافن بدون فلئور نسبت به گاز اتانول با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و حسگری قابل توجهی نسبت به اتانول مشاهده نشد.

این موضوع ناشی از ساختار شیمیایی و الکترونیکی خاص گرافن با گاف انرژی صفر است که برهم‌کنش‌های قوی با مولکول‌ها را محدود می‌کند. قبلاً نشان داده شد که گروه عاملی فلئور به دلیل الکترون‌خواهی بسیار بالا، در پیوندهای کووالانسی با گرافن، الکترون‌های بیشتری را به سمت خود جذب می‌کند. با افزایش تعداد گروه‌های عاملی فلئور، 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 فلئوئوردار نشده، کاهش یابد [۳۵]. در این‌جا، رفتار کاهش‌ی جریان در FG نسبت به گرافن بدون فلئور مشاهده می‌شود.

در شکل ۴، نمودار چگالی جریان (J) بر حسب ولتاژ در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شده ارائه شده است. ستون دوم این 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) نشانه‌های قابل توجهی از خود نشان داده است. در غلظت ۲۱ ppm، اولین پاسخ قابل تشخیص از حسگر در ۱ s 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

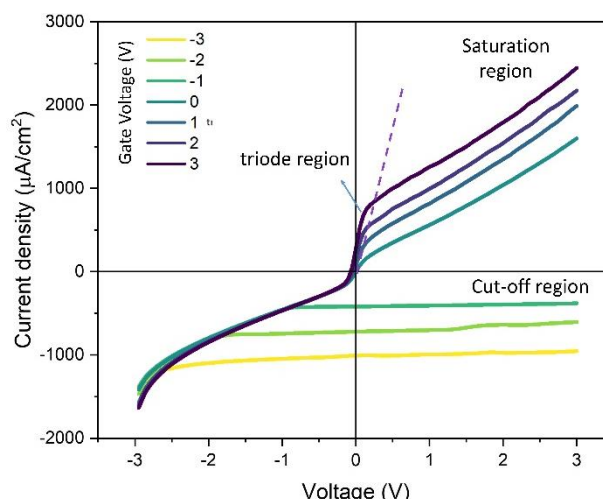
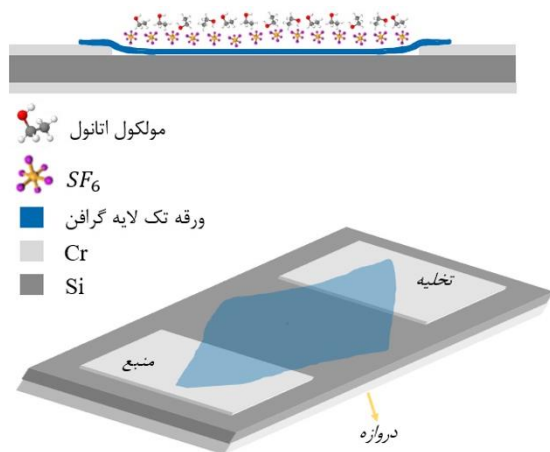
۱. Gate

۲. Graphene Field Effect Transistor (GFET)

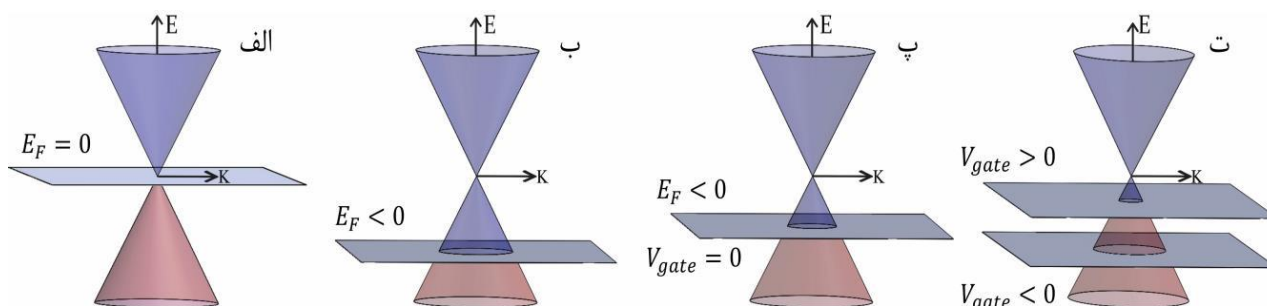
۳. Saturated

۴. Triode

۵. Cut-off



شکل ۵. طرح‌واره‌ای از قطعه ترانزیستوری با دروازه پشت از نمونه FG تک‌لایه و پاسخ‌های الکتریکی به ولتاژ دروازه اعمالی از -3 V تا 3 V .

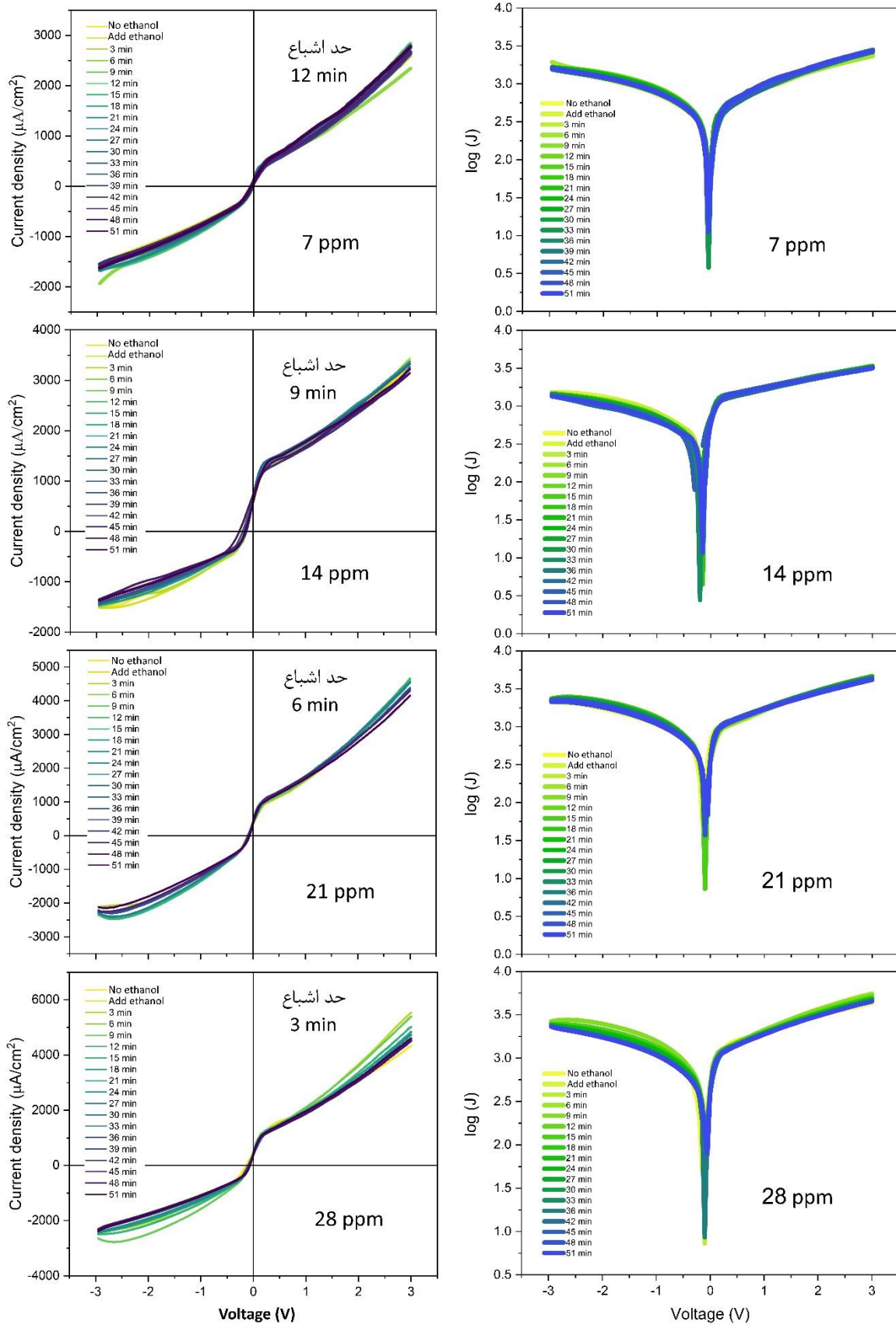


شکل ۶. طرح‌واره‌ای از تغییرات سطح انرژی فرمی (E_F) در ساختار نواری یک حسگر گازی گرافنی در الف. گرافن تک‌لایه خالص، ب. گرافن تک‌لایه فلئوئوردار شده یا همان FG در اتصال اهمی، پ. گرافن تک‌لایه فلئوئوردار شده در حضور اتانول با افزایش حامل‌ها در اتصال اهمی، و ت. گرافن تک‌لایه فلئوئوردار شده در حضور اتانول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

کانال ترانزیستوری عمل می‌کند. این رفتار ناهمگون می‌تواند دلیل عدم افقی بودن خطوط جریان در ناحیه اشباع باشد [۴۰]. تفاوت اصلی بین حسگرهای گازی اهمی و ترانزیستوری مبتنی بر گرافن از دیدگاه فیزیکی در سازوکار حسگری و پیکربندی آنها است. 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 دروازه است [۴۲].

که در این نمونه $V_t = 0$ است [۳۹]. در ناحیه سه‌قطبی، 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 دروازه-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 الگوی جریان شاکی^۱ نیست. این ناهمسانی احتمالاً به دلیل توزیع نامنظم فلئوئور در کانال گرافن است. در این شرایط، بخشی از کانال به عنوان یک رسانای مستقل و بخشی دیگر به عنوان یک

۱. Shockley current



شکل ۷. نتایج حسگری نمونه FG تک‌لایه با اندازه‌گیری ترانزیستور با ولتاژ دروازه $+3\text{ V}$ 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.

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 ملاحظه‌ای 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 دروازه تا ۷ ppm بهبود یافته است. این مقدار به طور قابل توجهی کم‌تر از حد تشخیص ۷۰ ppm گزارش شده در [۴۱] در مورد حسگر کامپوزیتی گرافن اکسید/مالاتامین است. علاوه بر این، اولین پاسخ در ۱۵، به همراه زمان بازیابی متغیر وابسته به غلظت اتانول، عملکرد آن را برای کاربردهای در زمان واقعی بسیار مطلوب می‌سازد.

با توجه به نمودارهای چگالی جریان-ولتاژ و تغییرات آن در شکل‌های ۵ و ۷، مشخص می‌شود که میزان بازشدگی خطوط چگالی جریان از یکدیگر در نمودارهای شکل ۵ بیشتر است. دلیل آن این است که در حسگرهای گازی، بهبود یک پارامتر مشخص معمولاً با تضعیف سایر پارامترها همراه است. این پدیده که با عنوان تعادل پارامتری شناخته می‌شود، یکی از مهم‌ترین چالش‌های طراحی و توسعه حسگرهاست. به عنوان مثال، کاهش حد تشخیص حسگر ممکن است زمان پاسخ‌دهی 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 اولویت‌های کلیدی انجام داد. این رویکرد، این امکان را می‌دهد که تعادل مناسبی بین پارامترهای مختلف حسگر برقرار شود و عملکرد موردنظر، به بهترین شکل ممکن تحقق یابد.

از طرف دیگر، حسگرهای گازی GFET از یک کانال گرافنی به عنوان کانال ترانزیستور استفاده می‌کنند. حسگری گاز با تشخیص تغییرات در رسانایی کانال گرافنی و در عین حال تغییر تعداد حامل‌های بار با ولتاژ دروازه اعمال شده، رخ می‌دهد [۴۳]. این امر امکان تنظیم حساسیت حسگر، مطالعه پراکندگی بار و بهبود گزینش‌پذیری گاز (در این جا ترکیبات آلی فرار) و سرعت تشخیص را از طریق حالت‌های بایاس ترانزیستور و تجزیه و تحلیل سیگنال فراهم می‌کند. GFET ها نسبت به ساختارهای اهمی، پیچیدگی بیشتر و در نتیجه، کنترل‌پذیری بالاتری دارند. در مورد حسگرهای گازی، این ویژگی امکان تشخیص با حساسیت بیشتر و گزینش‌پذیری بالاتر را با استفاده از واپیچش^۱ سیگنال الکتریکی تحت بایاس دروازه فراهم می‌کند [۴۴].

مطابق طرح‌واره شکل ۶، سطح انرژی فرمی در گرافن خالص از صفر در شکل ۶. الف با فلوراسیون به مقادیر منفی در ۶. ب می‌رسد [۲۷]، یعنی گرافن نوع p تشکیل می‌شود. حضور اتانول منجر به افزایش حامل‌ها و تغییر سطح فرمی در ۶. پ و در نتیجه تغییر جریان در حسگر می‌گردد [۴۵، ۴۶]. با اعمال ولتاژ دروازه می‌توان تغییرات سطح انرژی فرمی را کنترل و رفتار الکتریکی حسگر را مهندسی کرد و حساسیت را افزایش داد [۴۷].

به طور دقیق‌تر، با فلوئوردار کردن گرافن تک‌لایه در ساختار نواری، گاف انرژی ایجاد می‌شود و مخروط‌های دیراک^۲ به اندازه گاف انرژی مربوطه، از هم جدا می‌گردند که به جهت حفظ سادگی، در این طرح‌واره بازتاب نشده است. در مرحله نهایی، آزمایش‌های حسگری اتانول بر روی نمونه FG با اعمال دروازه ۳ V+ با همان غلظت‌های قبلی در اتصال اهمی صورت گرفت. اعمال این مقدار ولتاژ دروازه، منجر به افزایش مقادیر چگالی جریان، تقویت سیگنال، کاهش حد تشخیص به یک سوم حالت اهمی و سهولت تشخیص اتانول شد. خلاصه نتایج این آزمایش‌ها 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

۱. Deconvolution

۲. Dirac cones

۳-۴ تحلیل حسگرهای FG با تغییر زمان

شکل ۸. الف، نمودار تغییرات چگالی جریان-زمان ($J-t$) از حسگر گازی تک‌لایه گرافن در حالت اهمی را نشان می‌دهد. 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 آشکاری در پاسخ حسگر مشاهده می‌شود؛ به طوری که 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 پیشینه (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 $J-t$ به دست آمده از اندازه‌گیری ترانزیستوری با اعمال دروازه ۳۷ نشان می‌دهند که حسگر در تمامی غلظت‌های مورد بررسی، قادر به شناسایی اتانول بوده است (شکل ۸ ب). بنابراین مشابه نتایج نمودار جریان-ولتاژ ($J-V$)، در شکل ۸ پ، حد تشخیص (LOD) نشان داده شده 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 پیشینه I_{sat} کاهش یافته است؛ به گونه‌ای 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.

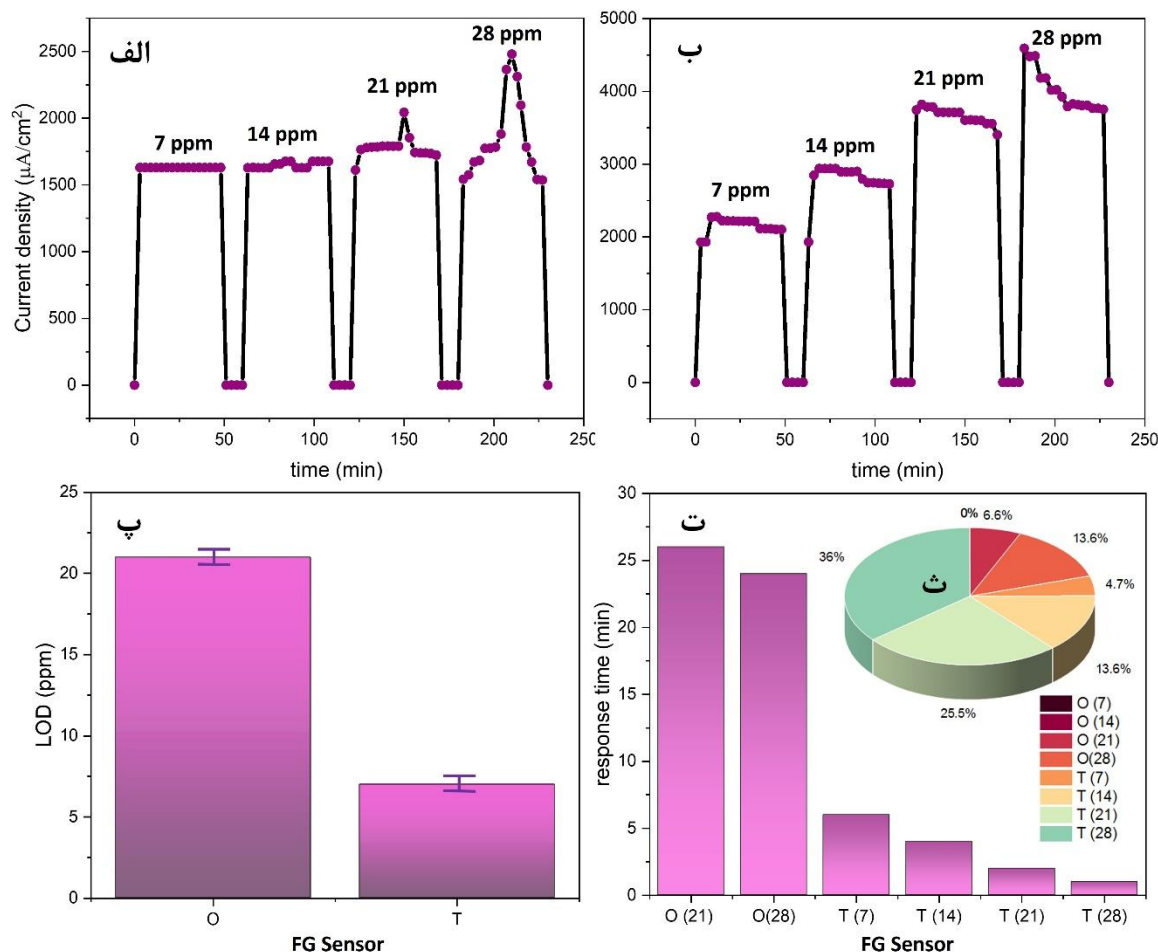
در این‌جا، اعمال ولتاژ دروازه بر حسگر، سبب بهبود قابل توجهی در عملکرد آن شده و زمان پاسخ را نسبت به روش اندازه‌گیری اهمی به‌طور معناداری کاهش داده است. در واقع، میدان الکتریکی اضافی موجب تسریع انتقال حامل‌های بار و فرآیندهای جذب و دفع مولکولی در سطح حسگر می‌شود که مستقیماً به کاهش زمان پاسخ منجر می‌شود. 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.

به‌طور دقیق‌تر، زمان پاسخ t_{res} زمانی است که طول می‌کشد تا مقاومت (یا جریان) به ۹۰٪ تغییرات در غلظت مشخص برسد [۴۸]. بنابراین، برای به دست آوردن t_{res} کافی است با استفاده از رابطه (۱)، J_0 را به دست آورده و از روی نمودار $J-t$ ، زمان مربوط به آن را پیدا کرد. این زمان، همان t_{res} خواهد بود.

$$J_0 = 0.9 J_{sat} \quad (1)$$

حساسیت، نشان‌دهنده تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی مواد حساس در حضور گاز است. در واقع، حساسیت معیاری است که نشان می‌دهد مقاومت (یا 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:

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



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 اهمی و ترانزیستوری، پ. نمودار ستونی حد تشخیص، ت. نمودار ستونی زمان پاسخ و ث. نمودار دایره ای مقایسه درصد حساسیت در حالت های اهمی و ترانزیستوری با غلظت های مشخص.

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 این جا، رطوبت محفظه حین اندازه گیری ها حدود ۳۰٪ بوده که با رطوبت سنج دیجیتال مدل UT333S 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 به عنوان حسگر اتانول انجام شده که اثرات رطوبت یا حتی دما را

نمودار دایره ای در شکل ۸. ث، حساسیت حسگر را در دو حالت اهمی و ترانزیستوری با غلظت های مختلف اتانول مقایسه می کند. همان طور که از نمودار مشخص است، بیشترین میزان حساسیت مربوط به حالت ترانزیستوری و در غلظت ۲۸ ppm است.

همچنین کمترین میزان حساسیت، یعنی صفر، در حالت اهمی و در غلظت های ۷ ppm و ۱۴ ppm مشاهده شده است. نمودار مورد نظر، به وضوح نشان می دهد که حساسیت در حالت ترانزیستوری به طرز قابل توجهی بیشتر از حالت اهمی 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.

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

غلظت اتانول (ppm)	پاسخ اهمی	$J_0 \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	$J_{sat} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	$t_{sat} (min)$	$J_{90} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	زمان پاسخ (min)	حساسیت (%)
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.

غلظت اتانول (ppm)	پاسخ ترانزیستوری	$J_0 \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	$J_{sat} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	$t_{sat} (min)$	$J_{90} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right)$	زمان پاسخ (min)	حساسیت (%)
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

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، حسگر گازی مبتنی بر گرافن فلئوئوردار تک‌لایه (FG) به منظور تشخیص گاز اتانول ساخته شد و عملکرد آن در دو پیکربندی اهمی و ترانزیستوری ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که گرافن بدون فلئوئور به دلیل ساختار شیمیایی و الکترونیکی ویژه و گاف انرژی صفر، توانایی قابل توجهی در تشخیص اتانول ندارد؛ درحالی‌که پس از فرآیند فلئوئوردارسازی، حسگر FG عملکرد چشمگیری در شناسایی اتانول از خود نشان می‌دهد.

این بهبود عملکرد ناشی از تغییرات سطحی و الکترونیکی گرافن و ایجاد گاف انرژی به‌واسطه گروه‌های عاملی فلئوئور است که تعامل سطحی با مولکول‌های اتانول را تسهیل می‌کند. کاربرد ولتاژ دروازه در ساختار ترانزیستوری حسگر GFET منجر به کاهش حد تشخیص تا حدود یک سوم حالت اهمی شده است. همچنین مشاهده شد 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

به‌صورت 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]. به‌طور کلی، تغییرات دما در محفظه حسگری می‌تواند موجب تغییر تحرک حامل‌ها، پراکندگی فونونی و تابش حرارتی سطح گردد.

تغییرات دما، تعادل جذب مولکول‌ها بر روی سطح گرافن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. 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-فلئوئور می‌شود [۵۳] و ساختار الکترونیکی گرافن را به حالت بدون گاف انرژی نزدیک می‌کند. این کاهش حضور فلئوئور می‌تواند حسگری گرافن را بسیار تضعیف کند. در این تحقیق، دمای کاری حسگر گرافن تک‌لایه فلئوئوردار، دمای اتاق بوده است و حضور اتانول در محفظه تنها منجر به افزایش ۱-۲ درجه سانتیگراد طی حدود ۱ ساعت اندازه‌گیری شده است، بنابراین اثر دما در این مطالعه قابل اغماض است.

پارامتری پیش از طراحی، برای رسیدن به تعادل بهینه بین پارامترها و دستیابی به عملکرد مطلوب، ضروری است.

حسگرها، این مطالعه نشان داد که بهبود یک پارامتر مانند حد تشخیص ممکن است با چالش‌هایی نظیر کند شدن سیگنال مواجه شود. بنابراین شناخت دقیق نیازها و تعیین اولویت‌های

۵. مراجع

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

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