

بررسی خواص حسگری اکسیژن در دماهای مختلف توسط نانوصفحات دی سولفید مولیبدن

فاطمه استواری*، نسیم بختیاری

آزمایشگاه نانوایپتوالکترونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

چکیده

در این مقاله نانو صفحات دوبعدی دی سولفیدمولیبدن با دو روش مبتنی بر حلال و رسوب فیزیکی بخار تولید و نمونه‌های بدست آمده با استفاده از تصویربرداری SEM، طیف‌سنجی رامان و FTIR شناسایی شدند. نتایج SEM دلالت بر تولید صفحات مترکم‌تر در روش مبتنی بر حلال نسبت به روش رسوب فیزیکی بخار دارند. حضور پیوندهای اکسیژن‌دار مولیبدن به همراه گروه‌های OH در طیف FTIR نمونه ساخته شده با روش مبتنی بر حلال مشاهده شده است. بعلاوه تغییرات جریان بر حسب ولتاژ و حساسیت‌پذیری نمونه‌ها در معرض شار اکسیژن نشان می‌دهد که نانوصفحات دی سولفید مولیبدن بدست آمده از هر دو روش قابلیت حسگری اکسیژن را دارند. همچنین نمونه سنتز شده با روش رسوب فیزیکی بخار در حسگری اکسیژن حساسیت‌پذیری بالاتری دارد در حالی که نمونه سنتز شده با روش مبتنی بر حلال خاصیت تکرار پذیری مناسبی دارد. بعلاوه در هر دو حسگر ساخته شده افزایش دما منجر به افزایش قدرت حسگری می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانو صفحات دی سولفید مولیبدن، حسگر گاز، حساسیت‌پذیری، تکرارپذیری

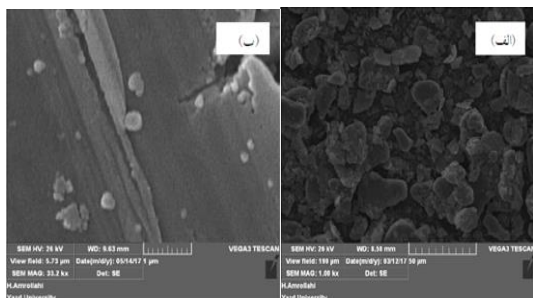
ایمیل نویسنده مسئول: ostovari@yazd.ac.ir

۱- مقدمه

دی سولفید مولیبدن در حالت توده‌ای نیمه هادی نوع n است [۷]. گازهایی که در مجاورت آن قرار می‌گیرند نیز یا دهنده‌ی الکترون (n-type) هستند یا پذیرنده‌ی الکترون (p-type). وقتی گازی دهنده‌ی الکترون باشد و در مجاورت لایه‌ای از دی سولفید مولیبدن قرار گیرد، تعداد حامل‌های بار آن را افزایش می‌دهد. در مقابل با حضور شار گاز پذیرنده‌ی الکترون تعداد حامل‌های بار در لایه دی سولفید مولیبدن کاهش می‌یابد. بنابراین وقتی گاز اکسیژن که یک پذیرنده الکترون است در مجاورت دی سولفید مولیبدن قرار می‌گیرد، تعداد حامل‌های آن را افزایش می‌دهد. اکسیژن یکی از گازهایی است که در بسیاری از کاربردها از قبیل پزشکی و صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. گرچه اکسیژن در غلظت‌های پایین حیاتی است اما در غلظت‌های بالاتر از ۱۶٪ سمی است و منجر به تشنج می‌شود. سمیت اکسیژن معمولاً از فشار ۲۱ کیلو پاسکال شروع می‌شود. بعلاوه در غلظت‌های بالای اکسیژن، خطر احتراق در حضور موادی مانند پراکسید، کلرات، نیترات‌ها، پرکلرات‌ها و دی کرومات‌ها افزایش می‌یابد [۹]. بنابراین تشخیص و اندازه‌گیری غلظت آگاز اکسیژن، بسیار مهم است. مطالعات نشان داده‌اند که مواد در مقیاس نانو، بدلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم، نسبت به محیط اطراف خود حساس‌ترند و توانایی بیشتری در حسگری مواد دارند. در این مقاله به بررسی خواص حسگری اکسیژن بر پایه نانو صفحات MoS_2 بدست آمده از دو روش مبتنی بر حلال و رسوب فیزیکی بخار می‌پردازیم.

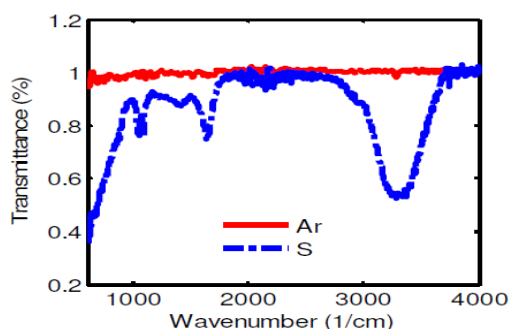
TMDها ترکیبات معدنی با فرمول کلی MX_2 هستند که در آن M یک عنصر- از فلزات واسطه گروه ۴ تا ۱۰ جدول تناوبی و X عنصر گوگرد یا سلنیوم می‌باشند [۱]. این مواد زمانی که بصورت یک یا چند لایه‌ای باشند، گاف انرژی غیر صفر (1.2eV) دارند و از اینرو نسبت به گرافن با گاف انرژی صفر کاربردهای بیشتری در الکترونیک خواهند داشت [۲۳]. در میان TMDها دی سولفید مولیبدن (MoS_2) نقش منحصر به فردی دارد [۴]. اگر از بالا به ساختار MoS_2 نگاه کنیم شبکه‌ای لانه زنبوری مشاهده می‌کنیم. در این ساختار یک لایه از اتم‌های مولیبدن بین دو لایه گوگرد قرار دارد [۵]. بین اتم‌های مولیبدن و گوگرد پیوند قوی کووالانسی و بین هر لایه با لایه‌ی دیگر پیوند ضعیف واندوالس برقرار است. این لایه سه گانه با ضخامت 0.625 nm تشکیل یک صفحه دی سولفید مولیبدن می‌دهند [۶]. این ماده که در حالت توده دارای گاف انرژی غیر مستقیم 1.8eV است، با کاهش تعداد لایه‌ها به یک لایه گاف انرژی آن مستقیم شده و کاهش می‌یابد [۷]. از دیگر ویژگی‌های تک لایه MoS_2 می‌توان به انعطاف پذیری، شفافیت، تحرک بالای الکترون و ... اشاره کرد. به دلیل وابستگی تحرک حامل‌ها به ضخامت و محیط اطراف، از MoS_2 برای ساخت حسگرها بخصوص حسگرهای گازی استفاده می‌شود.

در ادامه کیفیت نانو صفحات دی‌سولفید مولیبدن بدست آمده از هر دو روش به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM)، طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و طیف رامان مورد بررسی قرار می‌گیرد. بعد از اطمینان از کیفیت لایه‌ها به منظور بررسی قابلیت دی‌سولفید مولیبدن در حسگری اکسیژن، تغییرات جریان عبوری از افزاره‌ای ساده بر پایه مواد سنتز شده را در حضور و عدم حضور اکسیژن در دماهای مختلف بررسی خواهیم کرد. شکل ۳ تصاویر SEM نانو صفحات دی‌سولفید مولیبدن تولید شده با هر دو روش مبتنی بر حلال و رسوب فیزیکی بخار را نشان می‌دهد. طبق این تصاویر، در روش مبتنی بر حلال (شکل ۳(الف)) صفحات ضخیم‌تر و با تراکم بیشتری نسبت به روش رسوب فیزیکی بخار (شکل ۳(ب)) تولید شده‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM نانو صفحات دوبعدی بدست آمده از روش (الف) مبتنی بر حلال و (ب) رسوب بخار فیزیکی

طیف FTIR نانو صفحات تولید شده نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک ۱۳۹۶،۵۶ مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای گروه الکیلی، پیک پهن‌تر نیز در ۱۶۳۹،۰۳ مربوط به ساختار DDP و MO است و پیک ۳۲۸۷،۱۷ نیز مربوط به گروه OH می‌باشد [۱۴ و ۱۵].



شکل ۴. طیف FTIR نانو صفحات دی‌سولفید مولیبدن بدست آمده از روش رسوب بخار فیزیکی (Ar) و روش مبتنی بر حلال (S).

شکل ۵ طیف رامان دی‌سولفید مولیبدن تهیه شده با دو روش مبتنی بر حلال و رسوب بخار فیزیکی را نشان می‌دهد. در این طیف پیک‌های E_{2g} و A_{1g} نمایانگر حالت‌های ارتعاشی داخلی و خارجی می‌باشد. کمیت Δ که به اختلاف شدت این دو پیک مرتبط است بیانگر کاهش ضخامت از

۲- بخش تجربی

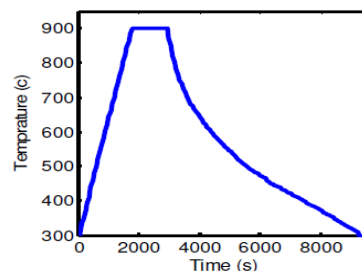
ابتدا به منظور تهیه زیرلایه SiO_2 ، ویفر سیلیکون به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در معرض شار اکسیژن قرار گرفت و لایه‌ای ۳۰۰ نانومتری از SiO_2 بر زیر لایه سیلیکون تشکیل می‌شود [۱۰].

برای سنتز نانو صفحات دوبعدی دی‌سولفید مولیبدن با روش لایه برداری مبتنی بر حلال از ترکیب آب و اتانول استفاده می‌شود [۱۱]. بدین منظور ۷۵ میلی گرم پودر دی‌سولفید مولیبدن به محلول آب دیونیزه و اتانول با نسبت حجمی ۵۵٪ و ۴۵٪ اضافه و مخلوط فوق به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرارگرفت تا دی‌سولفید مولیبدن به خوبی در حلال پخش شود. سپس برای جداسازی لایه‌های دی‌سولفید مولیبدن از یک دیگر، محلول فوق به مدت ۱۲ ساعت در حمام فراصوت با فرکانس ۴۰ کیلو هرتز قرار گرفت (شکل ۱(الف)). در نهایت محلول بدست آمده با روش پوششی - چرخشی بر زیر لایه SiO_2 لایه نشانی شد.

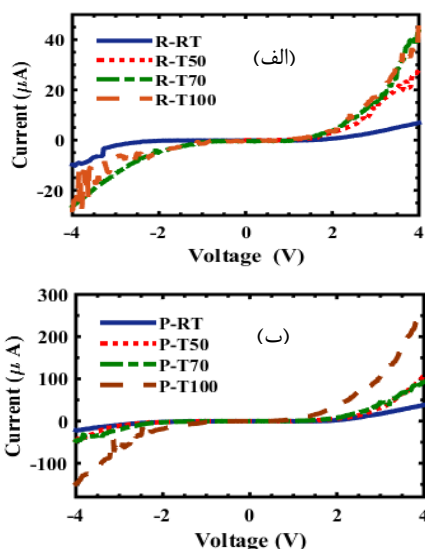


شکل ۱. (الف) نانو صفحات دوبعدی دی‌سولفید مولیبدن در محلول، (ب) لوله کوارتز حامل بوته زیر لایه SiO_2

جهت تولید صفحات دو بعدی دی‌سولفید مولیبدن با روش رسوب فیزیکی بخار، مقداری دی‌سولفید مولیبدن را در بوته‌ای آلومینا ریخته و بوته را در لوله کوارتز با طول ۵۰ سانتی متر قرار داده شد. لوله کوارتز نیز به گونه‌ای در کوره گذاشته شد که بوته در منطقه دمایی کوره قرار گیرد و زیر لایه SiO_2 در نزدیکی آن قرار گرفت (شکل ۱(ب)). سپس گاز آرگون به عنوان گاز حامل با فشار ۱۲ پاسکال وارد لوله کوارتز شد و در همین حین دما تا ۹۰۰ درجه افزایش یافت [۱۲ و ۱۳]. با بالا رفتن دما صفحات دی‌سولفید مولیبدن از یک دیگر جدا شده و در حضور شار آرگون بر روی زیر لایه SiO_2 قرار گرفتند. تغییرات زمانی دما در لوله کوارتز در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. تغییرات زمانی دما در کوره به منظور رشد نانو صفحات دوبعدی دی‌سولفید مولیبدن به روش رسوب فیزیکی بخار.

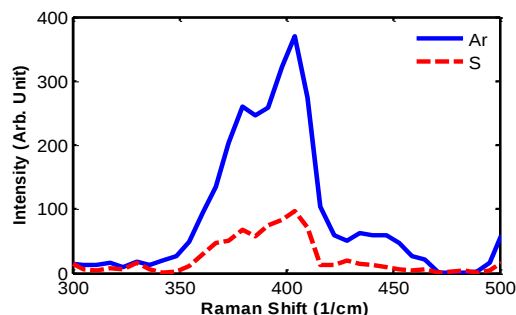


شکل ۶. تغییرات جریان الکتریکی بر حسب ولتاژ در شرایط محیطی و در دماهای مختلف برای دو حسگر بر پایه نانو صفحات دی‌سولفید مولیبدن سنتز شده (الف) رسوب فیزیکی بخار (R) و (ب) مبتنی بر حلال (P).

با افزایش دما، انرژی گرمایی بر انرژی اتصال ناخالصی‌ها فائق آمده و باعث جدا شدن آنها از سطح نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن می‌شود. بیشتر ناخالصی‌های اکسیژن‌دار و گروه‌های OH مثل آب در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد از سطح نمونه جدا می‌شوند. جدا شدن این ناخالصی‌ها منجر به کاهش پراکندگی از ناخالصی و افزایش تحرک‌پذیری و جریان می‌گردد. از میان گروه‌های ناخالصی حذف مولکول‌های اکسیژن از سطح در دماهای پایین‌تر (زیر ۶۰ درجه سانتی‌گراد) و حذف گروه‌های OH در حدود دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. بنابراین بالا بردن دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش بیشتر جریان شده است در حالیکه در دماهای مابین ۵۰ الی ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزایش چشمگیری در جریان ایجاد نمی‌شود. مجدداً در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بدلیل تبخیر مولکول‌های آب و مولکول‌های مشابه جریان بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

گرچه استفاده از نانوصفحات سنتز شده به روش رسوب فیزیکی بخار بدلیل عدم حضور ناخالصی‌ها و نقوص سطحی باعث کاهش نویز می‌شود، اما شکل ۶ نشان می‌دهد که جریان گذرنده از این نمونه بسیار پایین است. کوچک بودن اندازه جریان بدلیل تولید نانوصفحات کم لایه و حضور گسستگی بین صفحات تولید شده در این نمونه نسبت به نمونه سنتز شده با روش مبتنی بر حلال می‌باشد. با این حال در هر دو نمونه روند افزایش جریان با بالاتر رفتن دما در غیاب شار اکسیژن دیده می‌شود.

حالت بالک (توده‌ای) به چندلایه و بعد تک‌لایه می‌باشد [۱۶].



شکل ۵. طیف رامان نانو صفحات دی‌سولفید مولیبدن بدست آمده از روش رسوب فیزیکی بخار (Ar) و روش مبتنی بر حلال (S).

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

حال به بررسی تاثیر جذب اکسیژن بر میزان جریان الکتریکی گذرنده از نانولایه‌های MoS_2 می‌پردازیم. بدین منظور پس از قرار دادن نانو لایه‌های MoS_2 بر زیر لایه SiO_2/Si ، به کمک دستگاه مشخصه‌یابی الکتریکی که دقت آن از مرتبه نانوآمپر است، به بررسی تغییرات جریان الکتریکی عبوری از حسگر در غیاب و در معرض شار اکسیژن در دماهای مختلف می‌پردازیم.

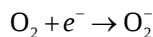
شکل ۶ تغییرات جریان الکتریکی عبوری از حسگرها بر حسب ولتاژ در غیاب شار اکسیژن، در دماهای مختلف و در شرایط محیطی را نشان می‌دهد. همانگونه که از این شکل مشخص است با افزایش دما مقدار جریان الکتریکی عبوری از هر دو حسگر نسبت به دمای اتاق افزایش می‌یابد. اما افزایش جریان با افزایش دما رابطه خطی ندارد. در واقع با بالاتر رفتن دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد، جریان به میزان قابل توجهی افزایش یافت.

افزایش جریان الکتریکی با افزایش دما، به دلیل تغییرات ناخالصی‌های موجود در ساختار نانوصفحات سنتز شده اتفاق می‌افتد. در سنتز نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن گروه‌های ناخالصی متعددی در سطح آن تولید می‌شود که میزان آن‌ها در روش مبتنی بر حلال بسیار بیشتر از روش رسوب فیزیکی بخار است. حضور این گروه‌های ناخالصی در طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده (شکل ۴) نیز مشخص است.

درجه سانتی گراد افزایش می‌یابد اما در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد اندازه ΔI روند کاهشی می‌یابد این کاهش به رقابت بین افزایش پراکندگی از ناخالصی و افزایش چگالی حامل‌های اکثریت مربوط می‌شود.

اما همان‌طور که از نمودار داخلی شکل ۷ (ب) مشخص است هنگامی که حسگر ساخته شده با روش مبتنی بر حلال در معرض شار اکسیژن قرار گرفته است، جریان عبوری از آن افزایش یافته است. از آنجا که اکسیژن پذیرنده الکترون است، تنها در صورتی با جذب آن جریان گذرنده از حسگر افزایش می‌یابد که MoS_2 بکار رفته در حسگر از نوع p باشد. بنظر می‌رسد علی‌رغم اینکه این ماده بصورت طبیعی نیمه‌رسانای نوع n است اما روش سنتز مبتنی بر حلال باعث افزایش گروه‌های عاملی نظیر OH بر سطح آن شده و نوع آن را تغییر می‌دهند. حضور این گروه‌ها در طیف FTIR این نمونه نیز کاملاً مشخص است.

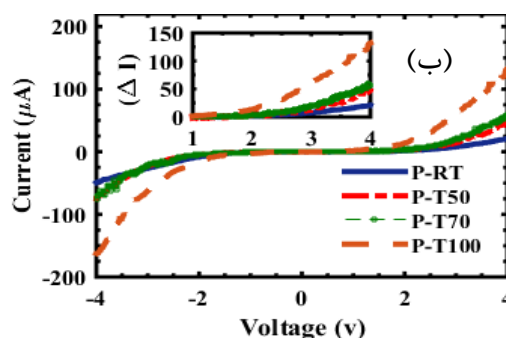
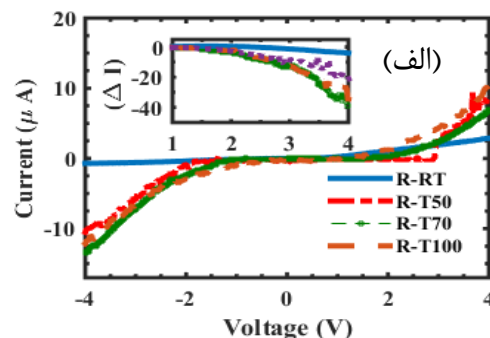
بنابراین هنگامی که نانوصفحات MoS_2 نوع p تولید شده با روش مبتنی بر حلال در معرض گاز اکسیژن قرار می‌گیرد، مولکول اکسیژن بدلیل خاصیت الکترون‌خواهی بالایی که دارد یک الکترون از سطح ماده جدا کرده و یک حفره روی سطح باقی می‌گذارد. به این ترتیب چگالی حامل‌های اکثریت و در نتیجه جریان عبوری از آن در حضور شار اکسیژن افزایش می‌یابد.



شکل ۸ میزان حساسیت‌پذیری حسگر ساخته شده (

$$\frac{|I - I_0|}{I_0} \text{) را در دمای اتاق هنگامی که در معرض شار}$$

اکسیژن ۶SLPM قرار گرفته است، نشان می‌دهد. طبق نمودارهای این شکل حساسیت‌پذیری هر دو حسگر با افزایش دما افزایش می‌یابد.



شکل ۷. تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در دماهای مختلف در معرض شار اکسیژن با نرخ ۶SLPM گذرنده از دو حسگر ساخته شده با روش (الف) رسوب فیزیکی بخار (R) و (ب) مبتنی بر حلال (P) (نمودار داخلی تغییرات جریان ΔI) بر حسب ولتاژ در شرایط مشابه را نشان می‌دهد.

شکل ۷ جریان الکتریکی گذرنده از هر دو حسگر را در حضور شار اکسیژن با نرخ ۶ SLPM در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل مشخص است، در حضور شار اکسیژن جریان عبوری از هر دو حسگر با افزایش دما افزایش یافته است. افزایش جریان در این نمودار به حذف ناخالصی‌ها و افزایش چگالی حامل‌ها بدلیل جذب بیشتر مولکول‌های اکسیژن در دماهای بالاتر مرتبط می‌شود. روند افزایش جریان با افزایش دما در حضور شار اکسیژن تقریباً مشابه همین روند در عدم حضور شار اکسیژن است.

در نمودار داخلی شکل ۷ تغییرات جریان الکتریکی، $\Delta I = I - I_0$ نشان داده شده است که در آن I جریان عبوری از حسگر در حضور شار اکسیژن و I_0 جریان عبوری از آن در غیاب شار اکسیژن می‌باشد.

نمودار داخلی شکل ۷ (الف) کاهش جریان عبوری از حسگر ساخته شده با روش رسوب فیزیکی بخار در حضور شار اکسیژن نسبت به عدم حضور آن در دماهای مشابه را نشان می‌دهد. منفی بودن این اختلاف جریان‌ها دلیلی بر نوع n بودن دی‌سولفید مولیبدن با روش رسوب فیزیکی بخار است که مغایرتی با نوع توده‌ای این ماده ندارد. بعلاوه این شکل نشان می‌دهد که اندازه ΔI با بالا رفتن دما تا ۷۰

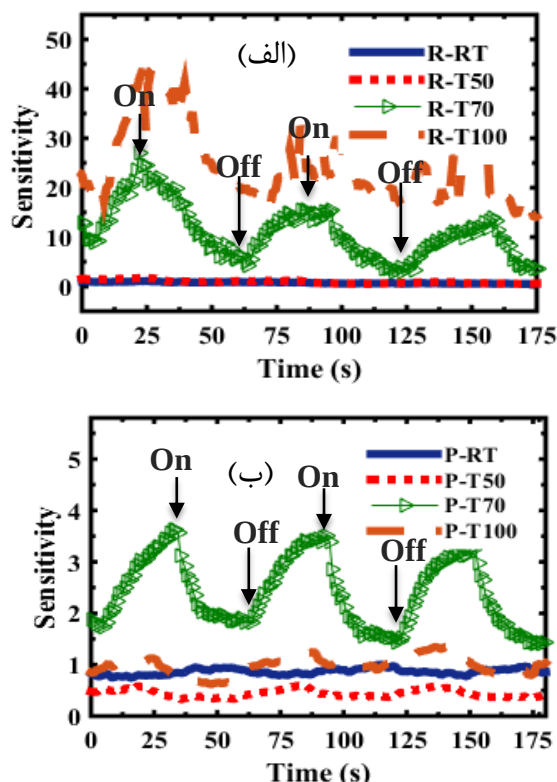
بنابراین اگر حسگری با حساسیت بالا مد نظر داشته باشیم بهتر است از حسگر ساخته شده با روش رسوب فیزیکی بخار استفاده کنیم و در صورتی که نیاز به چندین مرتبه حسگری داریم، استفاده از حسگر ساخته شده با روش مبتنی بر حلال مقرون به صرفه‌تر است.

۴. نتیجه گیری

نانو صفحات دی‌سولفیدمولیبدن با دو روش مبتنی بر حلال و رسوب فیزیکی بخار تولید شدند و کیفیت آنها با تصاویر SEM و طیف سنجی FTIR و رامان مورد بررسی قرار گرفت. سپس تغییرات جریان بر حسب ولتاژ و حساسیت‌پذیری نمونه‌های ساخته شده در معرض شار اکسیژن در دماهای مختلف بررسی گردید. نتایج دلالت بر حساسیت‌پذیری بالای نمونه ساخته شده با روش رسوب فیزیکی بخار نسبت به نمونه سنتز شده با روش مبتنی بر حلال دارند. اما حسگر ساخته شده با روش مبتنی بر حلال قابلیت تکرار پذیری بالاتری دارد و بنابراین بعنوان یک حسگر برای چندین بار استفاده مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دما حساسیت‌پذیری در هر دو حسگر ساخته شده افزایش می‌یابد.

۵. منابع

- [1] A. Geim, et al., *Nature*, 419, 499-7459 (2013).
- [۲] J. Stewart, D. Spearot, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21, 045003, (2013).
- [۳] T. Cao, et al., *Nat. Commun.*, 3, 887, (2012).
- [4] R. Ganatra, et al., *ACS nano*, 8, 4074-4099, (2014).
- [5] G. Eda, et al. *Nano letters*, 11, 5111-5116, (2011).
- [6] Z. Wenjuan et al., *Nat Commun.*, 5, 3087, (2014).
- [7] Z. Yin, et al., *ACS nano*, 6, 74-80, (2011).
- [8] S. Wi, et al., *ACS nano*, 8, 5270-5281, (2014).
- [9] W. Sanfeng, et al., *ACS Nano*, 7, 2768-2772, (2013).
- [10] F. Ostovari and Y. Abdi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 58, 30402, (2012).
- [11] الهام رحمانیان و همکاران، مجله فیزیک سال دوم شماره دوم، صفحه ۶۳ تا ۶۷، تابستان ۱۳۹۴.
- [12] Z. Zhiyuan, et al., *Angewandte Chemie*, 123, 11289-11293, (2011).
- [13] Y-H. Lee, et al., *Advanced materials*, 24, 2320-2325, (2012).
- [14] K. Mak, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 105, 136805, (2010).
- [15] Z-J. Zhang, et al., *J. Phys. Chem.*, 98, 12973-12977, (1994).
- [16] H. LI, et al., *Advanced Functional Materials*, 22, 1385-1390, (2012).



شکل ۸. حساسیت‌پذیری در دماهای مختلف و نرخ عبور شار اکسیژن ۶SLPM مربوط به حسگر ساخته شده بر پایه نانوصفحات دی‌سولفیدمولیبدن سنتز شده با دو روش (الف) رسوب فیزیکی بخار (R) و (ب) مبتنی بر حلال (P).

بعلاوه این شکل نشان می‌دهد که گرچه جریان عبوری از حسگر بر پایه نانوصفحات دی‌سولفیدمولیبدن سنتز شده به روش رسوب فیزیکی بخار کمتر از روش مبتنی بر حلال هست، اما حساسیت‌پذیری آن بسیار بالاتر است.

شکل ۸ همچنین معرف پاسخ زمانی بسیار کوتاه هر دو حسگر به حضور شار اکسیژن است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است این زمان برای حسگرهای ساخته شده حدود ۳۰ ثانیه بدست آمده است.

تعداد دفعاتی که می‌توان یک حسگر را استفاده کرد، با عنوان تکرار پذیری حسگر، نیز جزو قابلیت‌های مهم یک حسگر است که باید به آن توجه کرد. شکل ۸ نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده به روش مبتنی بر حلال قابلیت تکرار پذیری مناسبی دارد. در واقع بعد از فرآیند جذب یون اکسیژن و حفره تولید شده در سطح می‌توانند با گازهای دیگری در محیط مثل منوکسید کربن و هیدروژن واکنش داده و مجدداً نانوصفحات MoS_2 به حالت اولیه بازگردد و به این ترتیب حسگر می‌تواند دارای خاصیت تکرارپذیری باشد.

