



بررسی خواص حسگری رطوبت بر پایه چندسازه اکسید گرافن / دی سولفید مولیبدن

نفیسه توبه ئیها^۱، نفیسه معماریان^{*۲} و فاطمه استواری^۲

۱-دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲-دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

چکیده:

نانومواد دوبعدی به دلیل ویژگی‌هایی همچون نسبت سطح به حجم بالا و جایگاه‌های فعال متعدد قابلیت‌های ویژه‌ای در حسگرهای گازی دارند. در این پژوهش، نانوصفحات دی‌سولفید مولیبدن، گرافن اکسید و کامپوزیت آنها، بترتیب با روش‌های لایه‌برداری مایع، هامرز و سونوشیمیایی تهیه شدند. ویژگی‌های فیزیکی نانومواد تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و طیف سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفت. سپس حسگر رطوبت بر پایه این مواد بر بستر Si/SiO₂ و با استفاده از الکترودهای اهمی (سیم رسانا) ساخته شد. بدلیل نوع متفاوت حامل‌ها در اکسید گرافن و دی‌سولفید مولیبدن (بترتیب نوع p و نوع n) نحوه تغییرات جریان در درصدهای مختلف رطوبت در این دو حسگر متفاوت بدست آمد و رفتار حسگر بر پایه چندسازه این دو ماده بیشتر به رفتار گرافن مشابه بود. زمان بازیابی و زمان پاسخ‌دهی هر سه حسگر در محدوده ۲۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت اکسید گرافن و دی سولفید مولیبدن حسگری رطوبت بهتری نسبت به نانوصفحات دی سولفید مولیبدن دارد.

واژگان کلیدی: حسگر رطوبت، GO، MoS₂، چندسازه GO/MoS₂

*n.memarian@semnan.ac.ir

۱- مقدمه

موزه‌ها، فضاها، صنعتی و گلخانه‌ها استفاده می‌شوند و همچنین در ایستگاه‌های هواشناسی برای گزارش و پیش‌بینی آب و هوا استفاده می‌شوند. عملکرد سنسجش رطوبت بر اساس پاسخ حسگر، حساسیت، پاسخ و زمان بازیابی، انتخاب، حد تشخیص، وضوح و ثبات تعیین می‌شود [۲]. مواد متفاوت برای سنسجش رطوبت، از جمله بسپارها، سرامیک، چندسازه‌ها، نانولوله‌های کربنی و اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود.

رطوبت نسبی (RH) به دلیل اهمیت ویژه آن در بخش‌های متفاوت زندگی ما بسیار مهم است [۱]. کنترل و اندازه‌گیری رطوبت نسبی برای بسیاری از برنامه‌های کاربردی مانند تشخیص رطوبت بدن انسان (HBR)، گرمایش، تهویه و سیستم‌های تهویه مطبوع در خانه‌ها سیستم‌های (HVAC) به کار برده می‌شود. همچنین در دفاتر، اتومبیل‌ها، مرطوب‌کننده‌ها،

تک لایه یکنواخت با مساحت سطح ویژه بزرگ گزارش کردند. در این نمونه تحرک پذیری حامل‌ها در رطوبت‌های ۰٪ تا ۳۵٪ به طور خطی کاهش یافت. همچنین، فرایند جذب فیزیکی آب منجر به زمان پاسخ دهی کوتاه شده بود [۸].

از طرفی ترکیب مواد دوبعدی از قبیل نانوصفحات اکسید گرافن (GO) و MoS_2 علاوه بر هزینه کمتر می‌تواند قابلیت‌های هر دو نانو ماده را داشته باشد. این چندسازه به دلیل خواص منحصر به فرد و کاربردهای بالقوه زیادی که دارد، در ترانزیستورهای اثر میدانی (FET)، حسگرهای گاز، دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی و بعنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. دباسری برمن و همکاران در پژوهشی حسگرهای رطوبت مقاومتی-شیمیایی مبتنی بر چندسازه‌های GO/MoS_2 بر روی بستر Si/SiO_2 را مورد بررسی قرار دادند. آنها نمونه‌های متفاوت با درصد‌های متفاوت تهیه و بهترین نمونه ساخته شده را مورد آزمایشات حسگری قرار دادند. در نهایت نمونه چندسازه GO/MoS_2 پاسخ دهی مناسب، پایداری عالی و تکرارپذیری بالا را نشان داد [۹]. جدول ۱ نتایج مقالات مرتبط با پژوهش صورت گرفته را نشان می‌دهد.

جدول ۱. نتایج مقالات مورد بررسی قرار گرفته

نمونه	حساسیت پذیری	زمان بازیابی (s)	زمان پاسخ دهی (s)	مرجع
rGO/MoS_2	٪۶۵	۳۰/۸	۶/۳	[۱۰]
MoS_2/GO	٪۵۰	۳۷	۴۳	[۹]
rGO/MoS_2	٪۴۹	۴۷۴	۱۷	[۱۱]
GO	٪۳۱	۰/۱۲۷	۰/۰۲۵	[۱۲]

در پژوهش حاضر، با توجه به مطالعات انجام گرفته برای اولین بار با استفاده از نانو مواد GO ، MoS_2 و چندسازه GO/MoS_2 حسگرهای رطوبت با روش مقاومتی-الکتریکی مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور ابتدا GO با استفاده از روش لایه برداری هامرز و نانو صفحات MoS_2 با استفاده از روش لایه برداری مایع آماده شدند. چندسازه GO/MoS_2 نیز به روش سونوشیمیایی تهیه شد. پس از مشخصه‌یابی مربوط به هر ماده،

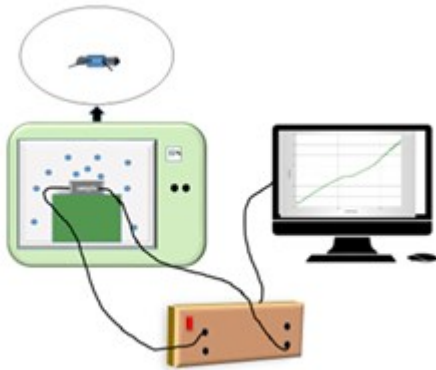
در دهه‌های اخیر، گرافن به‌عنوان یک لایه اتمی از گرافیت، با ساختاری شامل اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 در یک شبکه لانه زنبوری، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ماده که در دسته نانومواد دوبعدی تک عنصری قرار دارد، بدلیل مساحت سطح ویژه زیاد، تحرک‌پذیری بالای حامل‌ها دارای خواص فوق‌العاده مکانیکی، الکتریکی و نوری است [۳]. مشتقات این ماده نیز می‌توانند در کنار خواصی که بدلیل ساختار اصلی دارند بگونه‌ای مهندسی شوند که دارای ویژگی‌های متفاوتی جهت کاربردهای متفاوت باشند. برای مثال اکسید گرافن دارای گروه‌های عاملی اکسیژنی است که به‌صورت گروه‌های اپوکسی ($-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$)، کربونیل ($-\text{C}-\text{O}$)، هیدروکسیل ($-\text{OH}$)، فنول ($-\text{C}$) و حتی گروه‌های آلی سولفات به شبکه کربنی مسطح آن وارد می‌شوند [۴]. گرافن با عامل‌های اکسیژن‌دار دارای مزایای زیادی نسبت به گرافن خالص است، از جمله حلالیت بیشتر و واکنش‌پذیری بالاتر که فرصت‌های زیادی را برای استفاده در مواد نانوجندسازه ایجاد می‌کند [۵].

دسته بعدی، نانومواد دوبعدی شناخته شده از خانواده دی‌کالکوژن‌های فلزی با فرمول تعمیم یافته MX_2 هستند. در این مواد دو عنصری M فلز واسطه (Ti ، Zr ، Hf ، V ، Nb ، Ta ، Mo ، W ، Tc ، Pt ، Pd ، Ni ، Ir ، Rh ، Co) و X اغلب S، Se، Te است. این خانواده از نظر خواص الکتریکی می‌توانند رسانا، نیم‌رسانا و ابررسانا باشد. برای مثال دی‌سولفید مولیبدن (MoS_2) به دلیل تحرک‌پذیری به نسبت بالای حامل‌ها، پایداری حرارتی بالا، خواص مغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶]. هان یانگ دانگ و همکارانش این ماده را بعنوان حسگر رطوبت بر اساس تشدید کننده موج آکوستیک سطحی مورد بررسی قرار دادند. آنها نشان دادند که این حسگر رطوبت دارای مزایایی از قبیل حساسیت بالا، پایداری بالا، پاسخ سریع (۰/۴ ثانیه) و زمان بازیابی کوتاه (۰/۸ ثانیه) است. بطوریکه می‌تواند تنفس انسان را ۱۰۰ بار در دقیقه و تشخیص غیرتماسی حرکت انگشتان را به خوبی نشان دهد [۷]. جینگ ژائو و همکاران در مطالعه‌ای دیگر یک حسگر رطوبت یکپارچه را بر پایه MoS_2

سپس، به مدت ۴ ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. بعد از آن محلول به دست آمده با سرعت 1500 rpm به مدت ۱۵ دقیقه گریزانه شد و در آخر پودر حاصل به مدت ۱۸ ساعت در دمای 70°C در آون خشک شد.

برای ساخت چندسازه GO/MoS_2 ، 0.5 گرم از اکسید گرافن با همین مقدار از دی‌سولفید مولیبدن تهیه شده، در ۷۵ میلی لیتر از ترکیب آب دیونیزه و اتانول پراکنده و به مدت ۴ ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. در نهایت، محلول بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C خشک شد.

به منظور بررسی خاصیت حسگری از نمونه‌های GO ، MoS_2 و GO/MoS_2 ، ابتدا مواد ساخته شده به روش غوطه‌وری بر روی زیرلایه سیلیکونی لایه نشانی شد. سپس در گوشه‌های قطعه سیلیکونی الکترودهای اهمی (سیم رسانا) به کمک چسب نقره قرار گرفتند. طرح‌واره آزمایش حسگر گازی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح‌واره دستگاه حسگر گازی مورد استفاده

۳- نتایج و بحث:

تصاویر FESEM از نمونه‌های GO ، MoS_2 و GO/MoS_2 به ترتیب در شکل ۲ (الف)، (ب) و (ج) نشان داده شده است.

پاسخ حسگری نمونه‌ها در رطوبت‌های متفاوت ۳۰٪ تا ۸۰٪ مورد بررسی قرار گرفته شد. علاوه بر این تکرارپذیری، زمان پاسخ و زمان بازیابی مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

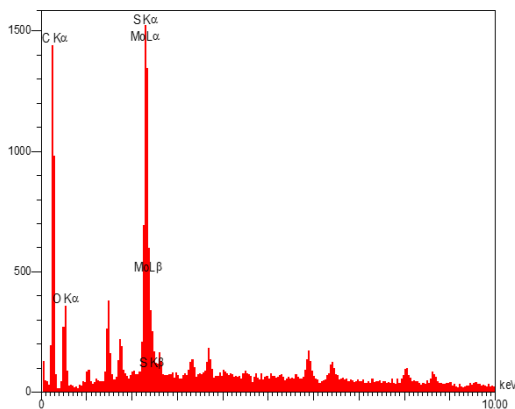
در این پژوهش، همه مواد شیمیایی استفاده شده محصول شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹٪ (analytical grade) است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به وسیله دستگاه TESCAN MIRA3 ساخت کشور چک انجام شد. آنالیز پراش پرتو ایکس با دستگاه Advance Bruker D-8 استفاده شد. با دستگاه RAMAN Takram P50C0R10 طیف سنجی رامان انجام شد. همچنین طیف سنجی فوریه به وسیله دستگاه FTIR AVATAR ساخت کشور آمریکا به ثبت رسید. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با دستگاه مدل Veeco-Auto Probe-CP_Research ساخت کشور آمریکا گرفته شد. اندازه‌گیری خواص حسگر گازی با استفاده از دستگاه I-V متر تولید شده شرکت راگا که دارای دقت اندازه‌گیری جریان از مرتبه نانوآمپر است، انجام گرفته است.

۲-۲- روش آزمایش

برای تهیه GO ، ابتدا اکسید گرافیت به روش هامرز تهیه شد [۱۳]. به طوری که ابتدا 0.5 گرم پودر اکسید گرافیت در ۷۵ میلی‌لیتر محلول آب و اتانول به نسبت ۵۵٪ به ۴۵٪ به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. بعد از آن محلول حاضر به مدت ۳ ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت. محلول به دست‌آمده چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. در نهایت پودر حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C خشک شد.

برای تهیه صفحات MoS_2 نیز 0.5 گرم از پودر دی‌سولفید مولیبدن در ۷۵ میلی لیتر آب دیونیزه و اتانول به نسبت ۵۵٪ به ۴۵٪ به مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد.



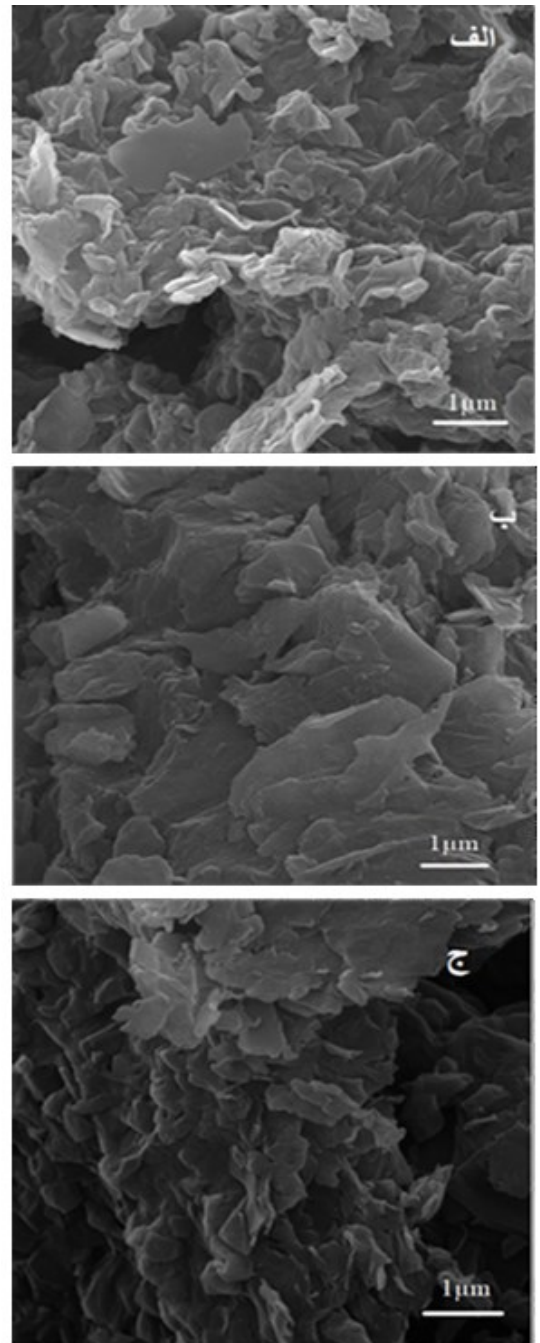
شکل ۳. نمودار آنالیز EDS نمونه چندسازه GO/MoS₂

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) هر سه نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. در جدول ۲ مشخصات قله‌ها و فاصله بین صفحات دو نمونه GO و MoS₂ گزارش شده است، که d به فاصله بین صفحات بلوری دلالت دارد و از قانون براگ بدست می‌آید [۱۴-۱۶].

مطالعه الگوی پراش XRD نمونه‌های MoS₂ و GO به ترتیب با شماره کارت‌های ۱۴۹۲-۰۳۷ و ۱۴۸۷-۰۴۱ تطابق داشتند. همچنین برای نمونه چندسازه GO/MoS₂ شماره کارت استاندارد منطبق با نمونه MoS₂ بدست آمد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله دبای شرر به صورت زیر محاسبه شد:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

که در رابطه شرر، λ طول موج پرتو ایکس، K عدد ثابت برابر ۰/۹۸، θ زاویه پراش و β عرض پیک پراش در نصف بیشینه ارتفاع (FWHM) است. اندازه نانو ذرات GO، ۱۶/۵ نانومتر و MoS₂، ۲۲/۸ نانومتر بدست آمد. با توجه به داده های XRD و معادله دبای شرر، اندازه بلورک برای نمونه چندسازه GO/MoS₂ هم اندازه با اندازه بلورک MoS₂ بدست آمد و تغییری در آن مشاهده نشد. نمونه چندسازه، بیانگر قله $2\theta = 11/42^\circ$ مربوط به GO و تمامی قله‌های MoS₂ است. شدت پیک پراش MoS₂ با افزودن GO در چندسازه کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد افزودن گرافن رشد صفحات MoS₂ را در امتداد صفحه (۰۰۲)، در نمونه چندسازه‌ی، تا حدی مهار می‌کند [۱۷]. از آنجا که در الگوی نمونه چندسازه‌ی قله اضافه دیگری دیده نشده است و قله‌های مربوط



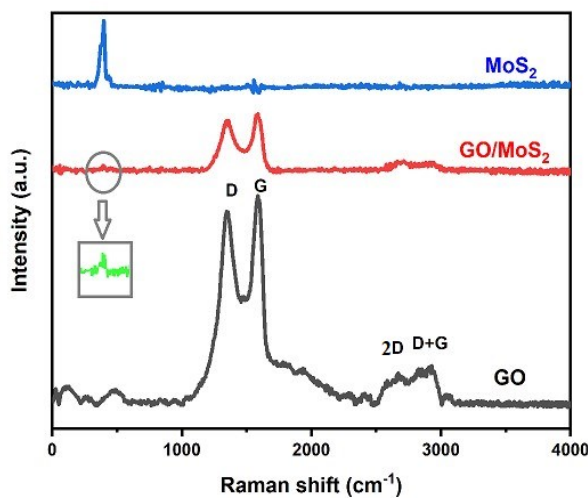
شکل ۲. تصاویر FESEM، الف) صفحات تک لایه و چند لایه GO، ب) صفحات چندلایه‌ای MoS₂ و ج) چندسازه MoS₂/GO

تصاویر FESEM ساختار لایه‌ای از نانوصفحات GO و MoS₂ که از طریق فراصوت لایه برداری شده اند، را نشان می‌دهند. همچنین، شکل ج نانو صفحات چندسازه GO/MoS₂ را نشان می‌دهد که از روش سونو شیمیایی تهیه شده است. در شکل ۳ نمودار آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه چندسازه نشان داده شده است که حضور عناصر C، S، Mo و O را نشان می‌دهد.

به GO و MoS₂ جابجا نشده‌اند می‌توان نتیجه گرفت که در طول فرایند فراصوت، ساختار بلوری هردو ماده حفظ می‌شود [۱۸].

چندلایه‌ای MoS₂ است [۲۰]. در نمونه چندسازه GO/MoS₂ توزیع ابرالکترونی نانوصفات GO به دلیل افزودن MoS₂ تغییر کرده است، که نشان‌دهنده افزایش عیوب ساختاری، مانند حضور اتم S بین لایه‌های گرافن است. بنابراین مکان قله‌های D و G نسبت به نمونه GO جابجا می‌شود [۲۲، ۲۳].

شکل ۶ طیف FTIR هر سه نمونه را نشان می‌دهد. قله‌های ۱۷۴۶-۱۳۸۲ cm⁻¹ گروه‌های کربوکسیل و اپوکسی را در نمونه GO نشان می‌دهند [۱۸].

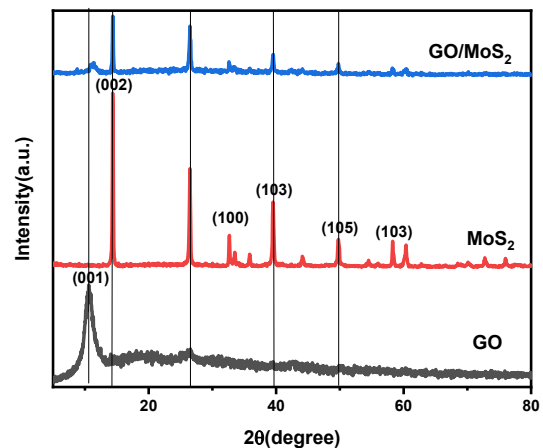


شکل ۵. طیف رامان نمونه‌های GO، MoS₂ و نانوجندسازه GO/MoS₂

قله ۱۰۲۶ cm⁻¹ به پیوند (C=O) در نمونه GO وابسته است [۲۴، ۲۵]. قله‌های در محدوده ۳۰۰۰-۳۶۰۰ cm⁻¹ گروه فنول (C-OH) را نشان می‌دهند. قله ۵۶۸ cm⁻¹ مربوط به پیوند (S-S) در MoS₂ است [۱۸]. قله ۱۰۸۷ cm⁻¹ در نمونه MoS₂ بیانگر پیوندهای (Mo-S) است [۱۳]. ارتعاش‌های کششی (C-O) در قله‌های ۱۲۵۱ cm⁻¹ و ۱۲۵۹ cm⁻¹ دیده می‌شوند، قله‌های ۱۳۹۲ و ۱۶۲۲ cm⁻¹ به ترتیب در نمونه MoS₂ مربوط به پیوندهای (Mo-S) و (Mo-O) هستند [۲۵، ۲۶]. همچنین قله ۱۳۹۶/۲۷ cm⁻¹ در نمونه چندسازه وابسته به پیوند (C-S) است که فقط در نمونه چندسازه مشاهده شد. قله ۶۱۵ cm⁻¹ در نمونه چندسازه حاکی از پیوندهای (Mo-S) هستند. قله ۱۰۳۵ cm⁻¹ به پیوند (C-O-C) در نمونه چندسازه مربوط است [۱۳]. قله ۱۶۲۱ cm⁻¹ به پیوند (C=O) در نمونه چندسازه مربوط است.

جدول ۲. نتایج XRD دو نمونه GO و MoS₂

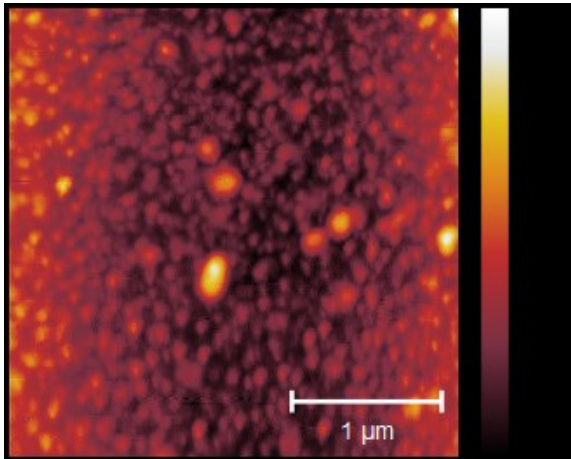
نام ماده	زاویه	شاخص صفحات	d (nm)
GO	۱۰	۰۰۱	۰/۸۳
	۲۶	۰۰۲	۰/۳۸
MoS ₂	۱۴/۳۷	۰۰۲	۰/۶۳
	۳۲/۵	۱۰۰	۰/۲۶
	۳۹/۵	۱۰۳	۰/۲۲
	۴۹/۷	۱۰۵	۰/۱۹
	۵۸	۱۱۰	۰/۱۵



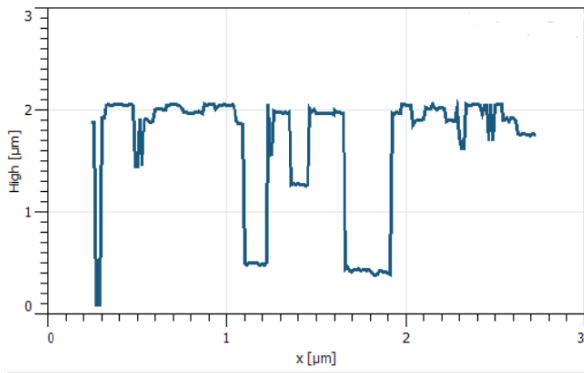
شکل ۴. طیف XRD نمونه‌های GO، MoS₂ و چندسازه GO/MoS₂

شکل ۵، طیف رامان نمونه‌های GO، MoS₂ و چندسازه آنها را نشان می‌دهد. قله‌های ۱۳۴۵ cm⁻¹ و ۱۵۸۷ cm⁻¹ به ترتیب به قله D و قله G در GO مربوط هستند. قله D نشان‌دهنده نقص‌های ساختاری و خروج از حالت دوبردی است و قله G نشان‌دهنده پیوندهای کربنی درون صفحه در ساختار شش ضلعی است [۱۹]. قله رامان MoS₂ محلول در اتانول و آب در ۳۷۳/۱ cm⁻¹ و ۳۹۷/۷ cm⁻¹ به حالت فونون E_{2g} و A_{1g} نسبت داده می‌شود [۲۰]. قله‌های رامان نمونه چندسازه در ۱۳۵۰ cm⁻¹ و ۱۵۸۸ cm⁻¹ بدلیل حضور گرافن هستند [۲۱]. قله ۳۹۷/۱ cm⁻¹ در چندسازه GO/MoS₂ نشان‌دهنده وجود

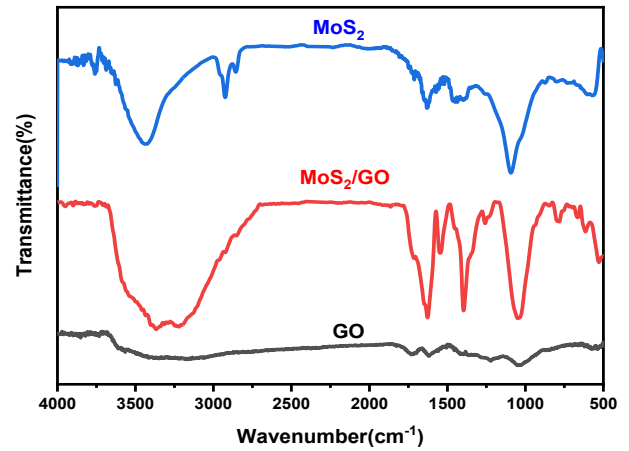
الف



ب



بررسی FTIR چندسازه پیوند شیمیایی بین کربن، اکسیژن، گوگرد و مولیبدن را نشان می دهد [۱۷].



شکل ۶ طیف FTIR نمونه های MoS₂، چندسازه GO/MoS₂

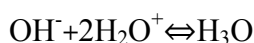
سطح نمونه نانوجندسازه GO/MoS₂ توسط آنالیز AFM بررسی شد. شکل ۷ الف تصویر AFM نانوجندسازه نشانده شده بر روی زیرلایه اکسید سیلیکون و مشخصات ارتفاع مربوطه را نشان می دهد. که نشان دهنده قرار گیری نانوصفحات MoS₂ در بین صفحات GO هستند. همچنین ضخامت لایه ی چندسازه ی تهیه شده بر روی بستر سیلیکون توسط آنالیز تصویر AFM محاسبه شد. همان گونه که در شکل ۷ ب پروفایل سطح نشان داده شده است، ضخامت لایه قرار گرفته بر روی بستر SiO₂ ۱/۵ میکرومتر بدست آمد.

شکل ۷. الف) تصویر AFM و ب) پروفایل ارتفاع چندسازه GO/MoS₂ بر روی زیر لایه SiO₂

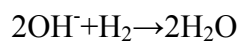
در ادامه پاسخ حسگری نمونه ها در میزان های متفاوت رطوبت محیط مطالعه شد. همه آزمایش ها در دمای اتاق انجام شد. همچنین لازم به ذکر است که حسگر مقاومتی برای اولین بار حدود ۳۰ دقیقه در معرض هوا قرار گرفت تا به مقاومت پایه پایدار برسد. رسانایی لایه حسگر در حضور رطوبت تغییر می کند. تغییرات جریان حسگر در رطوبت های متفاوت با استفاده از آنالیز I-V اندازه گیری شد.

جهت بررسی تغییرات جریان در رطوبت‌های متفاوت نسبت به رطوبت محیطی (۲۱٪) از رابطه ($\Delta I = I - I_0$) استفاده شد. در این رابطه I جریان الکتریکی گذرنده از حسگر در معرض درصد رطوبت خاص و I_0 جریان خوانده شده در حالت رطوبت پایه (۲۱٪) است. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۸ نشان داده شده است. حساسیت‌پذیری نمونه‌های تهیه شده با اندازه‌گیری جریان در رطوبت‌های متفاوت در ولتاژ $4V$ بررسی شد (شکل ۹). همچنین به منظور بررسی قابلیت تکرار پذیری حسگرها، تغییرات جریان با قطع و وصل کردن رطوبت، نسبت به زمان مورد بررسی قرار داده شد (شکل ۱۱).

همانطور که در شکل ۸ الف مشخص است، با افزایش رطوبت جریان گذرنده از حسگر بر پایه گرافن اکساید افزایش می‌یابد. افزایش جریان بدلیل افزایش چگالی حامل‌ها اتفاق می‌افتد. از آنجا که گرافن تهیه‌شده به روش شیمیایی از نوع p است [۱۷]. هنگامی که این ماده در معرض رطوبت قرار می‌گیرد، مولکول‌های آب از سر اکسیژن‌دار خود به اتم‌های کربن نزدیک شده و با توجه به خاصیت الکترون‌خواهی بالاتری که دارند، یک الکترون از سطح گرافن جدا کرده و یک حفره روی سطح باقی می‌گذارند. یونیزاسیون مولکول‌های آب به صورت زیر در نزدیکی سطح توسط پیوندهای قطبی رخ می‌دهد.



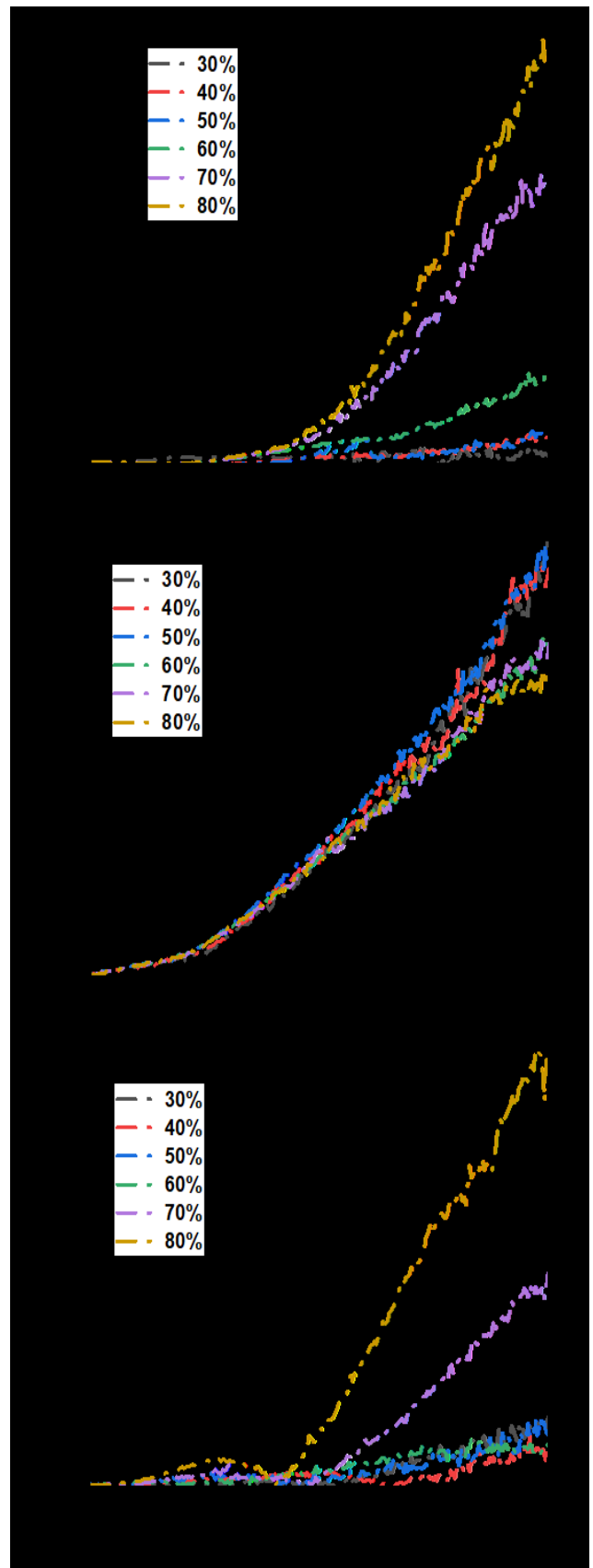
سر منفی مولکول‌های OH^- در برهمکنش با هیدروژن موجود در هوا، آب را تولید می‌کند.



سر مثبت آن با گروه هیدروکسیل روی سطوح برهمکنش داده و مولکول آب را به وجود می‌آورد.



بنابراین، جذب مولکول‌های آب روی سطح، با خروج الکترون‌ها، چگالی حامل آن را تغییر می‌دهد. به این ترتیب چگالی حامل‌های گرافن زیاده‌تر و در نتیجه جریان عبوری از آن افزایش می‌یابد. این حفره می‌تواند مجدداً با گازهای کاهنده موجود در محیط مثل

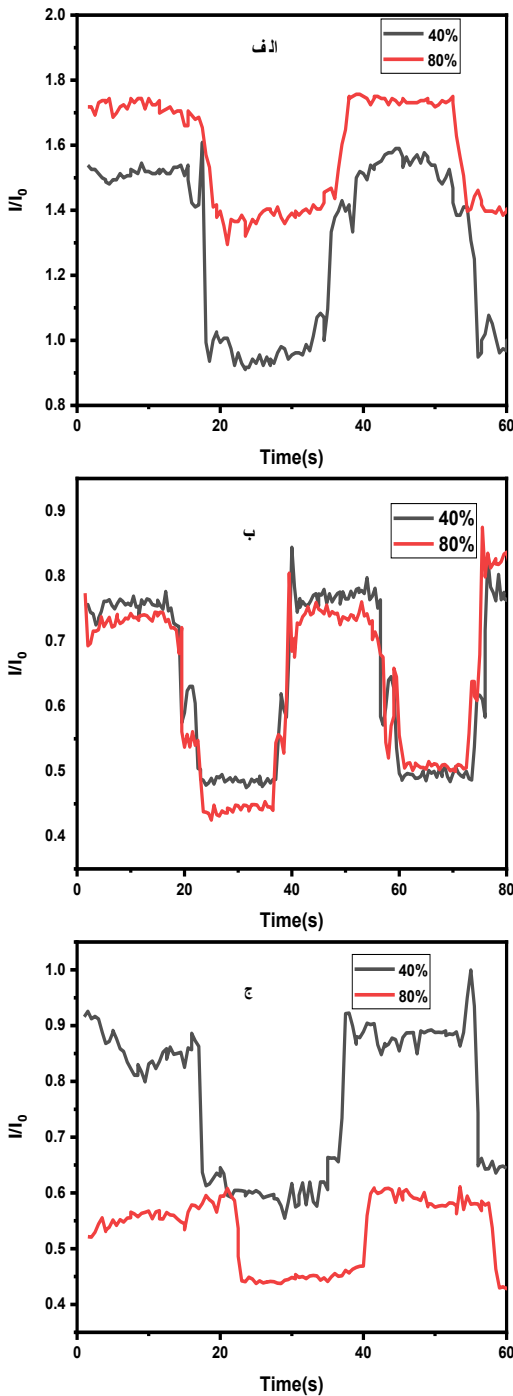


شکل ۸. تغییرات جریان - ولتاژ در رطوبت‌های متفاوت نسبت به رطوبت محیطی برای حسگر بر پایه الف (GO، ب) MoS_2 ، ج) GO/MoS_2

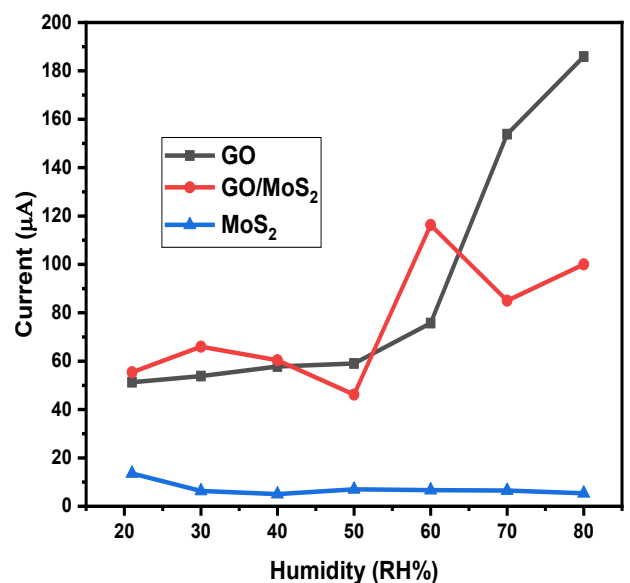
کربن منوکسید واکنش داده و مجدداً گرافن به حالت اولیه بازگردد. هرچه درصد رطوبت بالاتر باشد، چگالی حامل‌ها افزایش یافته و با توجه به تحرک پذیری بالا و مقاومت الکتریکی پایین در گرافن جریان الکتریکی افزایش می‌یابد [۲۸-۳۰].

شکل ۸ ب، نشانگر کاهش تغییرات جریان الکتریکی با افزایش رطوبت نسبی در حسگر بر پایه MoS_2 است. این ماده بدلیل حضور ناخالصی‌های اکسیژن‌دار از نوع n است [۳۱]. خارج کردن الکترون‌ها از این نیمرسانای نوع n توسط مولکول‌های آب باعث کاهش حامل‌های بار و در نهایت کاهش جریان الکتریکی عبوری از این حسگر می‌شود.

نمودارهای تغییرات جریان حسگر رطوبت بر پایه چندسازه GO/MoS_2 در شکل ۸ ج نشان داده شده است. همانطور که در شکل پیداست افزایش رطوبت منجر به افزایش جریان در این حسگر می‌شود ولی حساسیت‌پذیری آن از حسگر بر پایه گرافن ضعیف‌تر است. در واقع حضور GO نوع p در کنار MoS_2 نوع n باعث می‌شود که مولکول‌های آب با جذب حامل‌های بار منفی در بعضی نقاط منجر به افزایش و در بعضی نقاط منجر به کاهش چگالی حامل‌های بار شوند. در واقع حضور دو نیمرسانا از دو نوع متفاوت در کنار یکدیگر باعث تضعیف خواص حسگری در برابر یک گاز می‌شود.

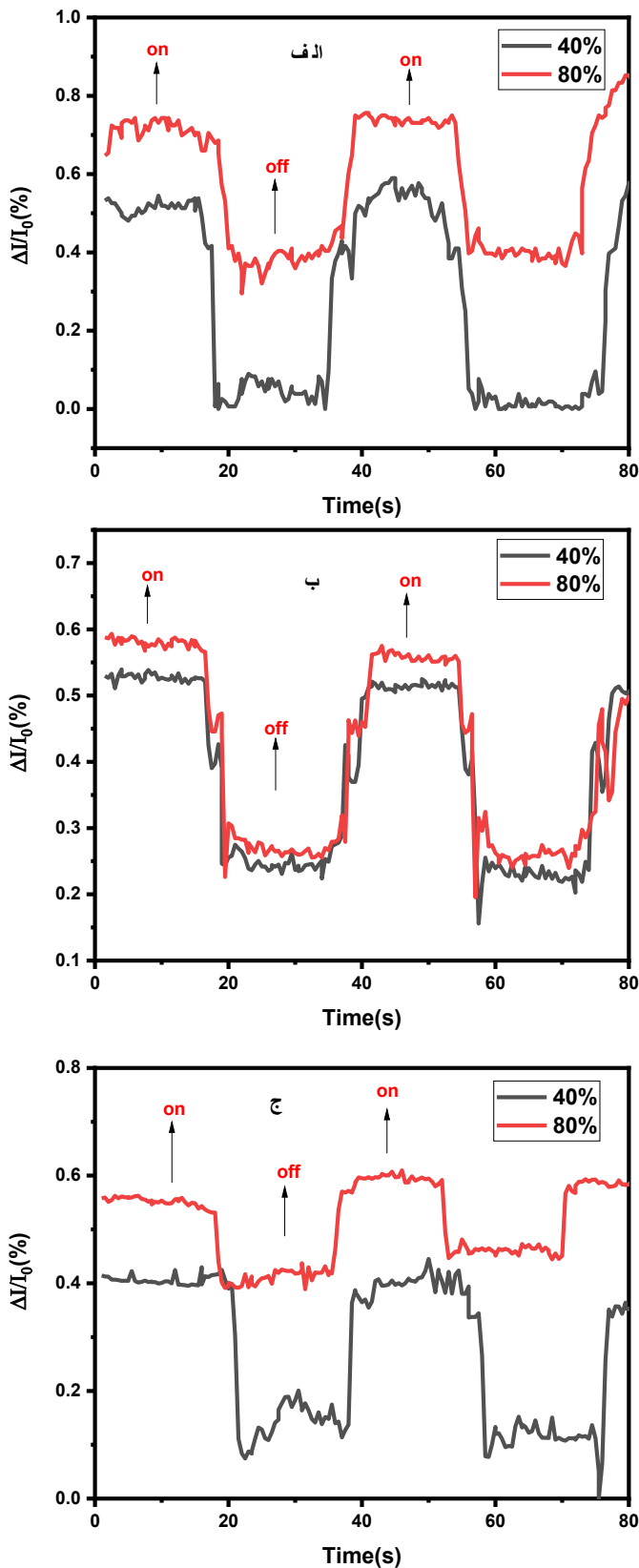


شکل ۱۰. پاسخ دهی نمونه‌های الف) GO، ب) MoS_2 و چندسازه GO/MoS_2 به رطوبت‌های متفاوت ۴۰٪ RH و ۸۰٪ RH.



شکل ۹. نمودار تغییرات جریان در رطوبت‌های متفاوت در ولتاژ ۴V

شکل ۹، نمودار تغییرات جریان بر حسب رطوبت‌های متفاوت است. همان‌گونه که مشخص است با بالا رفتن رطوبت و افزایش چگالی حامل‌ها در حسگر بر پایه GO باعث افزایش جریان



شکل ۱۱. نمودارهای زمان پاسخ و زمان بازبایی نمونه‌های الف) GO، ب) MoS_2 و ج) GO/MoS_2

عبوری نسبت به دو حسگر دیگر شده است که تأییدیه بر آنچه در بالا گفته شد.

پاسخ حسگرها به صورت I/I_0 نیز محاسبه شد و در شکل ۱۰ آورده شده است. به طور کلی پاسخ نمونه‌ها افزایش جریان (یعنی کاهش مقاومت) با افزایش رطوبت را در هر سه نمونه نشان داد. از جمله ویژگی‌های کلیدی برای هر حسگر علاوه بر کمیت‌های کلیدی جهت بررسی کیفیت یک حسگر، حساسیت‌پذیری، زمان پاسخ و زمان بازبایی است. زمان پاسخ به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به ۸۰٪ تغییر جریان (ΔI) نهایی در حضور درصد مشخصی از رطوبت است. زمان بازبایی نیز به عنوان زمان مورد نیاز برای بازگشت به ۸۰٪ حالت اولیه پس از قطع رطوبت تعریف می‌شود [۳۲]. شکل ۱۱ نمودارهای زمان پاسخ و زمان بازبایی حسگرهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.

حسگر بر پایه گرافن دارای پاسخ سریع (۲۰ ثانیه) به رطوبت، به‌همراه زمان بازبایی کوتاه تنها ۲۰ ثانیه است (شکل ۱۱ الف). در GO زمان پاسخ و بازبایی عالی ناشی از فاصله بین لایه‌های بزرگ بین صفحات با اندیس (۱۰۰) واقع در $\theta = 90^\circ$ است که جذب و دفع آب را در طول واکنش امکان‌پذیر می‌سازد [۳۳]. همچنین در MoS_2 فاصله بین لایه‌ای در صفحات با اندیس (۰۰۲) نیز زیاد بوده و خاصیت آبریزی این ماده باعث جذب و دفع آب بر روی صفحات آن می‌شود [۳۴]. با این حال بازه زمانی پاسخ و زمان بازبایی MoS_2 از حسگر بر پایه گرافن بزرگ‌تر است. در حسگر بر پایه چندسازه GO/MoS_2 زمان پاسخ و زمان بازبایی به حسگر بر پایه گرافن نزدیک‌تر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب با هزینه کمتر و روش تهیه راحت‌تر دارای خواص مشابه حسگرهای رطوبت بر پایه گرافن است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، حسگرهای رطوبت بر پایه GO/MoS_2 و چندسازه GO/MoS_2 تهیه و پس از مشخصه‌یابی، خواص حسگری آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های حسگری در رطوبتهای متفاوت نشان داد که زمان پاسخ و بازیابی نمونه چندسازه نسبت به دو نمونه دیگر کمتر است. حسگر بر پایه GO با حسگر بر پایه چندسازه قابلیت حسگری مشابهی داشت.

۵- مراجع:

1. Duan Z, Jiang Y, Tai H. Recent advances in humidity sensors for human body related humidity detection. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021;9(42):14963-80. Doi: [10.1039/D1TC04180K](https://doi.org/10.1039/D1TC04180K)
2. Rajkumar K, Kumar RR. Gas sensors based on two-dimensional materials and its mechanisms. *Fundamentals and sensing applications of 2D materials*: Elsevier; 2019. p. 205-58. Doi: [10.1016/B978-0-08-102577-2.00006-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102577-2.00006-3)
3. Sun L. Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019;27(10):2251-60. Doi: [10.1016/j.cjche.2019.05.003](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003)
4. Siaw W, Tsuji T, Manaf NA, Patah MA, Jan BM, editors. *Synthesis of graphene oxide from industrial waste*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2020: IOP Publishing. Doi: [10.1088/1757-899X/778/1/012050](https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012050)
5. Smith AT, LaChance AM, Zeng S, Liu B, Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*. 2019;1(1):31-47. Doi: [10.1016/j.nanoms.2019.02.004](https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004)
6. Thomas N, Mathew S, Nair KM, O'Dowd K, Forouzandeh P, Goswami A, et al. 2D MoS_2 : structure, mechanisms, and photocatalytic applications. *Materials Today Sustainability*. 2021;13:100073. Doi: [10.1016/j.mtsust.2021.100073](https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100073)
7. Dong H, Li D, Pang J, Zhang Q, Xie J, editors. *Highly sensitive and fast-response*

humidity sensor based on saw resonator and mos 2 for human activity detection. 2021 IEEE 34th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS); 2021: IEEE.

Doi: [10.1109/MEMS51782.2021.9375370](https://doi.org/10.1109/MEMS51782.2021.9375370)

8. Zhao J, Li N, Yu H, Wei Z, Liao M, Chen P, et al. Highly sensitive MoS_2 humidity sensors array for noncontact sensation. *Advanced materials*. 2017;29(34):1702076.

Doi: [10.1002/adma.201702076](https://doi.org/10.1002/adma.201702076)

9. Burman D, Ghosh R, Santra S, Guha PK. Highly proton conducting MoS_2 /graphene oxide nanocomposite based chemoresistive humidity sensor. *Rsc Advances*. 2016;6(62):57424-33.

Doi: [10.1039/C6RA11961A](https://doi.org/10.1039/C6RA11961A)

10. Park SY, Kim YH, Lee SY, Sohn W, Lee JE, Shim Y-S, et al. Highly selective and sensitive chemoresistive humidity sensors based on rGO/MoS_2 van der Waals composites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(12):5016-24.

Doi: [10.1039/C7TA11375G](https://doi.org/10.1039/C7TA11375G)

11. Park SY, Lee JE, Kim YH, Kim JJ, Shim Y-S, Kim SY, et al. Room temperature humidity sensors based on rGO/MoS_2 hybrid composites synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;258:775-82.

Doi: [10.1016/j.snb.2017.11.176](https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.11.176)

12. Anichini C, Aliprandi A, Gali SM, Liscio F, Morandi V, Minoia A, et al. Ultrafast and highly sensitive chemically functionalized graphene oxide-based humidity sensors: harnessing device performances via the supramolecular approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(39):44017-25.

Doi: [10.1021/acsami.0c11236](https://doi.org/10.1021/acsami.0c11236)

13. Joghataei M, Ostovari F, Atabakhsh S, Tobeiha N. Heterogeneous ice nucleation by Graphene nanoparticles. *Scientific Reports*. 2020;10(1):9723.

Doi: [10.1038/s41598-020-66714-2](https://doi.org/10.1038/s41598-020-66714-2)

14. Zhao J, Li N, Yu H, Wei Z, Liao M, Chen P, et al. Highly sensitive MoS_2 humidity sensors array for noncontact sensation. *Adv Mater*. 2017;29(34):1702076.

Doi: [10.1002/adma.201702076](https://doi.org/10.1002/adma.201702076)

15. Ostovari F, Owji E, Iran HM. Humidity Sensor Based on Etched Optical Fibers Coated With Graphene Composite. 2021.

Doi: [10.21203/rs.3.rs-558959/v1](https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-558959/v1)

Doi: 10.1016/j.electacta.2022.141781

24. Liu H, Chen X, Deng L, Su X, Guo K, Zhu Z. Preparation of ultrathin 2D MoS₂/graphene heterostructure assembled foam-like structure with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2016;206:184-91.

Doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.160

25. Owji E, Mokhtari H, Ostovari F, Darazereshki B, Shakiba N. 2D materials coated on etched optical fibers as humidity sensor. *Scientific Reports*. 2021;11(1):1771.

Doi: 10.1038/s41598-020-79563-w

26. Yang C, Wang Y, Wu Z, Zhang Z, Hu N, Peng C. Three-dimensional MoS₂/reduced Graphene Oxide nanosheets/Graphene quantum dots hybrids for high-performance room-temperature NO₂ gas sensors. *Nanomaterials*. 2022;12(6):901.

Doi: 10.3390/nano12060901

27. Phan D-T, Chung G-S. P-n junction characteristics of graphene oxide and reduced graphene oxide on n-type Si (111). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013;74(11):1509-14.

Doi: 10.1016/j.jpics.2013.02.007

28. Ruiz V, Fernández I, Carrasco P, Cabañero G, Grande HJ, Herrán J. Graphene quantum dots as a novel sensing material for low-cost resistive and fast-response humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;218:73-7.

Doi: 10.1016/j.snb.2015.04.092

29. Sett A, Biswas K, Majumder S, Datta A, Bhattacharyya TK. Graphene and Its Nanocomposites Based Humidity Sensors: Recent Trends and Challenges: *IntechOpen*; 2021.

Doi: 10.5772/intechopen.98185

30. Wang P, Wang X, Tan F, Zhang R. Residual Oxygen Effects on the Properties of MoS₂ Thin Films Deposited at Different Temperatures by Magnetron Sputtering. *Crystals*. 2021;11(10):1183.

Doi: 10.3390/cryst11101183

31. Saqib M, Ali Khan S, Mutee Ur Rehman HM, Yang Y, Kim S, Rehman MM, et al. High-performance humidity sensor based on the graphene flower/zinc oxide composite. *Nanomaterials*. 2021;11(1):242.

Doi: 10.3390/nano11010242

16. Li Y, Fan K, Ban H, Yang M. Detection of very low humidity using polyelectrolyte/graphene bilayer humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;222:151-8.

Doi: 10.1016/j.snb.2015.08.052

17. Sarwar S, Karamat S, Bhatti AS, Aydinol MK, Oral A, Hassan MU. Synthesis of Graphene-MoS₂ composite based anode from oxides and their electrochemical behavior. *Chemical Physics Letters*. 2021;781:138969.

Doi: 10.1016/j.cplett.2021.138969

18. Murugan M, Kumar MR, Alsalmeh A, Alghamdi A, Jayavel R. Synthesis and property studies of molybdenum disulfide modified reduced graphene oxide (MoS₂-rGO) nanocomposites for supercapacitor applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2017;17(8):5469-74.

Doi: 10.1166/jnn.2017.13845

19. Sarma S, Mbule P, Ray SC. Layer-by-layer MoS₂: GO composite thin films for optoelectronics device applications. *Applied Surface Science*. 2019;479:1118-23.

Doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.165

20. Yadav S, Chaudhary P, Uttam K, Varma A, Vashistha M, Yadav B. Facile synthesis of molybdenum disulfide (MoS₂) quantum dots and its application in humidity sensing. *Nanotechnology*. 2019;30(29):295501.

Doi: 10.1088/1361-6528/ab1569

21. Thangappan R, Kalaiselvam S, Elayaperumal A, Jayavel R, Arivanandhan M, Karthikeyan R, et al. Graphene decorated with MoS₂ nanosheets: a synergetic energy storage composite electrode for supercapacitor applications. *Dalton transactions*. 2016;45(6):2637-46.

Doi: 10.1039/C5DT04832J

22. Ding X, Huang Y, Li S, Zhang N, Wang J. 3D architecture reduced graphene oxide-MoS₂ composite: preparation and excellent electromagnetic wave absorption performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016;90:424-32.

Doi: 10.1016/j.compositesa.2016.08.006

23. Fioravanti F, Martínez S, Delgado S, García G, Rodríguez JL, Tejera EP, et al. Effect of MoS₂ in doped-reduced graphene oxide composites. Enhanced electrocatalysis for HER. *Electrochimica Acta*. 2023;441:141781.

32. Rathi K, Pal K. Impact of doping on GO: Fast response–recovery humidity sensor. ACS omega. 2017;2(3):842-51.
Doi: 10.1021/acsomega.6b00399
33. Meng W, Wu S, Wang X, Zhang D. High-sensitivity resistive humidity sensor based on graphitic carbon nitride nanosheets and its application. Sensors and Actuators B: Chemical. 2020;315:128058.
Doi: 10.1016/j.snb.2020.128058



Investigation of humidity sensing properties based on graphene oxide/molybdenum disulfide composite

N. Tobeiha¹, N. Memarian^{1,*} and F.Ostovari²

1. Faculty of Physics, Semnan University, Semnan, Iran

2. Department of Physics, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract:

Two-dimensional nanomaterials have special capabilities in gas sensors due to features such as high surface-to-volume ratio and multiple active sites. In this research, molybdenum disulfide nanosheets, graphene oxide and their composites were prepared by liquid exfoliation, Hammers, and sonochemical methods, respectively. Physical properties of the prepared nanomaterials were evaluated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and Raman spectroscopy. Then the humidity sensors were prepared based on these materials on Si/SiO₂ substrates and using copper electrodes. Due to the different types of carriers in graphene oxide and molybdenum disulfide (p-type and n-type, respectively), the current changes in different moisture percentages were obtained differently for these two sensors, and the behavior of the sensor based on the composite of these two materials was more similar to the behavior of graphene. The recovery time and response time of all three sensors were measured within 20 seconds. The results showed that the composite of graphene oxide and molybdenum disulfide, has a better humidity sensor behaviour rather than molybdenum disulfide nanosheets.

Keywords: Humidity Sensors, GO, MoS₂, GO/MoS₂ Composite.