

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Artjom Berholts

Grafeeni fotoindutseeritud gaasitundlikkuse uuringud

Magistritöö

Juhendajad:

Raivo Jaaniso

Harry Alles

Tartu 2013

Sisukord

| | |
|--|----|
| 1. Sissejuhatus | 3 |
| 2. Kirjanduse ülevaade | 5 |
| 2.1 Grafeeni struktuur ja omadused..... | 5 |
| 2.2 Grafeen gaasisensormaterjalina | 7 |
| 2.3 Valguse mõju sensorite gaasitundlikkusele..... | 8 |
| 3. Eksperimentaalne osa | 10 |
| 3.1 Grafeeni valmistamine ja karakteriseerimine | 10 |
| 3.2 Katseseade ja mõõtmismetoodika | 11 |
| 4. Tulemused | 15 |
| 4.1 Grafeenil põhineva sensori fotoindutseeritud hapnikutundlikkus..... | 15 |
| 4.2 Valguse mõju gaasisensori juhtivusele..... | 17 |
| 4.3 Fotoindutseeritud tundikkus NO ₂ ja NH ₃ gaaside korral..... | 19 |
| 4.4 Fotoindutseeritud kostete sõltuvus gaaside kontsentratsioonist ja suhtelisest niiskusest.... | 20 |
| 4.4.1 NH ₃ gaasi mõju..... | 20 |
| 4.4.2 NO ₂ gaasi mõju..... | 23 |
| 4.5 Gaasitundlikkuse lävi | 24 |
| 5. Kokkuvõte | 27 |
| 6. Summary..... | 28 |
| Tänuavaldused..... | 29 |
| Kasutatud kirjandus | 30 |
| Lihtlitsents | 33 |

1. Sissejuhatus

Grafeen on ühekihiline süsiniku sp^2 -hübridiseerunud aatomite heksagonaalne (meekärje-sarnase struktuuriga) võrgustik, millel on materjalina unikaalsed elektrilised, mehhaanilised ja optilised omadused ning milles nähakse suurt potentsiaali elektroonika ja sensorika järgmise põlvkonna kõrgtehnoloogiliste rakenduste jaoks [1-8]. Grafeeni eksperimentaalsed uuringud algasid väga hiljuti, vaid 10 aastat tagasi Manchesteri Ülikoolis Andre Geimi ja Konstantin Novoselovi juhtimisel läbi viidud katsetega, mille eest need kaks teadlast pälvisid 2010. aastal Nobeli füüsikaauhinna.

Grafeeni peetakse väga sobivaks materjaliks gaasisensorikas kasutamiseks, sest tänu 2-dimensionaalsusele on sellel materjalil väga suur pindala/ruumala suhe [1]. Iga grafeeni aatom on pinnaatom, mis on kontaktis välise keskkonnaga, kus gaasi detekteerimine toimub [2, 9]. Lisaks on grafeen elektriliselt väga väikese mõõtmismüraga võrreldes teiste materjalidega [9, 10]. 2007. aastal ilmunud artiklis demonstreeritigi mõnekihiliste mikroskoopiliste grafeenilehekstedega üksikute gaasimolekulide detekteerimist [11].

Ülalmainitud grafeeni omadused peaksid võimaldama ülitundliku ja stabiilse grafeenil põhineva keemilise sensori väljaarendamist rakenduslike eesmärkide jaoks nagu näiteks erinevate gaaside detekteerimine tavatingimustes ka madalatel kontsentratsioonidel. Selline sensor võiks tulevikus asendada mitmeid praegu kasutusel olevaid kommertsiaalseid gaasisensoreid. Enamus praegustest gaasisensoritest baseeruvad metalloksiididel nagu tinadioksiid (SnO_2), indiumoksiid (In_2O_3) ja titaandioksiid (TiO_2) [12] ja nende puudus seisneb selles, et need töötavad vaid kõrgetel temperatuuridel ja tarbivad seetõttu palju energiat [13]. Metalloksiidide põhjal tehtud sensorite hoidmine kõrgel temperatuuril on vajalik selleks, et kindlustada soovitud detekteerimispiir, kosteaeg ja tundlikkus. Selliste pooljuhtgaasisensorite tööpõhimõtteks on sensori elektrijuhtivuse muutus sensorit ümbritseva keskkonna gaasilise koostise muutumisel [13]. Sama printsiibi järgi töötavad ka süsiniku nanotorudel ja grafeenil põhinevad gaasisensorid, mis võiksid potentsiaalselt metalloksiide asendada, tagades suurema tundlikkuse ja madalama energiakulu. Selliste sensorite puhul on registreeritava signaali muutuse põhjuseks vabade laengukandjate kontsentratsiooni ja liikuvuse muutus gaasimolekulide adsorptsiooni ja desorptsiooni tõttu materjali pinnal [1].

Tundlikele sensoritele leidub rakendusi paljudes valdkondades, kuna inimestel on vaja erinevatele gaasidele ja lenduvatele ühenditele reageerivaid sensormaterjale. Näiteks kasutatakse tänapäeval keskkonna monitooringul analüütilisi meetodeid, kui mõõtmised teostatakse üks või kaks korda tunnis [12]. Grafeenil põhinevat gaasisensorit kasutades võiks aga mõõtmisi teha

pidevalt, mis oleks suureks plussiks õhku saastavate ainete detekteerimisel, kuna nende sisaldus õhus varieerub aja jooksul ja sõltub mitmest parameetrist korraga [12]. Teisteks sensorite rakendusvaldkondadeks võiksid olla meditsiiniline diagnostika [13], autode ja siseruumide kliimakontrollerid [12], samuti võiks grafeenikilesid kasutada elektroninade aluskomponentidena [14].

Hetkeseisuga on grafeenisensorite rahuldav tundlikkus mitmete ohtlike gaaside suhtes saavutatud vaid inertsetes kandegaasides (väga steriilsetes oludes), mis on tavaoludest väga erinev. Lisaks sellele on seni uuritud grafeenisensorite tundlikkus paljude analüütide suhtes madalam, kui teisel süsiniku allotroobil, süsiniknanotorudel põhinevatel sensoritel [15]. Tavatingimustel (normaaltemperatuuridel toa- või atmosfääriõhus) grafeeni gaasitundlikkuse ja selektiivsuse tõstmiseks on mitmeid võimalusi. Näiteks võib kasutada materjali funktsionaliseerimist ja modifitseerimist [1]. Veel üheks võimaluseks oleks aga väliste väljade kasutamine sensorpinna aktiveerimiseks, millele on ka antud töö fokuseeritud.

Käesoleva magistritöö **põhieesmärgiks** on uurida tavatingimustes ultravioletvalguse (UV) mõju keemilisel aurufaasist sadestamise meetodil (CVD) kasvatatud grafeeni gaasitundlikkusele.

Püstitatud eesmärgi saavutamiseks tuli lahendada järgmised ülesanded:

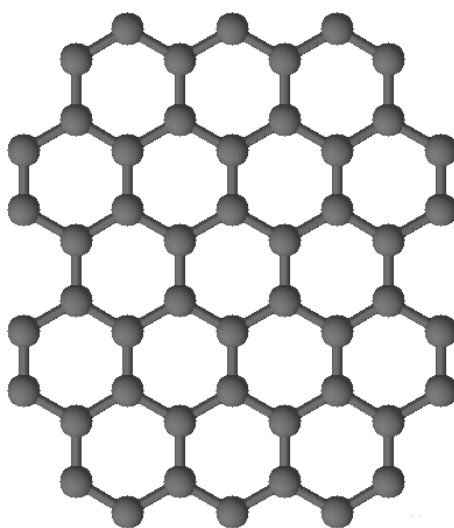
- Uurida UV-valguse mõju grafeenikilede elektrijuhtivusele;
- Uurida grafeeni elektrijuhtivuse kosteid erinevatele testgaasidele valguse mõju all ja ilma selleta;
- Uurida kostete sõltuvust gaaside kontsentratsioonist ning välja selgitada, kuidas õhu niiskus mõjutab toimuvaid protsesse.

Mõõtmistel kasutati järgmisi gaase: lämmastik (N_2), hapnik (O_2), lämmastikdioksiid (NO_2) ja ammoniaak (NH_3).

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Grafeeni struktuur ja omadused

Paljud grafeeni rakendused on seotud selle materjali üliheade elektrijuhtivuse omadustega, mis tulenevad materjali struktuurist. Grafeen on null-keelutsooniga poolmetall ehk siis ilma keelutsoonita pooljuht [6]. Lisaks sellele on grafeen hea soojusjuhtivusega, läbipaistev, painutatav ja mehhaaniliselt tugev materjal [1, 16]. Selliste omaduste kombinatsioon teeb grafeeni erakordselt huvipakkuvaks materjaliks erinevate rakenduste väljaarendamisel. Grafeeni heksagonaalne (süsiniku sp^2 -hübridiseerunud aatomitest koosnev) struktuur on toodud joonisel 1.



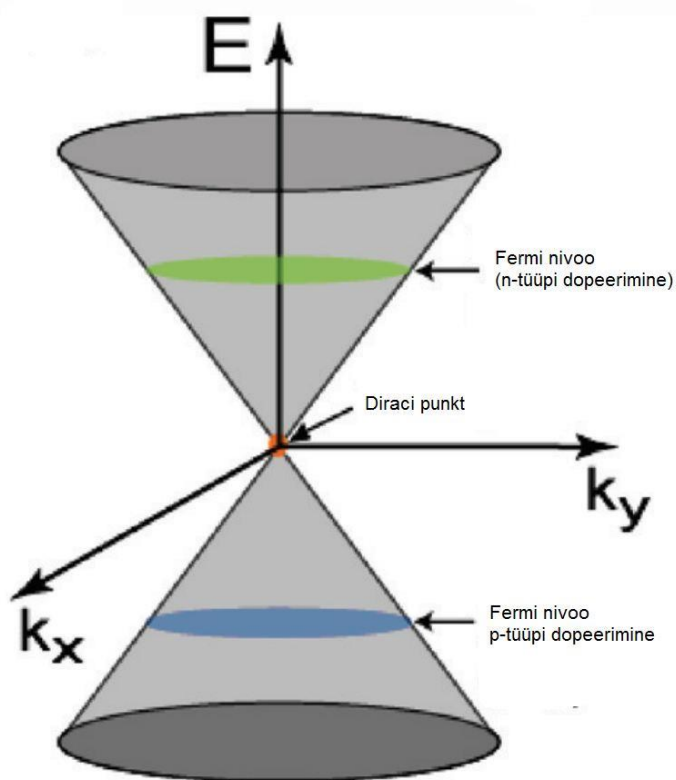
Joonis 1. Grafeeni struktuur.

Geimi ja Novoselovi uurimisrühmas valmistati algselt grafeeni mehaanilise lõhestamise abil [17] ja veel praegugi on see meetod parim kõrgkvaliteetsete mikroskoopilise suurusega grafeenilehekeste saamiseks [2]. Viimastel aegadel on aga hakatud laialdaselt kasutama keemilist aurufaasist sadestamise meetodit (CVD), mis annab võimalust kasvatada suhteliselt hea kvaliteediga laiapinnalist grafeeni [18]. Tegemist on võrdlemisi lihtsa ja odava meetodiga, mida kasutati ka antud töös uuritud grafeenikilede valmistamisel. Grafeenikilesid saab selle meetodiga sünteesida näiteks kas vase või nikli pinnale ja hiljem on võimalik grafeeni teiste substraatide peale ümber tõsta. CVD puhul kasutatakse süsiniku allikaks tavaliselt metaani [1, 8, 18]. Samas tuleb kindlasti märkida, et on ka palju teisi meetodeid [19] grafeeni valmistamiseks, näiteks ränikarbiidi (SiC) kuumutamise kõrgel temperatuuril [7].

Grafeeni laengukandjaid, elektrone ja auke, saab kirjeldada Diraci lainefunktsiooniga [2] ja need käituvad seisumassita osakestena [3]. Grafeeni laengukandjate liikuvuseks sp^2 -hübridiseeritud süsinikute heksagonaalses võres on mõõdetud üle $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [1, 2]. See väärtus on

kõrgeim toatemperatuuril saavutatud laengukandjate liikuvus teadaolevate materjalide puhul, mis ületab mitmekordselt laengukandjate liikuvuse ränis [20]. Tuleb märkida, et niivõrd kõrge laengukandjate mobiilsus on saavutatav vaid nn riputatud grafeeninäidistega, sest näiteks SiO₂ peal asetseva grafeeni puhul on liikuvus vaid 5000-15000 cm² V⁻¹ s⁻¹ [2, 15].

Grafeeni Fermi nivoo asukoht sõltub oluliselt keskkonna välisingimustest [4, 21] (vt. joonis 2). Uuringud on näidanud, et välisõhus on grafeen reeglina p-tüüpi ja selle Fermi nivoo nihkub valentstsooni poole (joonis 2, sinine ala) [4]. Selline olukord arvatakse olevat tingitud õhus sisalduvast hapnikust ja veeaurust. Gaasiline või grafeeni pinnal olevas veekihi lahustunud hapnik võtab endale grafeenist elektrone ja selle protsessi käigus suureneb materjalis aukude kontsentratsioon [22]. Vaakumis kuumutamisel toimub aga grafeeni degaseerimine ja SiO₂ pinnal olevas materjalis kasvab n-tüüpi laengukandjate (elektronide) kontsentratsioon, mis põhjustab Fermi nivoo nihkumist juhtivustsooni (joonis 2, roheline ala) [4]. Elektronidega dopeerimist põhjustavad sel juhul Si/SiO₂ substraadi pinnaolekud [4]. Käesolevas töös on tegemist p-tüüpi grafeeniga, sest katsed viidi läbi toatemperatuuril ja materjali spetsiaalset termilist degaseerimist vaakumis läbi ei viidud.



Joonis 2. Välisõhus asuv grafeen on p-tüüpi, sest Fermi nivoo on nihkunud valentstsooni poole; vaakumis degaseeritud grafeeni Fermi nivoo on nihkunud juhtivustsooni (n-tüüpi grafeen), kuna see on Si/SiO₂ substraadi poolt elektronidega dopeeritud. Koostatud [21] põhjal.

2.2 Grafeen gaasisensormaterjalina

Korralik gaasisensor peab vastama mitmetele nõuetele: sensor peab olema tundlik, stabiilne ja kiire, aga samas ka kompaktne, lihtsa ehitusega ja odav, et seda oleks mõttekas tööstuslikult toota. Kuna tänapäeval on üha enam kasutusel juhtmevabad sensorid, siis on muutunud oluliseks nõudeks ka sensori madal energiatarbimine ja võimalus töötada patareitoitel. Grafeenil põhinev gaasisensor on iseenesest suhteliselt lihtsa ehitusega, nagu ka teised pooljuht-gaasisensorid, ning seetõttu odava tootmishinnaga.

Nagu varem mainitud, sobib grafeen väga hästi sensorikarakendusteks tänu oma kahedimensionaalsusele, suurele pindala-ruumala ja madalale signaal-müra suhetele. Enamus grafeenil põhinevatest gaasisensooridest töötavad takistuslikus režiimis (juhtivusrežiimis): gaasi detekteerimisel registreeritakse grafeeni elektrijuhtivuse muutus, mis on põhjustatud testgaaside molekulide adsorptsioonist ja desorptsioonist grafeeni pinnal. Võrreldes teiste (optiliste või mehaaniliste) detekteerimismehhanismidega on sellisel režiimil töötavat seadet lihtsam valmistada, testida ja kalibreerida [5].

Nagu oli mainitud eelmises peatükis, on grafeenile (sarnaselt süsiniknanotorudele) tavaõhus iseloomulik p-tüüpi juhtivus [3, 23-25], kusjuures lisaks hapnikule mängib olulist rolli ka veeauru juuresolek, sest niiskus soodustab hapniku adsorptsiooni pinnale. Samas, uuringud näitavad, et niiskus iseseisvalt (ilma hapnikuta) ei põhjusta olulist laengukandjate ümberjaotumist grafeenis [22]. Hapniku adsorptsioon suurendab aga grafeenis aukude kontsentratsiooni ja seetõttu käitub grafeeni juhtivus peale hapniku adsorptsiooni erinevalt testgaasidega reageerimisel. Redutseerivad gaasid, nagu NH_3 ja CO , dopeerivad grafeeni elektronidega ja vähendavad p-tüüpi grafeeni juhtivust, oksüdeerivad gaasid (NO_2) aga, vastupidi, suurendavad materjali aukjuhtivust [2]. Testitava gaasi ja süsinikuaatomite vahelised interaktsioonid võivad varieeruda tugevast kovalentsest sidemest kuni nõrga van der Waalsi interaktsioonini [2].

Olulist rolli gaaside detekteerimisel võivad mängida grafeenis sisalduvad defektid. Katsetel süsiniknanotorudega näidati, et just defektid võimaldavad materjali kõrget tundlikkust analüütide suhtes [15]. Seega, ka grafeeni puhul peaks arvestama defektide panusega ohtlike gaaside detekteerimisse. Adsorptsioonienergia väärtuseks grafeeni sp^2 -sideme ja NO_2 vahel on hinnatud 0,48 eV, samas defektidega grafeenil on energia väärtus mitu korda suurem (3 eV) ja seetõttu on lämmastikdioksiidi desorptsioon defektsetest kohtadest palju aeglasem [17]. Töös [15] uuriti, kuidas materjali defektsuse aste mõjutab keemilise gaasisensoori käitumist ja selleks võrreldi defektivaba (mehaanilise lõhestamise teel saadud) grafeeni ning CVD grafeeni, mis oli defektne. Esimesel juhul materjalil praktiliselt puudus tundlikkus tolueni ja 1,2-diklorobenseeni gaaside

suhtes, CVD meetodil valmistatud grafeeni puhul aga registreeriti mitmekordne juhtivuse muutus. Oluline on märkida, et just lineaarsed defektid mängivad olulist rolli, sest need põhjustavad sensormaterjalide suuri kosteid, samal ajal kui defektivabal või punktdefektidega grafeenil on kused peaaegu nullilähedased [15].

Artikli [17] autorid valmistasid NO₂ suhtes tundliku grafeenisensori, mille efektiivsus oli aga väga madal, kuna lämmastikdioksiidi desorptsioon grafeeni pinnalt on väga aeglane. Lämmastikoksiidi (NO) detekteerimisel süsiniknanotorudega leiti, et pärast lämmastikoksiidi eemaldamist keskkonnast objektide takistus ei taastu algnivooni, kui sensori töötemperatuur on 200°C-st madalam [26], mis samuti viitab suurele desorptsioonienergiale. Käesolevas töös on uuritud valguse mõju grafeeni pinnal toimuvatele protsessidele toetudes andmetele, et UV-valguse kasutamine peaks pinnaprotsesse mõjutama, seehulgas ka desorptsiooni soodustama [27].

2.3 Valguse mõju sensorite gaasitundlikkusele

Valguse poolt edendatud gaasitundlikkust on jälgitud erinevatel pooljuhtmaterjalidel ja süsiniku nanotorudel, üksikud tööd on ilmunud ka grafeeni kohta. Valgustamisega saab puhastada näiteks süsiniku nanotorude [25] või grafeeni [5] pinda õhust pinnale sattunud hapniku ja veeauru molekulidest ning lenduvatest ühenditest. Katsed näitavad et grafeeni dopeeritust võib vähendada ultravioletvalguse abil [22].

Grafeenikilede valgustamine ultravioletkiirgusega põhjustab üldiselt aukude kontsentratsiooni vähenemist ja seda seostatakse hapniku desorptsiooniga materjali pinnalt, mistõttu toimub grafeeni p-dopeerituse vähenemine [18, 23]. Sama efekti saab saavutada ka grafeeni kuumutamisel vaakumis näiteks temperatuuril 240°C, kui kõrgel temperatuuril eemaldatakse grafeeni pinnalt adsorbaadid [24]. See mõjutab aga peamiselt neid adsorbaate, mille seoseenergia pinnaga on üsna madal (alla 0,3 eV), sest katsed on näidanud, et kuumutamine ei avalda olulist mõju suurema seoseenergiaga ammoniaagimolekulidele [24]. Seega, valgustamist võib kasutada ka alternatiivina kuumutamisele [11] – mõlemad võtted mõjutavad grafeeni pinnal toimuvaid sorptsiooniprotsesse [1, 7], aga valgustamine võib mõjuda oluliselt efektiivsemalt tugevalt adsorbeerunud molekulide korral.

Artiklis [23] uuriti nähtava valguse mõju grafeenil baseeruvatele väljatransistoritele. Transistorite karakteristikute muutusi seletati hapniku desorptsiooniga. Töös näidati, et pärast grafeeni töötlemist lämmastikhappega ei täheldatud enam suurt signaali muutust väljatransistoride valgustamisel [18]. Selgituseks toodi, et HNO₃-ga töötlemisel (või ka grafeeni katmisel polümeeriga) toimub pinna passiveerimine ning defektid, milledele hapnik võis varem

nakkuda, pole enam selle jaoks ligipääsetavad. Seega, hapnik ei moodusta enam grafeeniga sidemeid ja valgustamisel desorptsiooniga seotud laengkandjate ümberjaotamist ei toimu [18].

Töös [28] mõõdeti CVD meetodil kasvatatud laiapinnalise grafeeni optilisi spektreid kauginfrapunasest kuni ultraviolettpiirkonnani. Selgitati, et grafeeni UV-eksitonide neeldumispiki asub ~4.6 eV ehk 270 nm juures. Grafeeni transistoritel tehtud katsed [23] on demonstreerinud, et nende fotoelektriline koste väheneb valguse lainepikkuste vahemikus 400-700 nm, lähenedes nullile 700 nm juures. Seega on mõistlik kasutada fotoindutseeritud gaasitundlikkuse otsimisel ja uurimisel kiirgust lainepikkusega 250-400 nm, sest just selles piirkonnas on valgustamise mõju tõenäoliselt kõige suurem.

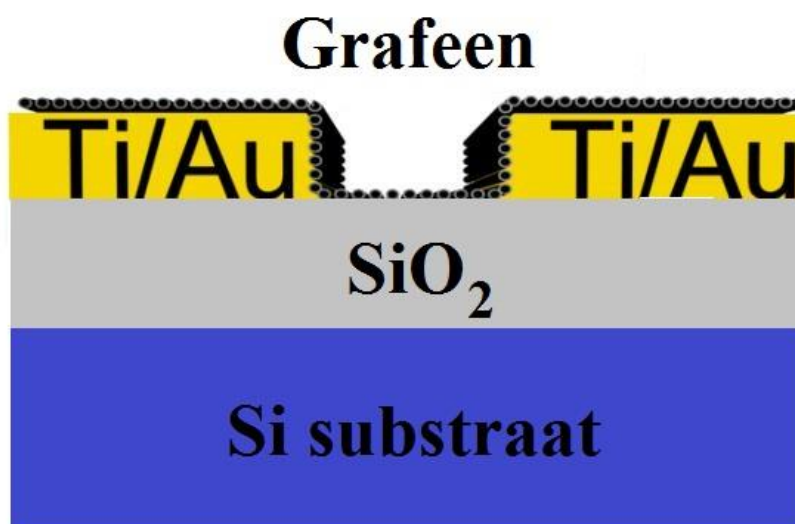
Katsetes süsiniknanotorudega näidati, et UV-valguse (lainepikkus 250-350 nm) kasutamine parandab materjali funktsionaalsust sensormaterjalina lämmastikoksiidi (NO) ja -dioksiidi (NO₂) detekteerimisel [26, 27]. Inertses argooni atmosfääris läbiviidud katsetes on demonstreeritud, kuidas on valguse kaasabil võimalik saavutada grafeeni detekteerimispiiri 1 ppt (üks triljondikosa) lämmastikoksiidide korral [5]. Tuleb rõhutada, et need katseid viidi läbi ülipuhtas atmosfääris ning tavaõhu tingimustes pole kaugeltki nii madalat detekteerimispiiri siiani saavutatud. Grafeeni korral tavaõhu tingimustes valguse poolt edendatud gaasitundlikkuse kohta süvauuringuid tehtud pole ning vastavate füüsikaliste mehhanismide kohta on publikatsioonides piiratud vaid mõne lausega fotodesorptsiooni või plasmonite mõju kohta [25].

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Grafeeni valmistamine ja karakteriseerimine

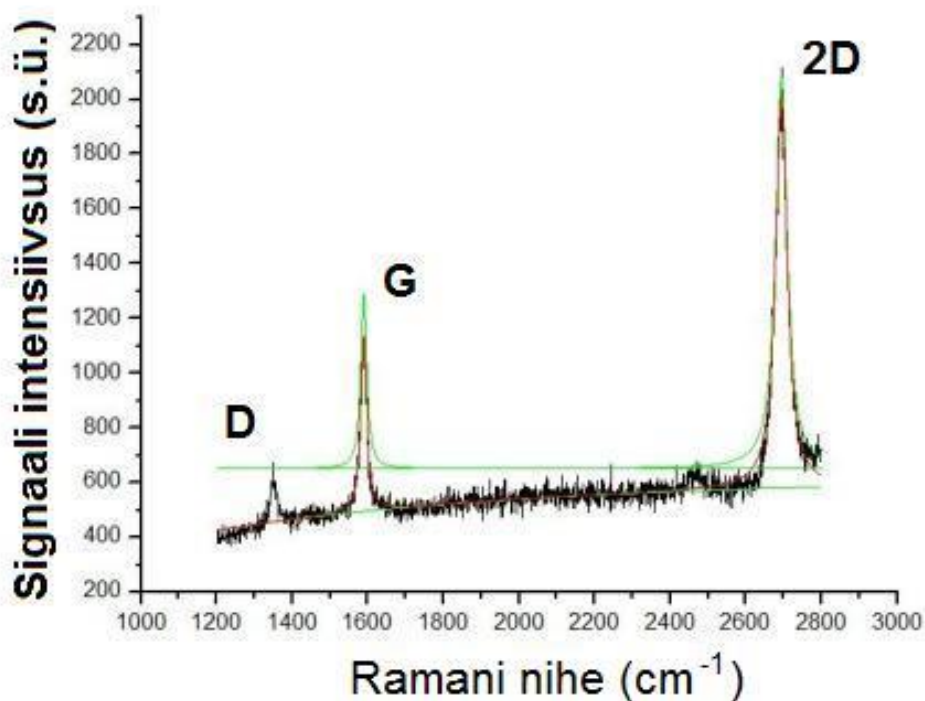
Töös kasutatud grafeeniobjektid olid valmistatud TÜFI kiletehnoloogia laboris doktorant Tauno Kahro poolt CVD meetodit kasutades. Kilede kasvatamine koosnes kahest etapist: (1) vaskaluste ettevalmistamine ja (2) CVD kasvatus. Esimeses etapis toimus aluste puhastamine orgaanikast. Peale seda asetati polükristalsed alused reaktorisse ja lõõmutati üle ühe tunni temperatuuril 900-1000 °C argoon- ja vesinikgaasi voos, et suurendada vase kristalliterade mõõtmed. Seejärel asendati vesinikgaas metaaniga (10% CH₄ argooni segus) ja toimus grafeeni kasvatus rõhul 20-50 mbar. Peale kasvatust jahutati reaktor toatemperatuurini kiirusega 10 °C/min vesiniku voos.

Grafeeni kasutamiseks sensorkilena tuli see ümber tõsta mittejuhtivale alusele. Selleks kasutati järgmisi kemikaale ja lahuseid: polümetüülmetakrülaad, klorobenseen, FeCl₃, deioniseeritud vesi, atsetoon ja diklorometaan. Aluseks oli antud sensorkilede valmistamisel Si/SiO₂-struktuur, millele olid eelnevalt elektrilisteks mõõtmisteks vajalikud kontaktid peale aurustatud. Kontaktid valmistati kullast (Au) ja titaanist (Ti), titaani kui nakkekihi paksus oli 10 nm; kullakihil 50 nm. Kontaktide pikkus on 3 mm ja kontaktidevaheline pilu laius on 100 µm. Objekti skemaatiline ehitus on toodud joonisel 3.



Joonis 3. Grafeenisensori põhimõtteline skeem.

Grafeenikihtide arvu (ja defektsuse) hindamiseks kasutati Raman-spektroskoopiat. Spektrid mõõdeti Renishaw inVia mikro-Raman seadmega, mille laseri lainepikkus oli 514 nm. Grafeenisensori kontaktide vahel mõõdetud tüüpiline Raman spekter on esitatud joonisel 4.

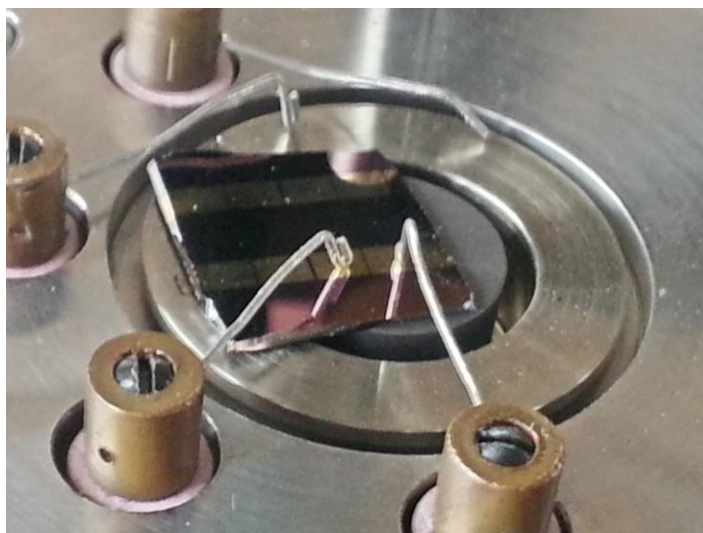


Joonis 4. Grafeenisensori kontaktide vahel mõõdetud tüüpiline Raman spekter.

Raman hajumise 2D-riba asukoht on spektris $\sim 2694 \text{ cm}^{-1}$ ja G-ribal $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$ ning need tulemused vastavad kirjanduse andmetele dopeeritud CVD grafeeni kohta [23]. Spektri 2D-riba on kitsas (riba poollaius 37 cm^{-1}), mis näitab, et tegemist on ühekihilise grafeeniga. Spektris on näha ka D-riba (1350 cm^{-1}), mis on põhjustatud defektidest.

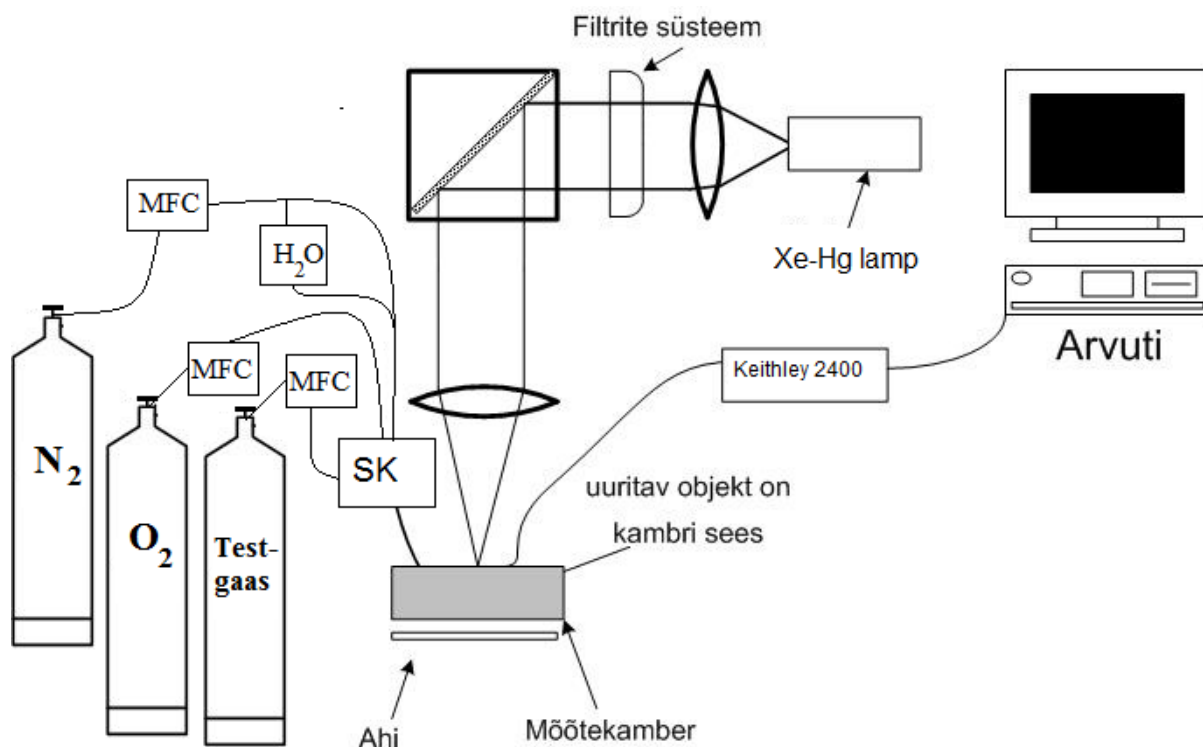
3.2 Katseseade ja mõõtmismetoodika

Joonisel 5 on toodud pilt grafeenisensorist, mis paikneb avatud mõõtekambris. Objekti kuldkontaktide vastu (läbi grafeenikihi) on surutud plaatina (Pt) traadid (roodiumi sisaldus 10%).



Joonis 5. Grafeenisensor avatud mõõtekambris.

Töös kasutatud katseseadme skeem on toodud joonisel 6. Mõõtekambris asuva grafeenikile uurimise käigus mõõdeti objekti läbiva voolu tugevust konstantse pinge korral. Selleks kasutatud mõõteseade Keithley 2400 oli ühendatud arvutiga, mille abil katseid juhiti ja andmeid koguti. Vastava arvutiprogrammi autoriteks on Aare Floren ja Andrei Kärkkänen.



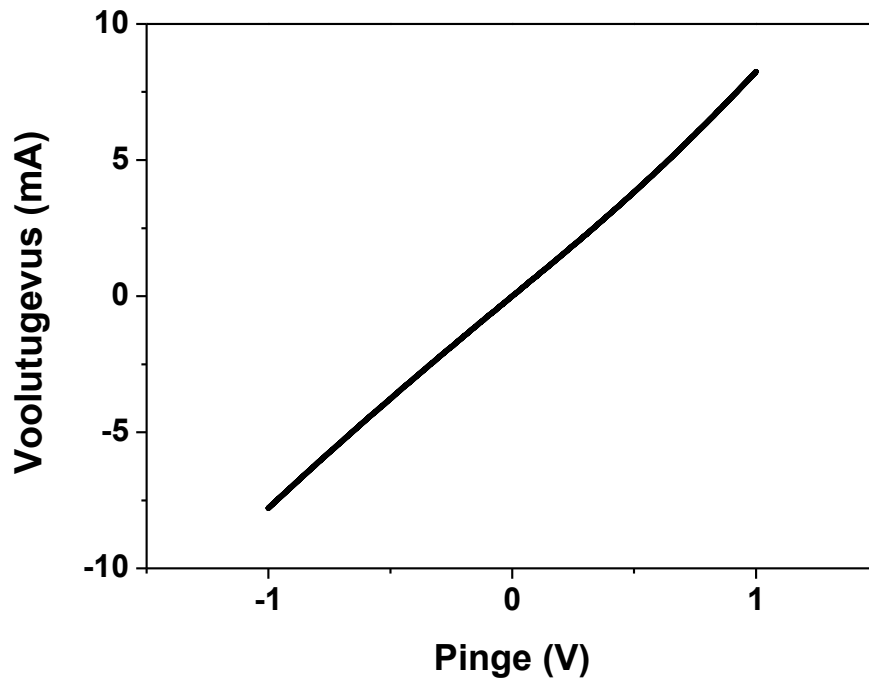
Joonis 6. Kasutatud katseskeem. Katse ajal asus objekt mõõtekambris, milles tekitati vajalik gaasikeskkond. Gaaside voolukiiruseid reguleeriti massivookontrolleritega (MFC) ja gaaside segamine toimus segamiskambris (SK).

Gaaside voolukiiruseid reguleeriti süsteemis gaasi massivookontrolleritega (mudel Brooks 5850): neli neist reguleerisid voolukiiruseid piirkonnas 3 kuni 300 ml/min, üks aga oli mõeldud katseteks, kus kasutati testgaasi madalatel kontsentratsioonidel (gaasivoo kiirused 0,1 kuni 3 ml/min). Arvuti poolt juhitavate kontrollerite abil oli võimalik luua kambris soovitud koostisega gaasikeskkond, kui valida sobivad gaasivoolukiirused – balloonidest tulevate gaaside segamine toimus segamiskambris enne nende mõõtekambrisse jõudmist. Katsetes voolas gaasisegu läbi mõõtekambri pidevalt, voolukiirusega 200 ml/min. Töös kasutati järgmisi 5N puhtusega gaase: hapnik (O_2), lämmastik (N_2), lämmastikdioksiid (NO_2) ja ammoniaak (NH_3). Lämmastikgaasi oli võimalik suunata läbi kahe erineva toru. Üks nendest oli ühendatud veega täidetud anumaga ja selle abil sai tekitada mõõtekambris niisket keskkonda.

Enne katsete läbiviimist toimus tavaliselt mõõtekambri läbipuhumine sünteetilise õhuga (hapniku ja lämmastiku segu suhtega 21:79), mis on põhikomponentide poolest sarnane Maa atmosfääri õhuga. Gaasitundlikkuse uurimiseks asetati grafeenisensori mõõtekambrisse, milles tekitati sünteetilise õhu keskkond ja kuhu hiljem suunati balloonidest sobivatel kontsentratsioonidel testgaase. Testgaaside kontsentratsioonide valikus lähtuti nendele seatud piirnormidest: gaaside sisaldus keskkonnas, töötetevõtte ruumides või autosalongis peab vastama ettenähtud normidele ja niisuguste normide ülemine piir võib asuda miljondikosade juures (ppm või $\mu g/m^3$). Näiteks ammoniaagi korral on töökeskkonna 8-tunnise kokkupuuteaja piirnorm 20 ppm ja lühiajalise kokkupuute piirnorm 50 ppm; lämmastikdioksiidi korral vastavalt 2 ppm ja 5 ppm, süsinikmonooksiidi korral – 35 ppm ja 100 ppm [29].

Fotoindutseeritud gaasitundlikkuse uurimisel kasutati objekti valgustamiseks pidevas režiimis ksenoon-elavhõbedalampi Hamamatsu L2423. Interferentsfiltrite (Andover Corporation) abil valiti sobiv lainepikkus: käesolevas töös kasutati ultravioletvalgust lainepikkusega 300 või 365 nm. Interferentsfiltrite pilulaius oli 20 nm. Meie katsetes oli valguse intensiivsus objekti pinnal $\sim 3 \text{ mW/cm}^2$.

Joonisel 7 on esitatud objekti volt-amper-karakteristik, kus pinget on muudetud piirkonnas 1 V kuni -1 V. Enamus edasiseid katseid viidi läbi kasutades 0,1 V pinget sensorobjekti elektrodide vahel.



Joonis 7. Volt-amper - karakteristiku mõõtmine.

Enamus katsetest antud töö raames oli tehtud toatemperatuuril, aga mõõtekambris oleva ahju abil oli võimalik ka objekti kuumutada kuni temperatuurini 400°C.

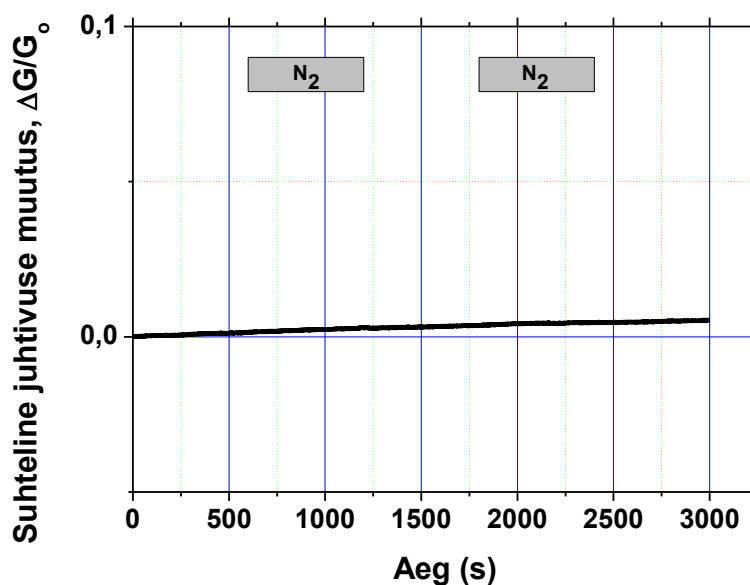
4. Tulemused

4.1 Grafeenil põhineva sensori fotoindutseeritud hapnikutundlikkus

Esimeste katsetega sai toatemperatuuril uuritud, kuidas grafeenisensor reageerib hapniku äravõtmisele keskkonnast, kui sünteetiline õhk asendati süsteemis puhta lämmastikuga (joonis 8). Ordinaatteljel asuv suhteline juhtivuse muutus ($\Delta G/G_0$), mida ka edaspidi andmete esitamiseks kasutame, on arvatud järgnevalt:

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (1)$$

kus G_0 on objekti juhtivus enne testgaaside sisselaskmist mõõtekambrisse (algne juhtivus) ja G on grafeeni juhtivus hilisemadel ajahetkedel. Suhteline juhtivuse muutus aitab demonstreerida ja võrrelda, kui palju on muutunud grafeenil põhineva sensori signaal, kui katsed on läbiviidud erinevatel tingimustel.

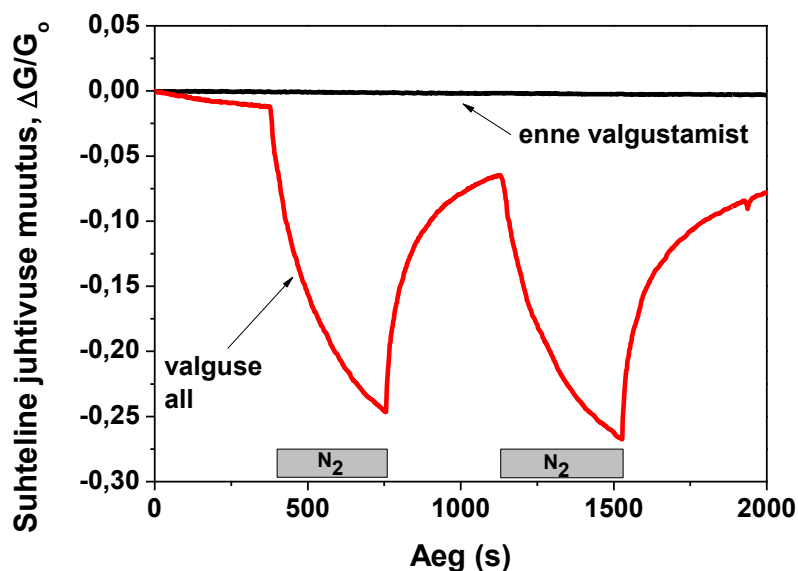


Joonis 8. Grafeeni suhteline juhtivuse muutus ajas, kui sünteetiline õhk katsekambris asendati lämmastikuga ajavahemikes, mis on märgitud hallide kastidega (N_2). Katse oli tehtud toatemperatuuril ($24^\circ C$) enne objekti valgustamist ultraviolettkiirgusega.

Joonisel 8 toodud katsetulemus näitab, et algusel puudus objektile gaasitundlikkus täielikult, kuna gaasikoostise muutumine ei põhjustanud juhtivuse muutust. Katse algusel oli tekitatud mõõtekambris tavaõhuga sarnane keskkond ja hiljem võeti hapnik gaasisegust välja (hallid ristkülikud graafikul tähistavad ajaraame, mille jooksul läbi süsteemi voolas puhas lämmastik;

sama tähistust kasutatakse ka edasiste tulemuste esitamisel, süsteemis olev gaas märgitatakse ristküliku sisse). Ainus muutus joonisel 8 on signaali aeglane triiv, mille suurus on $< 1\%/h$.

Järgnevalt teostati sarnane katse, kuid objekti kiiritati katse tegemise ajal UV-valgusega. Tulemus on toodud joonisel 9 (punase joonega). On näha, et ajavahemikes, kui sünteetiline õhk mõõtesüsteemis asendati puhta lämmastikuga (hallid ristkülikud), vähenes seekord grafeeni juhtivus märgatavalt (suhteline juhtivuse muutus kuni 25%).



Joonis 9. Grafeeni suhteline juhtivuse muutus ajas, kui gaasiline keskkond varieerus: mõõtekambris juhiti vaheldumisi sünteetiline õhk ja puhas lämmastik. Katsed on tehtud grafeenisensoriga 1) enne valgustamist ja 2) pidevalt valgustatud objektiga ($\lambda = 300 \text{ nm}$).

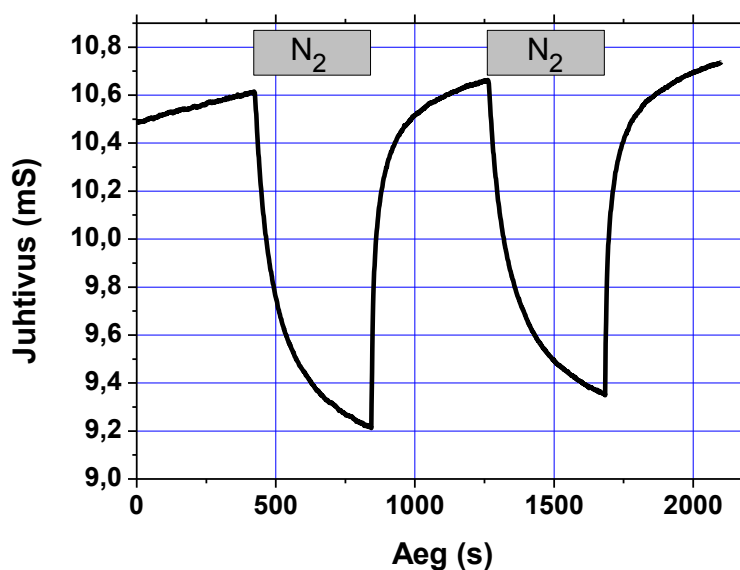
Jooniselt on ka näha, et sünteetilises õhus juhtivus jälle suurenes ning leitud efekt on reprodutseeritav.

Kuna mõõdetud Raman spektrite ja kirjanduse andmete põhjal on meil tegemist p-tüüpi grafeeniga, siis tähendab juhtivuse vähenemine aukude arvu vähenemist materjalis. Et p-dopeeritust tekitab adsorbeerunud hapnik ja veeaur, siis saab juhtivuse langust puhtas lämmastikus seletada nende desorptsiooniga grafeeni pinnalt. Joonisel 9 on võrdluseks toodud ka katsetulemus, mis on saadud enne objekti kiiritamist UV-valgusega (must joon). Nagu eelpool kirjeldatud, puuduvad sel juhul igasugused muutused juhtivuses. Kahe katse tulemuste erinevust saab seletada järgnevalt:

- 1) Enne valgusega kiiritamist puuduvad grafeeni pinnal vabad adsorptsioonitsentrid, kuhu molekulid saaksid kinnistuda. Valgus aga tekitab (vabastab) need tsentrid.
- 2) Valgus kiirendab oluliselt hapniku desorptsiooni nendelt tsentritelt.

Puhtas lämmastiku keskkonnas domineerivad desorptsiooniprotsessid, sest uusi hapnikumolekule juurde ei tule. Valgusega kiiritamisel saavad pinnaga seotud molekulid desorptsiooniks piisavalt energiat. Kui aga süsteemis taastatakse sünteetilise õhu keskkond, siis hapniku molekulid hakkavad uuesti grafeeni pinnaga liituma, mille tagajärjel sensori juhtivus kasvab ja tekib uus tasakaaluolukord.

Sarnane tulemus saavutati ka grafeenisensori kuumutamisel - joonisel 10 toodud gaasikosted on saadud temperatuuril 150°C.



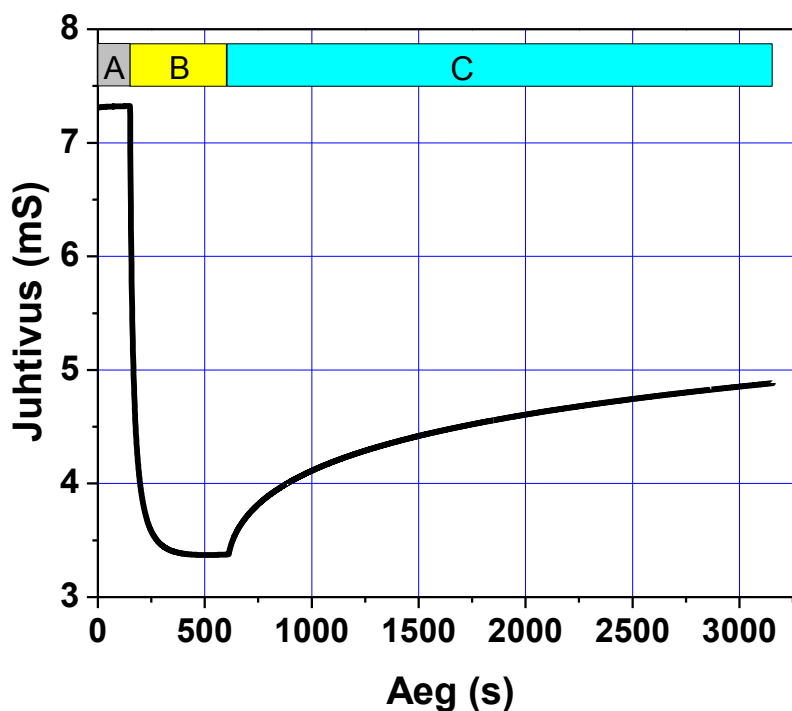
Joonis 10. Grafeeni juhtivuse muutus ajas temperatuuril 150°C. Mõõtekambris varieerus gaasiline keskkond: vaheldumisi oli kambris sünteetiline õhk ja puhas lämmastik. Katse on tehtud ilma valgustamiseta.

Hapniku äravõtmine keskkonnast põhjustas grafeenisensori juhtivuse vähenemist, sünteetilises õhus aga taastus signaal kiiresti algnivoole, nagu ka varemtoodud katse korral UV-valgusega (joonis 9). Seega on objekti gaasitundlikkust võimalik tõsta ka kuumutamisega. Selle saavutamiseks tuleb aga terve katse jooksul hoida objekti kõrgel temperatuuril. Temperatuuri langetamisel toatemperatuurini muutus grafeenisensori tundlikkus hapniku suhtes jälle praktiliselt olematuks. Sarnane käitumise esines ka UV-valguse poolt indutseeritud gaasitundlikkusel. Pärast valguse väljalülitamist hapnikutundlikkus vähenes ning kadus mõne päevaga täielikult.

4.2 Valguse mõju gaasisensori juhtivusele

Eelmises punktis kirjeldatud nähtuse mõistmiseks uuriti ka valguse mõju juhtivusele ilma gaasikeskkonda muutmata. Joonisel 11 on esitatud grafeenisensori elektrijuhtivuse käitumine toatemperatuuril sünteetilises õhus enne valgustamist (tsoon A), valguse all (B) ja pärast

valgustamist (C). Teisisõnu, objekt oli valguse mõju all ainult ajavahemikus B. Valgustamiseks kasutati ksenoon-elavhõbedalambi valgust lainepikkusega 300 nm ja võimsusega $\sim 3 \text{ mW/cm}^2$.



Joonis 11. Valguse mõju grafeenisensori juhtivusele ($\lambda = 300 \text{ nm}$, $T = 23^\circ\text{C}$). Tsoon A – enne valgustamist, tsoon B – valguse all ja C – pärast valgustamist.

Kogu katse kestel oli objekt sünteetilise õhu keskkonnas. Joonisel 11 on näha, et valguse mõju all hakkas sensori juhtivus kiiresti vähenema ja langes üle 50% algväärtusest. Kui valgustamine lõpetati, hakkas juhtivus aeglaselt kasvama, aga taastumine esialgse juhtivuse väärtuseni oli väga pika ajakonstandiga. Objekti esialgne juhtivus taastus tavaõhu keskkonnas mõne päevaga, mis näitab, et ultraviolettkiirgus ei põhjustanud olulisi pöördumatuid muutusi grafeenikiledes.

Juhtivuse vähenemine valguse mõjul on tõenäoliselt põhjustatud hapniku ja vee desorptsioonist [23], kuigi välistada ei saa ka teiste oksüdeerivate lenduvate ühendite desorptsiooni grafeeni pinnalt [5].

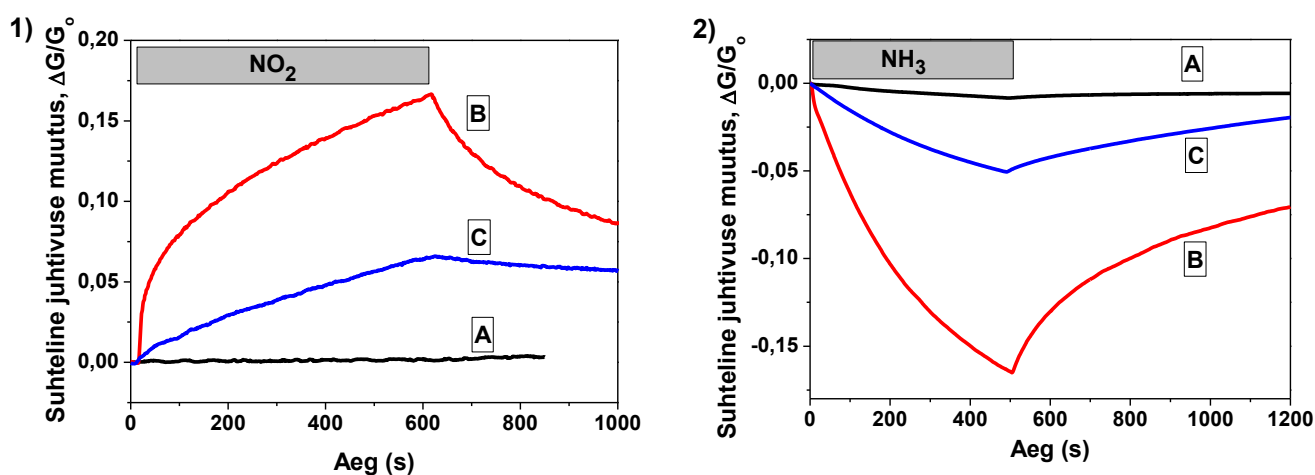
Sarnast juhtivuse muutust valguse mõjul on registreeritud artiklites [18, 30]. Töös [18] kasutati ligikaudu 1000 korda suuremat intensiivsust (4 W/cm^2) võrreldes meie poolt kasutatuga ning koos objekti viimisega õhust vaakumisse saavutati $\sim 50\%$ elektrijuhtivuse muutus objekti valgustamisel, mis on väga sarnane joonisel 11 esitatud tulemusega. Töös [30] toimus grafeeni

valgustamine kasutades madalama intensiivsusega 365 nm valgust ($\sim 5 \text{ mW/cm}^2$) ja mõõdetud signaali muutus oli 10 minuti jooksul umbes 10%.

Seega on meie töös ja nimetatud artiklites jälgitud fotoefekt (juhtivuse vähenemine valguse toimel) kvalitatiivselt sarnane, kuid muutuste suurused on erinevad, mis on tõenäoliselt tingitud objektide erinevast defektsusastmest.

4.3 Fotoindutseeritud tundlikkus NO_2 ja NH_3 gaaside korral

Järgnevalt uuriti grafeeni tundlikkust kahe mürgise gaasi – lämmastikdioksiidi (NO_2) ja ammoniaagi (NH_3) suhtes ning selgitati, kuidas valgustamine sensori tundlikkust mõjutab. Saadud tulemused on toodud joonisel 12.



Joonis 12. Fotoindutseeritud gaasitundlikkus 1) NO_2 (4 ppm) ja 2) NH_3 (30 ppm) gaaside korral. Katsed on tehtud sünteetilisest õhus toatemperatuuril: A) enne valgustamist, B) pideva valguse mõju all (lainepikkused 300 nm NO_2 ja 365 nm NH_3 korral) ja C) ½ h pärast objekti valgustamist.

Katsete alfaasis hoiti objekti alati puhtas sünteetilisest õhus. Seejärel (ajamomendil $t=0$ s) lasti mõõtekambrisse testgaas (sünteetiline õhk, mis sisaldas (1) 4 ppm NO_2 ; (2) – 30 ppm NH_3). Katsekõverad A (mustad jooned) vastavad olukorrale, kus objekti ei valgustatud ja on selgelt näha, et uuritava gaasi juurdetulekuga põhjustatud elektrijuhtivuse muutused on tühised. Punased jooned (katsekõverad B) demonstreerivad tulemust, kus objekt oli pidevalt valguse all. Sel juhul muutus sensori signaal testgaasi juuresolekul oluliselt, mõlema gaasi korral ületas suhteline juhtivuse muutus 15%. NO_2 korral toimub juhtivuse kasv, NH_3 põhjustab aga juhtivuse kahanemist. Lämmastikdioksiidi puhul on juhtivuse kasv seotud sellega, et NO_2 on oksüdeeriv gaas ja käitub elektronaktseptorina [31, mis põhjustab p-tüüpi grafeenis laengukandjate (aukude)

kontsentratsiooni juurdekasvu [5, 11]. Ammoniak, vastupidi, on elektrondonor [11] ja vähendab materjalis aukude kontsentratsiooni [5].

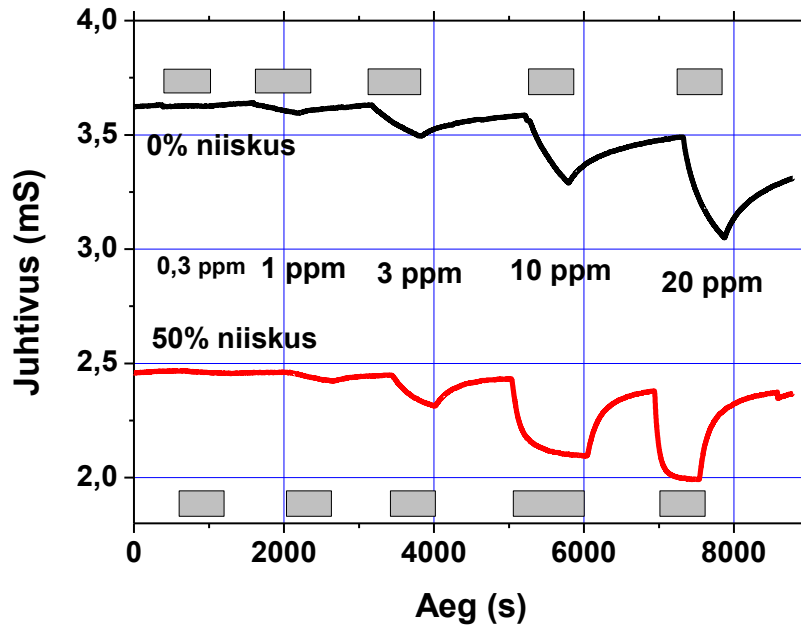
Lõpuks, uuriti ka gaasikosteid pärast valguse väljalülitamist (staadium C joonisel 11). Sinised jooned (C) joonisel 12 vastavad olukorrale, kui testgaas lasti mõõtekambrisse umbes pool tundi pärast valgustamise lõppu. On näha, et mingil määral toimub veel gaasi detekteerimine, aga on märgatav ka oluliselt aeglasem taastumine pärast testgaasi kõrvaldamist. Seega gaasimolekulide desorptsioon grafeeni pinnalt ei toimu enam niivõrd intensiivselt, sest molekulid ei saa desorptsiooniks vajaliku energiat. Sarnaselt p. 4.1 kirjeldatud hapnikutundlikkusele, ei ole ka leitud fotoindutseeritud gaasitundlikkus NO_2 ja NH_3 korral püsiv ning pärast valguse väljalülitamist aja jooksul kaob. Nähtus oli samas pöörduva iseloomuga ja korratav – kui gaasitundlikkus kadus pärast mõningaid päevi seismist toatingimustes, oli võimalik see jälle valguse abil indutseerida.

4.4 Fotoindutseeritud kostete sõltuvus gaaside kontsentratsioonist ja suhtelisest niiskusest

Fotoindutseeritud gaasitundlikkuse sügavamaks mõistmiseks, samuti uuritavate objektide gaasitundlikkuse kalibreerimiseks ja detekteerimispiiri määramiseks on oluline uurida sõltuvusi testgaaside kontsentratsioonist. Samuti on reaalses tingimustes kasutatavate sensorite väljatöötamiseks oluline teada ja mõista gaasikostete sõltuvusi õhu suhtelisest niiskusest.

4.4.1 NH_3 gaasi mõju

Joonisel 13 on esitatud sensori juhtivuse sõltuvus NH_3 gaasi kontsentratsioonist. Katse sai tehtud toatemperatuuril ja uuritav objekt oli kogu katse aja jooksul valgustatud 365 nm kiirgusega. Eksperimentide käigus varieeriti NH_3 kontsentratsiooni sünteetilises õhus vahemikus 0,3 kuni 20 ppm. Katset tehti kahes erinevas kandegaasi keskkonnas – kuivas (must joon) ja niiskes (punane joon, suhteline niiskus 50%) sünteetilises õhus.



Joonis 13. Fotoindutseeritud kostete sõltuvus ammoniaagi kontsentratsioonist ja niiskusest ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $T = 23^\circ\text{C}$). Hallide riskülikutega on näidatud ajavahemikud, millal süsteemis oli testgaas, toodud on ka vastavad NH_3 kontsentratsioonid.

Joonisel 13 esitatud kõveratelt on näha, et kuivas õhus on grafeenisensori reaktsioon ammoniaagile suhteliselt aeglane. Tulemustest on ka näha, et niiskusel on positiivne mõju, sest veeauru juuresolekul muutuvad kosted kiiremaks. Erinevust saab selgitada asjaoluga, et 50%-lise suhtelise niiskuse korral tekib grafeeni pinnale veekiht ja gaasimolekulite sorptsioon grafeenil toimub sisuliselt veekeskkonnas.

Saadud andmetele tehti matemaatilised lähendused üheeksponentse funktsiooniga. Juhtivuse ajaliskäiku kirjeldati järgmiste funktsioonidega:

$$G(t) = G_1 - \Delta G_x (1 - e^{-t/\tau_A}) \quad (2)$$

testgaasi sisselaskmisel mõõtekambrisse ja

$$G(t) = G_1 + \Delta G_x (1 - e^{-t/\tau_D}) \quad (3)$$

puhta sünteetilise õhu sisselaskmisel mõõtekambrisse (testgaasi desorptsiooni korral).

Valemities (2) ja (3) on G_1 objekti algset juhtivust kirjeldav parameeter, ΔG_x on juhtivuse muutus protsessi käigus, t on aeg ning τ_A ja τ_D on vastavate protsesside ajakonstandid. 10 ppm ammoniaagiga tehtud katse lähendamisel saadud ajakonstandid on toodud tabelis I.

Tabel I. Valguse mõju all 10 ppm ammoniaagiga tehtud katse tulemustest leitud ajakonstandid.

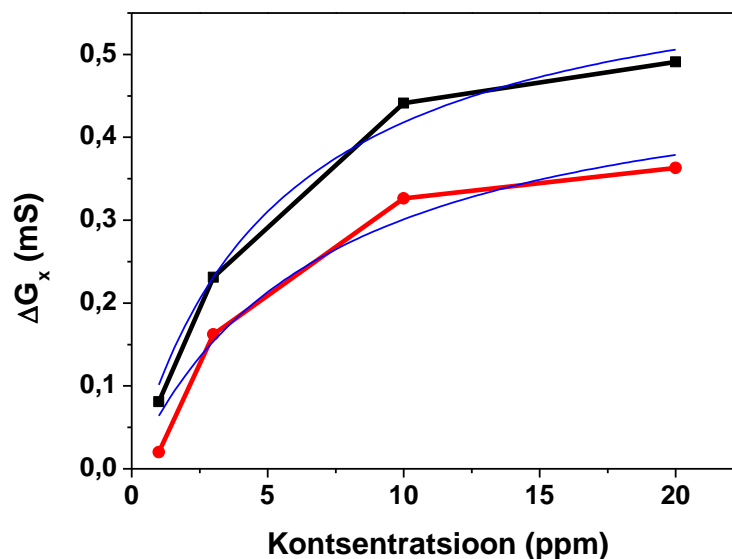
| | Niiskus (%) | Ajakonstant (s) |
|--------------------------------------|-------------|-----------------|
| Testgaasi sisselaskmine (τ_A) | 0 | 545 |
| (Adsorptsioon+Desorptsioon) | 50 | 138 |
| Puhta õhu sisselaskmine (τ_D) | 0 | 578 |
| (Desorptsioon) | 50 | 200 |

Tabelis toodud andmed lubavad anda ka kvantitatiivse hinnangu protsesside kiirenemisele niiskes keskkonnas – on näha, et nii testgaasi sisselaskmisel kui selle voo peatamisel on kostete iseloomulikud ajad 50% niiskuse korral 3-4 korda kiiremad. Tabelis toodud andmed lubavad ka väita, et adsorptsiooniprotsessid (mis esinevad põhiliselt testgaasi sisselaskmisel) kiirenevad niiskuse (veekihi) olemasolul isegi suhteliselt rohkem.

Joonis 14 näitab lähendamisel saadud parameetri ΔG_x sõltuvust NH_3 kontsentratsioonist. Leiti, et nimetatud sõltuvusi saab suhteliselt hästi lähendada Langmuiri isotermiga [32]:

$$\Delta G_x = \frac{a \cdot C}{b + C} \quad (4)$$

kus C on testgaasi kontsentratsioon, a ja b on konstandid.

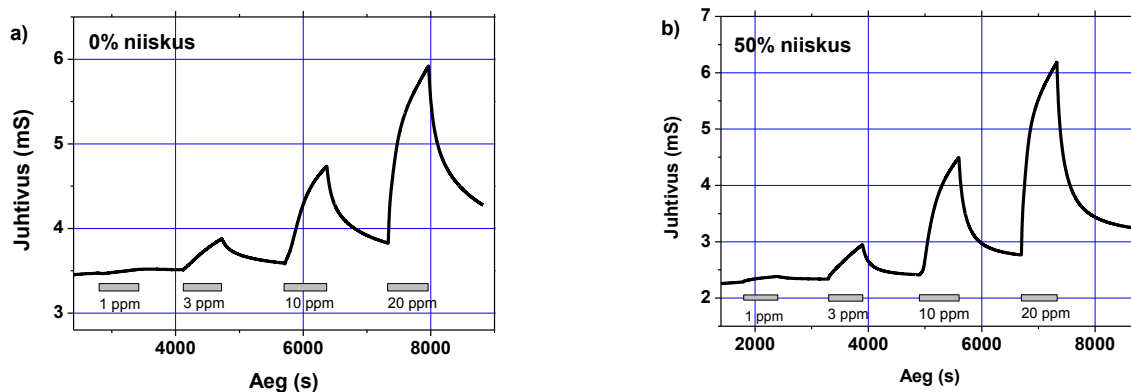


Joonis 14. Lähendamistel saadud parameetri ΔG_x sõltuvus NH_3 kontsentratsioonist. Punased punktid vastavad katsele niiskes keskkonnas, mustad punktid – kuivas. Peened sinised jooned on lähendused Langmuiri isotermiga (4).

Kokkuvõttes võib öeda, et tulemused on kooskõlas Langmuiri mudeliga, mida sageli kasutatakse molekulide sorptsiooniprotsesside kirjeldamiseks [32]. Võib lisada, et selle mudeli kohaselt peab üldjuhul olema täidetud tingimus $\tau_D > \tau_A$. Nagu tabelist I järeldub on see tingimus tõesti täidetud nii kuiva kandegaasi korral kui suhtelisel niiskusel 50%.

4.4.2 NO_2 gaasi mõju

Sarnane katse tehti toatemperatuuril ka lämmastikdioksiidiga (joonis 15). Ka selles katses olid objektid pidevalt ultravioletvalguse all ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Nagu jooniste 14 ja 15 võrdlusest ilmneb, oli niiskuse mõju signaalile antud juhul oluliselt väiksem. Siiski, kui võrrelda juhtivuse taastumist pärast testgaasi voo peatamist, siis oli protsessid niiskes keskkonnas veidi kiiremad, kui kuivas keskkonnas.

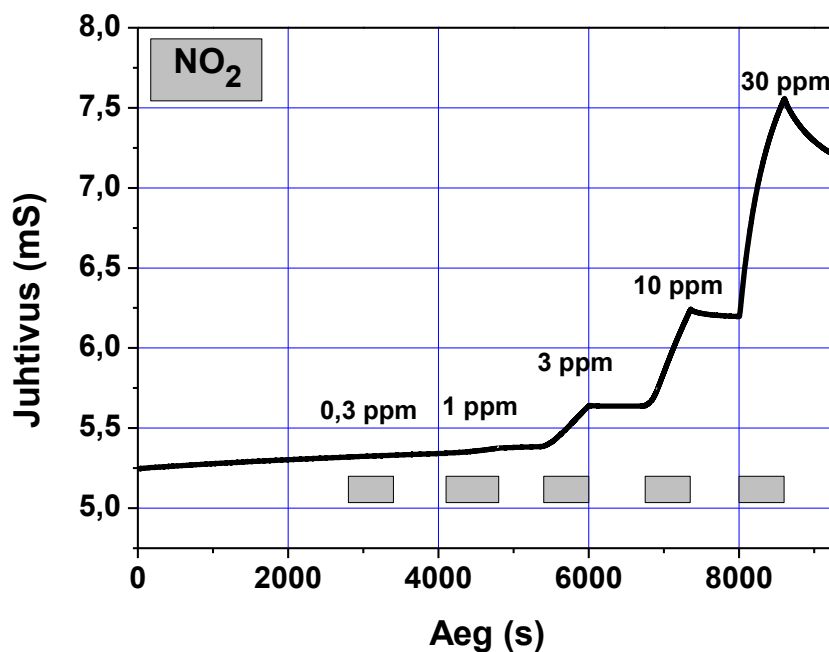


Joonis 15. Fotoindutseeritud ($\lambda = 365 \text{ nm}$) gaasikostete sõltuvus NO_2 kontsentratsioonist: a) kuivas ja b) niiskes (suhteline niiskus 50%) sünteetilisest õhus. Kasutati järgmisi NO_2 kontsentratsioone: 1, 3, 10 ja 20 ppm.

Joonisel 15 toodud kõveraid lähendati samuti funktsioonidega (2) ja (3). Huvitaval kombel ei vasta aga NO_2 gaasi korral saadud parameetrid hästi Langmuiri mudelile. Nimelt on väiksematel kontsentratsioonidel leitud ajakonstantide suhe anomaalne, parameetrite τ_A väärtused on suuremad, kui parameetritel τ_D . Näiteks joonisel 15b kujutatud katsel on 10 ppm testgaasi impulssi korral $\tau_D = 165 \text{ s}$, pöördprotsessi jaoks on aga $\tau_A = 284 \text{ s}$. Kontsentratsiooni 3 ppm on ajakonstantide erinevus veelgi drastilisem: $\tau_D = 159 \text{ s}$, $\tau_A = 1550 \text{ s}$. Selline efekt peab olema seotud antud katse juures leitud huvitava nähtusega: kui võrrelda gaasikosteid kontsentratsioonidel 1 ppm ning 3 ppm ja rohkem, siis ilmneb gaasikoste järsk suurenemine (kontsentratsioonil 1 ppm ja alla selle gaasitundlikkus praktiliselt puudus). Sellise gaasitundlikkuse läve olemasolu kirjeldus kirjanduses puudub ja seda tuleks edaspidi uurida, sest see võib olla oluliseks takistuseks tundliku sensori ehitamisel.

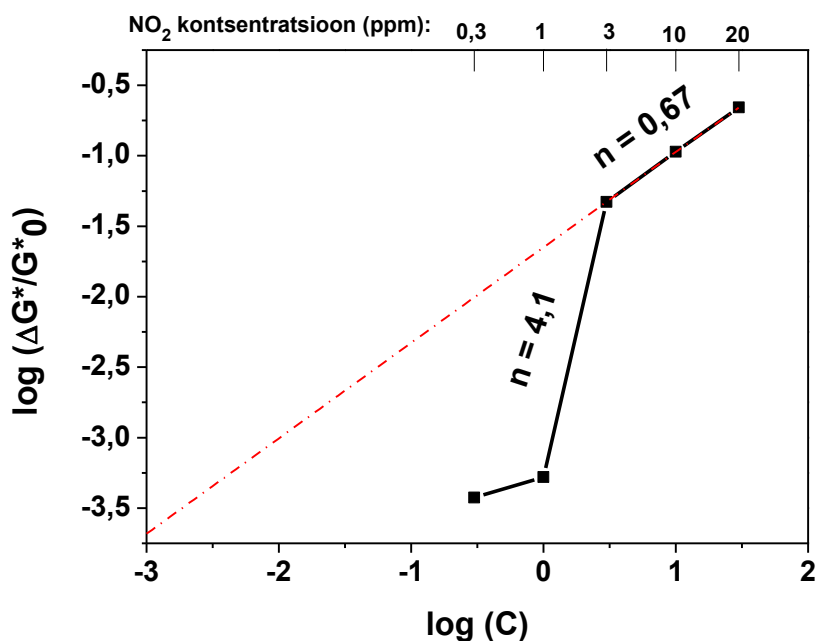
4.5 Gaasitundlikkuse lävi

Gaasitundlikkuse läveefekti uuriti nii valguse mõju all, kui pärast seda. Efekti olemasolu ei sõltunud sellest, kas sensor oli valguse all või mitte ja esines kõigil objektidel. Joonisel 16 on toodud gaasitundlikkuse läve olemasolu demonstreeriv katse, mis oli tehtud toatemperatuuril pärast objekti valgustamist. Eksperimentide käigus varieeriti sünteetilisest õhus NO_2 kontsentratsiooni vahemikus 0,3 kuni 30 ppm. Ühe kontsentratsiooni korral oli testgaas mõõtekambris 600 s jooksul ning seejärel oli ligikaudu sama aja jooksul mõõtekambris puhas sünteetiline õhk.



Joonis 16. Gaasitundlikkuse lävi esinemine toatemperatuuril sünteetilises õhus NO_2 -ga katsetel (mürgilise gaasi kontsentratsioonid on 0,3, 1, 3, 10 ja 30 ppm).

Jooniselt 16 on näha, et lämmastikdioksiidi kontsentratsioonidel 0,3 ppm ja 1 ppm oli grafeenisensori koste testgaasile tühine. 1 ppm-ist suurematel kontsentratsioonidel toimus aga oluline juhtivus kasv mõõteaja (600 s) jooksul. Tulemuste näitlikumaks esitamiseks on joonisel 17 toodud 600 s jooksul toimunud juhtivuse suhtelised muutused $(\Delta G/G_0)^*$ funktsioonina NO_2 kontsentratsioonist.



Joonis 17. Suhtelise koste sõltuvus NO₂ kontsentratsioonist. Punktiirjoonega on näidud suurematel kontsentratsioonidel mõõdetud tulemuste ekstrapolatsioon kontsentratsioonini 1 ppb.

Gaasisensorite kostete sõltuvus gaasi kontsentratsioonist on sageli hästi kirjeldatav astmefunktsiooniga, kus juhtivus G sõltub gaasi kontsentratsioonist C astmes n vastavalt alltoodud valemile [32]:

$$G = \alpha \cdot C^n \quad (0 < n < 1) \quad (5)$$

Võttes eelmisest võrdsusest logaritmi, saame:

$$\log(G) = \log(\alpha) + n \cdot \log(C) \quad (6)$$

Seega kujutab astmesõltuvus log-log teljestikus endast sirget joont, mille tõus on n . Nagu ilmneb jooniselt 17, on katsetulemused kontsentratsioonide vahemikus 3-20 ppm ühel joonel ja kirjeldatavad astmesõltuvusega (5), kus $n=0,67$. Väikemal kontsentratsioonil toimub aga väga järsk koste vähenemine ehk gaasitundlikkusel esineb teatud lävi, mis seab olulise piirangu antud sensorite detekteerimispiirile NO₂ jaoks. Selle asjaolu demonstreerimiseks on joonisel kujutatud ka astmenäitajaga $n=0,67$ sõltuvuse ekstrapolatsioonikõver, mis annab potentsiaalseks detekteerimispiiriks kontsentratsiooni 1ppb (või vähem). Selle piiri realiseerimiseks on vajalikud edasised uuringud lävenähtuse tagapõhja ja mehhanismide selgitamiseks. Saadud tulemus näitab ka, et katsetulemuste ekstrapoleerimisel madalamatele kontsentratsioonidele (mõõtemüradele vastava) detekteerimispiiri hindamiseks peab olema ettevaatlik.

5. Kokkuvõte

Antud töös uuriti Si/SiO₂ alustele kantud keemilisel aurufaasist sadestamise (CVD) meetodil sünteesitud grafeeni elektrijuhtivust ja selle gaasitundlikkust ultraviolettkiirguse mõju all. Enamus katsed viidi läbi toatingimustel (toatemperatuuril kuiva ja niiske sünteetilise õhu keskkonnas) ja mõõdeti grafeenisensori elektrijuhtivuse kosteid hapnikule, lämmastikdioksiidile ja ammoniaagile. Tulemusena leiti, et kuigi antud töös uuritud grafeenisensorid toatingimustel „ei tunne“ loetletud gaase, on tundlikkust võimalik aktiveerida suhteliselt nõrga ultravioletvalgusega ($\lambda = 300 \text{ nm}$ või $\lambda = 365 \text{ nm}$, intensiivsus $I=3 \text{ mW/cm}^2$). Hoides objekte katsete jooksul pidevalt UV-valguse all, õnnestus saada grafeenil baseeruva gaasisensori kosteid üle 15% nii ammoniaagile (30 ppm), kui ka lämmastikdioksiidile (4 ppm). Mürgiste gaaside kontsentratsioonide valimisel lähtuti nendele seatud piirnormidest.

Katsetes hapnikuga oli vastav juhtivuse muutus üle 20% (õhu vaheldumisel puhta lämmastikuga). Grafeenisensori kuumutamiseks 150°C-ni saavutati sarnane juhtivuse muutus, aga tundlikkuse tagamiseks tuli objekti hoida pidevalt kõrgel temperatuuril.

Töö käigus leiti ka intrigeeriv efekt, et tavaõhus uuritud grafeeniobjektide tundlikkusel lämmastikdioksiidi suhtes esines teatud lüüsi kontsentratsioon. Gaasitundlikkus kasvas pärast selle kontsentratsiooni ületamist järsult (protsessi kirjeldav astmenäitaja on muutunud NO₂-ga katses läve ületamisel 4,1 väärtusest kuni 0,67). Leitud efekti füüsikalise-keemilise loomuse kohta on äärmiselt oluline mõista detekteerimispiiri alandamise seisukohalt, kuna näiteks paljud lenduvad ained vajavad registreerimist kontsentratsioonidel alla 1 ppm. Esinev lävi võib aga olla takistuseks nende detekteerimisel.

Katsed viidi läbi nii kuivas, kui ka niiskes õhus, sest viimane on tavatingimustele lähedasem. Ammoniaagi korral niiskes keskkonnas kuded kiirenesid võrreldes kuivas tehtud katsete kudedega märgatavalt, lämmastikdioksiidi korral niiskus nii suurt mõju ei omanud.

6. Summary

Light-enhanced gas sensitivity of graphene

Artjom Berholts

In the present work, the electrical conductivity of CVD-grown graphene sheets (on Si/SiO₂ substrates) and its gas sensitivity were investigated under ambient conditions and under influence of the ultraviolet light (UV-light) with wavelength 300 nm or 365 nm. Understanding the photoeffects in graphene would help to improve conductometric sensor's functionality and enhance qualities like sensitivity, selectivity and response rate.

Graphene is one atom thick carbon material, which is considered as the main building block for the next generation electronic and sensor applications. Nowadays there is a lack of graphene sensitivity examinations made under ambient conditions (room temperature, water vapor presence in air). Majority of researching work were conducted in the ultrapure inert atmospheres. According to literature, graphene's sensitivity to target gases (NO₂, NH₃) under ambient conditions is quite modest and the ways for its improvement should be investigated.

The graphene samples, studied in this work were originally insensitive towards target gases like oxygen, ammonia and nitrogen dioxide at room temperature, but showed response when under continuous illumination by UV-light. Measured Raman spectra of the samples were characteristic for single-layer p-doped graphene with all the Raman-lines presented (2D, G and D). It is known that graphene is p-doped by oxygen and water vapor in room air. Illumination of material leads to desorption of O₂ and H₂O molecules from its surface and to decrease of conductivity. In our work, UV-light application to objects caused over 50% decrease in conductivity. As a result of O₂ desorption, free adsorption centers appear in graphene, and target gas molecules can adsorb to graphene's surface. Conductivity changes over 15% were registered under UV-illumination when exposed to 4 ppm NO₂ or 30 ppm NH₃ in synthetic air atmosphere. Also, an intriguing effect was discovered, when measurements were performed with NO₂ gas concentrations lower than 3 ppm – an unexpected sensitivity barrier occurred. In case of small gas concentrations a steep fall in sensor's signal occurred. The nature of this effect should be unrevealed in view of developing an ultrasensitive graphene-based conductometric gas sensor.

Tänuavaldused

Töö autor avaldab oma suurt tänu eelkõige juhendajatele Raivo Jaanisole ja Harry Allesele mitmekülgse abi ja suunamise eest. Autor on tänulik Aare Florenile abi eest katsete teostamisel ning Tauno Kahrole uurimisobjektide valmistamise eest. Käesoleva töö tegemist toetas 7. raamiprogrammi projekt RODIN.

Kasutatud kirjandus

- [1] S. Basu, P. Bhattacharyya, Recent developments on graphene and graphene oxide solid state gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.*, 173 (2012) 1-21.
- [2] E. W. Hill, A. Vijayaraghavan, K. Novoselov, Graphene sensors, *IEEE Sensors J.*, vol. 11, no. 12 (2011).
- [3] C. W. Chen, S. C. Hung, M. D. Yang, C. W. Yeh, C. H. Wu, Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 243502.
- [4] A. N. Sidorov, A. Sherehiy, R. Jayasinghe, R. Stallard, D. K. Benjamin, Q. Yu, Z. Liu, W. Wu, H. Cao, Y. P. Chen, Z. Jiang, G. U. Sumanasekera, Thermoelectric power of graphene as surface charge doping indicator, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 013115.
- [5] G. Chen, T. Paronyan, A. R. Harutyunyan, Sub-ppt gas detection with pristine graphene, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 053119.
- [6] Y. Dan, Y. Lu, N. J. Kybert, Z. Luo, A. T. C. Johnson, Intrinsic response of graphene vapor sensors, *Nano Lett.* 9 (2009) 1472-1475.
- [7] M. Gautam, A. H. Jayatissa, Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition, *Mater. Sci. Eng. C*, 31 (2011) 1405–1411.
- [8] R. K. Joshi, H. Gomez, F. Alvi, A. Kumar, Graphene films and ribbons for sensing of O₂, and 100 ppm of CO and NO₂ in practical conditions, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6610–6613.
- [9] K. R. Ratinac, W. Yang, S. P. Ringer, F. Braet, Toward ubiquitous environmental gas sensors – capitalizing on the promise of graphene, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1167-1176.
- [10] J. Dai, J. Yuan, Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: atomic, electronic and magnetic properties, *Phys. Rev. B* 81, (2010) 165414.
- [11] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652–5.
- [12] Dinesh K. Aswal, Shiv K. Gupta, *Science and technology of chemiresistor gas sensors* (Nova Science Publishers, New York, 2007).
- [13] G. Korotcenkov, *Chemical sensors: fundamentals of sensing materials, volume 1: general approaches* (Momentum Press, 2010).

- [14] F. Röck, N. Barsan, U. Weimar. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. *Chemical Reviews* 108 (2008) 705–25.
- [15] A. Salehi-Khojin, D. Estrada, K. Y. Lin, M.-H. Bae, F. Xiong, E. Pop, R. I. Masel, Polycrystalline graphene ribbons as chemiresistors, *Adv. Mater.* 24 (2012) 53–57.
- [16] M. Kim, N. S. Safron, C. Huang, M. S. Arnold, P. Gopalan, Light-driven reversible modulation of doping in graphene, *Nano Lett.* 12 (2012) 182–187.
- [17] C. Lee, J. Ahn, K. B. Lee, D. Kim, J. Kim, Graphene-based flexible NO₂ chemical sensor, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5459-5462.
- [18] J. Lin, J. Zhong, J. R. Kyle, M. Penchev, M. Ozkan, C. S. Ozkan, Molecular absorption and photodesorption in pristine and functionalized large-area graphene layers, *Nanotechnology*, 22 (2011) 355701 (6pp).
- [19] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: synthesis and applications, *Mater. Today*, vol 15, no. 3 (2012) 86-97.
- [20] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192-200.
- [21] P. Avouris, Graphene: Electronic and photonic properties and devices, *Nano Lett.* 10 (2010) 4285–4294.
- [22] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.-J. Yu, H. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, L. E. Brus, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate, *Nano Lett.* 10 (2010) 4944–4951.
- [23] Y. Shi, W. Fang, K. Zhang, W. Zhang, L.-J. Li, Photoelectrical response in single-layer graphene transistors, *Small* vol. 5, no. 17, (2009) 2005–2011.
- [24] G. Ko, Y. Jung, K.-Y. Lee, K. Lee, J. Kim, Improved sorption characteristics of NH₃ molecules on the solution-processed graphene sheets, *J. Cryst. Growth* 326 (2011) 208–211.
- [25] G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, A. R. Harutyunyan, Enhanced gas sensing in pristine carbon nanotubes under continuous ultraviolet light illumination, *Nature Sci. Rep.* 2:343 (2012).
- [26] T. Ueda, M. M. H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, F. Mitsugi, Development of carbon nanotube-based gas sensors for NO_x gas detection working at low temperature, *Physica E* 40, (2008) 2272–2277.
- [27] A. Kärkkanen, T. Avarmaa, R. Jaaniso, Gas sensing properties of SWCNT and Teflon AF composites, *Proceedings of the 6th IEEE Conference on Sensors*, (2008) pp. 547 – 549.

- [28] C. Lee, J. Y. Kim, S. Bae, K. S. Kim, B. H. Hong, E. J. Choi, Optical response of large scale single layer graphene, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 071905.
- [29] Riigi Teataja. Eesti Vabariigi Valitsuse määrus: Töökeskkonna keskmiste ohutegurite piinormid (2010). <https://www.riigiteataja.ee/akt/12874145?leiaKehtiv> (Mai 2011).
- [30] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, Photoinduced molecular desorption from graphene films, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 053107.
- [31] S. V. Samsonau, S. D. Shvarkov, F. Meinerzhagen, A. D. Wieck, A. M. Zaitsev, Growth of graphene-like films for NO₂ detection, *Sens. Actuators B: Chem.*, 182 (2013) 66-70.
- [32] S. Okur, M. Kus, F. Özel, V. Aybek, M. Yilmaz, Humidity adsorption kinetics of calix[4]arene derivatives measured using QCM technique, *Talanta*, 81 (2010) 248-251.

Lihtlitsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Artjom Berholts

(sünnikuupäev: 03.10.1989)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Grafeeni fotoindutseeritud gaasitundlikkuse uuringud,

mille juhendajad on Raivo Jaaniso ja Harry Alles,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **06.06.2018** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2013**