

سیلی گرافن‌های $g-SiC$ و $g-SiC_2$ به عنوان حسگر چندوجهی گاز H_2S

حامد مهدوی نژاد^۱، رزا صفایی اسدآبادی^{۲*}، و محمدحسین شیخی^۱

۱. دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه شیراز، شیراز

۲. دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز

پست الکترونیکی: safaiee@shirazu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۰۸/۰۲)

چکیده

هدف اصلی این مقاله بررسی توانایی صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ در آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن از طریق سازوکارهای مختلف حسگری با استفاده از نظریه تابعی چگالی است. نتایج محاسبات ما نشان می‌دهد که فرایند جذب گاز روی هر دو صفحه سیلی گرافن فیزیکی و گرماده است. فرایند جذب فیزیکی باعث می‌شود که مواد حسگر بتوانند در زمان کوتاهی (حدود چند نانوثانیه) پس از دفع گاز در دمای اتاق بازیابی شوند. بررسی خصوصیات هندسی و الکترونی ترکیب صفحات $g-SiC$ و $g-SiC_2$ با مولکول گاز آشکار می‌سازد که هر دو ماده قابلیت آشکارسازی گاز از طریق سازوکارهای حرارتی و مقاومتی را دارند. برای مثال، هدایت الکتریکی صفحه $g-SiC$ پس از جذب گاز ۳۸٪ تغییر می‌کند. به علاوه، حضور مولکول گاز روی صفحه $g-SiC$ نوع حامل‌های اکثریت آن را تغییر داده و استفاده از این ماده را در ساخت حسگرهای مبتنی بر اثر سیبک ممکن می‌سازد. در مجموع، سازوکارهای حسگری متنوع به همراه زمان بازیابی اندک، صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ را به نامزد مناسبی برای استفاده در ساخت حسگر گاز سولفید هیدروژن به عنوان ماده حسگر مبدل می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: سیلی گرافن‌های $g-SiC$ و $g-SiC_2$ ، حسگر H_2S ، اثر سیبک، نظریه تابعی چگالی

۱. مقدمه

تخم مرغ فاسد دارند [۴]. استنشاق این گاز می‌تواند سلامت انسان را با مخاطراتی جدی روبرو سازد از جمله این که حس بویایی انسان در غلظت‌های بالاتر از 1 ppb از آن آسیب می‌بیند [۲]. علاوه بر این، سولفید هیدروژن سامانه عصبی و تنفسی انسان را مختل می‌کند. غلظت‌های بیش از 100 ppm آن عصب بویایی را کاملاً فلج می‌کند و وجود گاز در محیط احساس نمی‌شود. قابل ذکر است که استنشاق غلظت‌های بسیار بالا از گاز سولفید هیدروژن (حدود 1000 ppm) مرگ آنی را برای انسان رقم خواهد زد [۵]. بنابراین طراحی حسگری با سرعت عمل بالا و دارای توجیه اقتصادی برای گاز سولفید

حسگرهای گاز جایگاه مهمی در صنعت، سامانه‌های ایمنی و تجهیزات کنترل کیفیت هوا دارند. به کار بردن این دسته از حسگرها در محیط‌هایی با احتمال آلودگی به گازهای سمی و خطرناک اجتناب ناپذیر است [۱-۳]. یکی از این گازها سولفید هیدروژن (H_2S) می‌باشد که گاز خطرناکی است و معمولاً در پالایشگاه‌ها، تصفیه‌خانه‌ها و مکان‌های بازیافت زباله حضور دارد. مولکول‌های این گاز سنگین‌تر از هوا، بی‌رنگ، بسیار سمی، فرساینده فلزات و قابل اشتعال هستند و بویی شبیه بوی

۱. Part per billion

۲. Part per million

هیدروژن یکی از موضوعات مورد توجه محققان در سال‌های اخیر بوده است [۶ و ۷].

در میان مواد مختلفی که در طراحی حسگرها مورد استفاده قرار گرفته است، نانوساختارهای دو بعدی به دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، مزیت انتقال بار مستقیم میان مولکول‌های گاز و زیرلایه^۱ و عدم هیبریدشدگی حالت‌های π و σ ناشی از اثر خمش در دیگر نانوساختارها، برای کاربردهای حسگری واکنش‌پذیری بالاتری دارند [۸ و ۹]. در بین نانوساختارهای دو بعدی، گرافن به دلیل خصوصیات برتری از قبیل هدایت الکتریکی بالا، نسبت سطح به حجم بزرگ، مناسب بودن قابلیت تحرک الکترون‌ها و انتقال بالستیک، در سال‌های اخیر برای کاربردهای حسگری مورد توجه بیشتری قرار داشته است [۱۰-۱۳]. سیلیسن، همتای سیلیکونی گرافن نیز با توجه به برخورداری از قابلیت تحرک بالای الکترون‌ها و به ویژه قابلیت ادغام با قطعات الکترونیکی مبتنی بر فناوری سیلیکون برای کاربردهای حسگری موضوع تحقیق بوده است [۱۴ و ۱۵]. علیرغم تمامی مزایای برشمرده شده، یک ایراد بزرگ هر دو ماده یاد شده که مانع کاربرد الکترونیکی گسترده‌شان می‌شود، گاف نواری صفر آنها است [۱۶]. از این‌رو تلاش پژوهشگران جهت یافتن مواد دو بعدی با گاف نواری غیرصفر به کشف و سنتز دسته جدیدی از مواد به نام سیلی گرافن‌ها منتهی شد.

سیلی گرافن‌ها که در حقیقت ترکیب اتم‌های سیلیکون و کربن بوده و ساختار خود را از گرافن به ارث می‌برند، انواع مختلفی دارند. در میان آنها $g-SiC$ (تشکیل شده از ۱ اتم کربن و ۱ اتم سیلیکون در هر یاخته بسیط) و $g-SiC_2$ (شامل ۴ اتم کربن و ۲ اتم سیلیکون در هر یاخته بسیط) از ویژگی‌هایی نظیر پایداری بالا، تحمل حرارت بالا و امکان ادغام با مدارهای الکترونیکی به دلیل حضور اتم‌های سیلیکون در یاخته بسیطشان برخوردارند و در عمل نیز سنتز شده‌اند [۱۷]. با توجه به این که جذب اغلب گازها روی سیلی گرافن‌های $g-SiC$ و $g-SiC_2$ در اثر برهم‌کنش‌های واندروانسی میان مولکول‌های گاز و اتم‌های این صفحات بوده و تغییرات شیمیایی خاصی در آنها ایجاد

نمی‌کند [۱۸]، زمان بازیابی حسگر سولفید هیدروژن مبتنی بر صفحه‌های سیلی گرافن مورد بحث، اندک خواهد بود. اندک بودن زمان بازیابی امکان استفاده از حسگر به دفعات را فراهم می‌آورد. بنابراین از منظر اقتصادی نیز طراحی و ساخت حسگر سولفید هیدروژن مبتنی بر صفحه‌های سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ مقرون به صرفه خواهد بود.

در این مقاله، ابتدا جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه‌های سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ از دیدگاه نظری و با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) و نرم افزار کوانتوم اسپرسو^۳ [۱۹] مورد بررسی قرار گرفته و سپس بر اساس نتایج به دست آمده، سازوکارهای مختلف آشکارسازی گاز توسط این صفحه‌ها معرفی شده است. از جمله نتایج مهم حاصل از این پژوهش می‌توان به امکان آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن از طریق سازوکار اثر سیبک توسط حسگر مبتنی بر $g-SiC$ و سازوکار-های حرارتی و مقاومتی به وسیله هر دو حسگر مورد بحث اشاره کرد.

ترتیب ارائه مطالب در تحقیق حاضر به این صورت است که ابتدا روش محاسباتی مورد استفاده و جزئیات آن تشریح شده و سپس در بخش بعدی، معتبر بودن روش محاسباتی خود را از طریق مقایسه نتایج به دست آمده برای سیلی گرافن‌های $g-SiC$ و SiC (با به کارگیری روش مذکور) با نتایج حاصل از سایر پژوهش‌های صورت گرفته روی این سیلی گرافن‌ها، نشان خواهیم داد. بعد از آن به ترتیب خصوصیات هندسی و الکترونی صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ برای پایدارترین پیکربندی ترکیب آنها با گاز سولفید هیدروژن ارائه می‌شود. بررسی سازوکارهای متنوع حسگری صفحات سیلی-گرافن مورد بحث در پاسخ به گاز سولفید هیدروژن، هدف بخش بعدی خواهد بود. در انتها نیز به جمع‌بندی مطالب گفته شده پرداخته و نتایج مهم حاصل از این پژوهش را برمی-شماریم.

¹ Substrate

² Density Functional Theory

³ Quantum ESPRESSO (QE)

۲. جزئیات روش به کارگیری DFT در محاسبات نظری

جهت بررسی نظری جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ و تغییرات به وجود آمده در ساختار الکترونی آنها، بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو [۱۹] که مبتنی بر نظریه تابعی چگالی است و از روش شبه پتانسیل برای حل معادلات کوهن-شم به طریق خودسازگار بهره می برد، مورد استفاده قرار گرفته است. شبه پتانسیل های به کار گرفته شده برای اجرای محاسبات از نوع فوق نرم بوده و همچنین برای در نظر گرفتن اثرات تبادلی-همبستگی، آنها را از نوع تابعی PBE^۱ با تقریب گرادیان تعمیم یافته^۲ (GGA) [۲۰] انتخاب کرده ایم. از آنجایی که برهم کنش بین مولکول گاز و صفحه های سیلی گرافن عمدتاً از نوع فیزیکی است، جهت افزایش دقت محاسبات، اثر نیروهای واندروالسی نیز از طریق روش Grimme-D2 [۲۱] در محاسبات لحاظ شده است. همچنین، در کل محاسبات آستانه همگرایی انرژی Ry^{۶-۱۰} در نظر گرفته شده است.

به منظور جلوگیری از برهم کنش بین صفحات تکرار شده به صورت دوره ای در راستای محور z، مقداری فضای خالی بین صفحات در نظر گرفته می شود. میزان این فضای خالی باید به نحوی باشد که برهم کنش بین صفحات به حداقل رسیده و در عین حال موجب افزایش زیاد حجم محاسبات نشود. بنابراین مقدار بهینه طول فضای خالی در راستای عمود بر صفحه های سیلی گرافن (محور z) مقداری است که از آن به بعد تغییرات انرژی کل ساختار خیلی ناچیز باشد. برای هر دو صفحه سیلی-گرافن مورد مطالعه، مقدار بهینه فضای خالی ۱۵ Å به دست آمده است. انجام فرایند بهینه سازی برای دو پارامتر ورودی دیگر در نرم افزار نیز از قبیل مقدار انرژی قطع در بسط توابع موج بر حسب امواج تخت و تعداد نقاط k، برای نمونه برداری های منطقه اول بریلوئن لازم است. معیار بهینه سازی این

دو پارامتر نیز کاملاً مشابه با معیار در نظر گرفته شده برای میزان فضای خالی است. بر این اساس، مقادیر بهینه انرژی قطع به دست آمده برای صفحه های g-SiC و g-SiC₂ به ترتیب Ry ۴۸ و Ry ۵۲ است. همچنین مقدار بهینه تعداد نقاط k برای هر دو صفحه ۹×۹×۱ شده است. برای به دست آوردن مکان تعادلی اتم ها در شبکه، فرایند واهلش ساختاری برای تمامی ترکیب-های مورد بررسی این مقاله در هر سه راستا تا مادامی که نیروی وارد بر هر اتم حداکثر به Ry/Bohr ۰/۰۰۱ برسد، ادامه یافته است. بنابراین همانطور که در بخش های بعدی ملاحظه می-شود، خصوصیات ساختاری و الکترونی آنها با دقت بسیار خوبی به دست آمده است.

۳. سیلی گرافن های g-SiC و g-SiC₂: ارزیابی دقت محاسبات

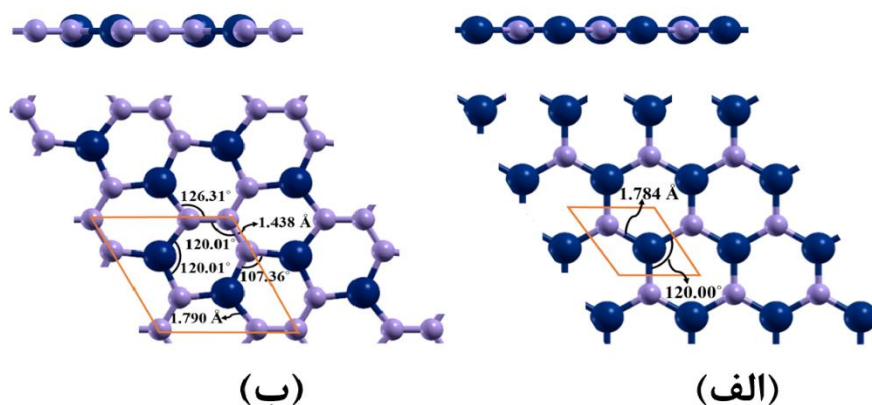
در این بخش، با استفاده از پارامترهای ورودی و روش محاسباتی مطرح شده در بخش قبل، ویژگی های هندسی و الکترونی صفحه های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ خالص را به دست آورده و با نتایج حاصل از پژوهش های پیشین مقایسه می کنیم. ساختار هندسی صفحه های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂، به دست آمده از محاسبات ما در شکل ۱ آورده شده است. همچنین جدول ۱ حاوی خصوصیات هندسی صفحه های سیلی گرافن ذکر شده مربوط به تحقیق حاضر و نتایج استخراج شده از سایر پژوهش ها است.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، صفحه های سیلی گرافن مورد بحث کاملاً تخت بوده و اتم های آن بر اساس هیبرید شدن sp^۲ با یکدیگر تشکیل پیوند داده اند.

بر اساس آنچه در جدول ۱ آورده شده است نتایج حاصل از محاسبات ما در تطابق کامل با نتایج سایر پژوهش ها است و اختلاف ناچیزی که مشاهده می شود ناشی از در نظر گرفتن نیروهای واندروالسی در پژوهش حاضر است.

۱. Perdew-Burke-Ernzerhof

۲. Generalized Gradient Approximation



شکل ۱. ساختار هندسی صفحات سیلی گرافن (الف) g-SiC و (ب) g-SiC₂ از نمای کنار و بالا. اتم‌های سیلیسیم با رنگ سورمه‌ای و اتم‌های کربن با رنگ بنفش نمایش داده شده‌اند.

جدول ۱. ثابت شبکه، طول‌ها و زوایای پیوندی صفحه‌های g-SiC و g-SiC₂ به دست آمده از محاسبات در مقایسه با نتایج سایر پژوهش‌ها.

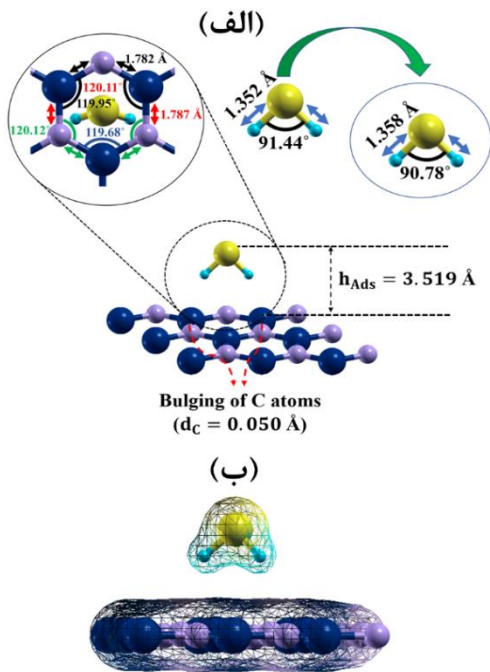
نرم افزار	زوایای پیوندی (درجه)				طول پیوندها (Å)		ثابت شبکه (Å)	ماده حسگر	مرجع
	C-C-Si	C-Si-C	Si-C-Si	C-C-C	Si-C	C-C			
QE	-	۱۲۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	-	۱/۷۸۴	-	۳/۰۹۰	g-SiC	تحقیق حاضر
DMol ³	-	-	-	-	۱/۷۷۰	-	۳/۰۷۰	g-SiC	[۲۲]
QE	-	۱۲۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	-	۱/۷۷۹	-	۳/۰۸۱	g-SiC	[۲۳]
QE	۱۲۶/۳۱	۱۲۰/۰۱	۱۰۷/۳۶	۱۲۰/۰۱	۱/۷۹۰	۱/۴۳۸	۴/۹۹۶	g-SiC ₂	تحقیق حاضر
QE	-	-	-	-	۱/۸۰۲	۱/۴۴۵	۵/۰۲۷	g-SiC ₂	[۲۴]
DMol ³	-	-	-	-	۱/۷۹۰	۱/۴۴۰	۵/۰۲۰	g-SiC ₂	[۲۵]
VASP	۱۲۶/۳۰	۱۲۰/۰۰	۱۰۷/۴۰	۱۲۰/۰۰	۱/۷۹۸	۱/۴۴۵	۵/۰۱۹	g-SiC ₂	[۲۶]

حالت‌های π اتم‌های سیلیسیم به بالای انرژی فرمی منتقل شده و برای اتم‌های کربن وضعیت برعکس است.

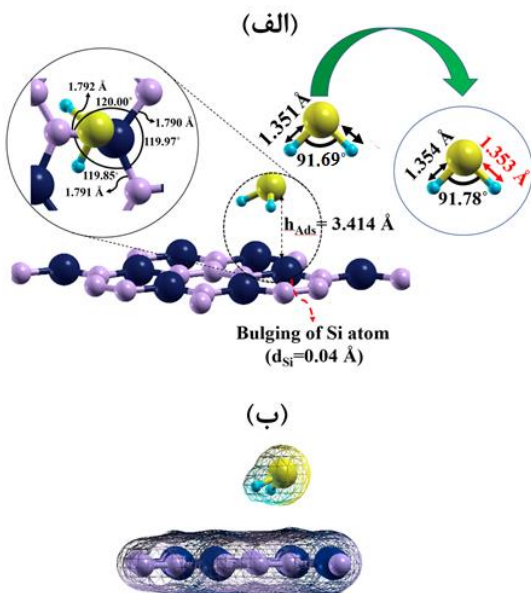
ساختار نواری به دست آمده برای سیلی گرافن g-SiC₂ (شکل ۲. ب) بیانگر این است که این ماده یک نیم‌رسانای ذاتی با گاف انرژی مستقیم برابر با 0.627 eV در نقطه Γ است که در انطباق با نتایج سایر گزارش‌ها (0.650 eV [۲۵] و 0.600 eV [۲۷]) است. نمودار چگالی حالات (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) در شکل ۲. ب نشان می‌دهد که در اینجا نیز همانند صفحه g-SiC عمده سهم نوار ظرفیت را حالت‌های π اتم‌های کربن تشکیل می‌دهند.

انطباق کامل کل نتایج ساختاری و الکترونی به دست آمده با گزارش‌های پیشین حاکی از اعتبار و دقیق بودن نتایج حاصل از محاسبات انجام شده، است.

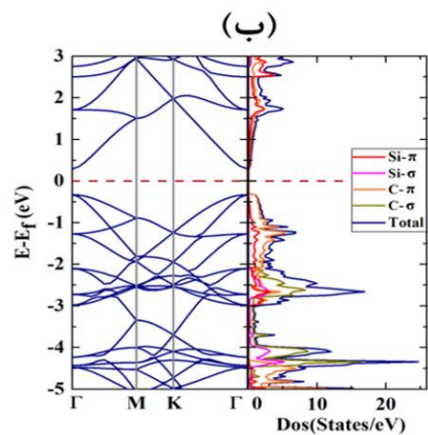
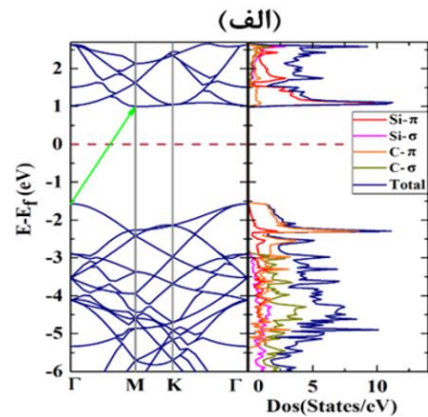
ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) به دست آمده از محاسبات برای سیلی گرافن - های g-SiC و g-SiC₂ در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که از ساختار نواری در قسمت (الف) این شکل مشاهده می‌شود، سیلی گرافن g-SiC یک نیم‌رسانای غیر مستقیم نوع n با اندازه گاف انرژی 2.563 eV است که این مورد نیز با مقدار گزارش شده در سایر تحقیقات (2.550 eV [۲۲] و 2.580 eV [۲۶]) هماهنگ است. همچنین با دقت به نمودار چگالی حالات در شکل ۲. الف درمی‌یابیم که نوار ظرفیت عمدتاً از حالت‌های π اتم‌های کربن تشکیل شده و عمده سهم نوار هدایت به حالت‌های π اتم‌های سیلیسیم اختصاص یافته است. دلیل این امر می‌تواند الکترونگاتیویتی بیشتر اتم‌های کربن نسبت به اتم‌های سیلیسیم باشد که منجر به دور شدن الکترون‌های π از اتم‌های سیلیسیم و نزدیکی آنها به اتم‌های کربن شده است. بنابراین



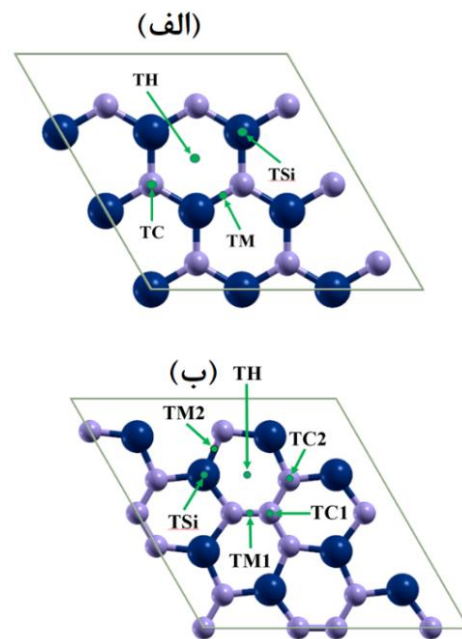
شکل ۴. (الف) ساختار هندسی صفحه g-SiC در حضور گاز سولفید هیدروژن (واهلش یافته) برای پایدارترین پیکربندی به همراه مشخصات هندسی مولکول گاز قبل و بعد از فرایند جذب و (ب) نمایش گستره توابع موج اتمی مولکول گاز و صفحه حسگر. اتم گوگرد با رنگ زرد و اتم هیدروژن با رنگ آبی نمایش داده شده است، همچنین رنگ های قراردادی استفاده شده برای اتم های صفحه همانند شکل ۱ است.



شکل ۵. (الف) ساختار هندسی صفحه g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن (واهلش یافته) برای پایدارترین پیکربندی به همراه مشخصات هندسی مولکول گاز قبل و بعد از فرایند جذب و (ب) نمایش گستره توابع موج اتمی مولکول گاز و صفحه حسگر. رنگ های قراردادی استفاده شده برای اتم های صفحه در شکل ۴ توضیح داده شده است.



شکل ۲. ساختار نواری و نمودار چگالی حالت ها (کلی و به تفکیک حالت های اتمی) مربوط به (الف) صفحه g-SiC و (ب) صفحه g-SiC₂.



شکل ۳. مکان های پرتقارن (الف) برای صفحه g-SiC و (ب) برای صفحه g-SiC₂.

۴. ساختار هندسی صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC

g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن

برای جلوگیری از همپوشانی توابع موج مولکول‌های گاز در واحدهای تکرارشونده به صورت دوره‌ای در نرم افزار و عدم تشکیل زنجیرهایی از این مولکول‌ها، یک ابریاخته ۳×۳ از شبکه g-SiC و ۲×۲ از شبکه g-SiC₂ به عنوان واحد تکرارشونده در نظر گرفته شده است. با اختصاص یک مولکول گاز به هر کدام از این ابریاخته‌ها، فاصله مولکول‌های گاز در تصویرهای دوره‌ای g-SiC و g-SiC₂ به ترتیب $9/270 \text{ \AA}$ و $9/992 \text{ \AA}$ می‌شود. به منظور مشخص کردن پایدارترین پیکربندی صفحه‌های g-SiC و g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن، با توجه به متفاوت بودن الکترونگاتیویته اتم‌های گوگرد و هیدروژن، مولکول این گاز را با دو جهت‌گیری مختلف، به گونه‌ای که اتم گوگردش در فاصله عمودی معینی از نقاط پرتقارن (شکل ۳) این صفحه‌ها قرار گیرد، روی صفحات مذکور می‌گذاریم. این دو جهت‌گیری عبارتند از: ۱- اتم‌های هیدروژن گاز نسبت به اتم گوگرد از صفحه دورتر باشند (مولکول به صورت V شکل نسبت به صفحه) و ۲- اتم‌های هیدروژن گاز نسبت به اتم گوگرد به صفحه نزدیک‌تر باشند (مولکول به صورت Λ شکل نسبت به صفحه). قابل توجه است که علاوه بر رعایت نکات فوق برای تعریف پیکربندی‌های مختلف در فایل ورودی نرم افزار، جهت‌گیری مولکول گاز نیز طوری در نظر گرفته شده که تصویر مکان اتم‌های هیدروژن در صفحات سیلی گرافن، در متقارن‌ترین موقعیت ممکن نسبت به ساختار آنها باشد.

با توجه به موارد بیان شده، ۸ پیکربندی متفاوت برای بررسی جذب مولکول گاز روی صفحه g-SiC شکل می‌گیرد که ما به دنبال تعیین پایدارترین پیکربندی پس از اجرای فرایند واهلش ساختاری برای تمامی آنها خواهیم بود. اما برای صفحه g-SiC₂ به دلیل بیشتر بودن تعداد نقاط پرتقارن آن نسبت به صفحه g-SiC (۶ عدد در مقایسه با ۴ عدد) و با در نظر گرفتن دو جهت‌گیری مولکول گاز، تعداد پیکربندی‌های شکل گرفته ۱۲ عدد است. برای مشخص کردن پایدارترین پیکربندی ترکیب‌های مورد بحث، به اطلاعات داده شده در جدول ۲ مراجعه می‌کنیم. انرژی جذب مولکول گاز سولفید هیدروژن روی صفحه‌های

جاذب که یکی از پارامترهای ارائه شده در این جدول است، با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌آید.

$$E_{Ads} = E_{H_2S/SiliG} - E_{H_2S} - E_{SiliG}, \quad (1)$$

در این رابطه، $E_{H_2S/SiliG}$ انرژی کل هر کدام از سیلی گرافن‌ها در حضور گاز H₂S، E_{SiliG} انرژی کل صفحه سیلی گرافن به تنهایی و E_{H_2S} انرژی کل مولکول H₂S در حالت منزوی است. چنانچه انرژی جذب محاسبه شده از رابطه (۱) منفی باشد فرایند جذب گرماده خواهد بود. همچنین پیکربندی که منفی‌ترین انرژی جذب را دارد، پایدارترین پیکربندی است. دیگر پارامتر ارائه شده در این جدول ارتفاع جذب (h_{Ads}) است که به صورت فاصله عمودی (در راستای z) نزدیک‌ترین اتم گاز تا برآمده‌ترین اتم صفحه در ناحیه جذب تعریف می‌شود.

با توجه به جدول ۲، پایدارترین پیکربندی برای جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه g-SiC پیکربندی Λ_{TH} است. این در حالی است که پیکربندی Λ_{TM2} معرف پایدارترین مکان جذب برای جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه g-SiC₂ است. انرژی جذب پایدارترین پیکربندی صفحات g-SiC و g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن به ترتیب ۱۹۱- و ۲۰۰- MeV است که نشانگر جذب فیزیکی و گرماده مولکول گاز بر روی این صفحات است.

در شکل ۴، ساختار هندسی ترکیب صفحه g-SiC و مولکول گاز سولفید هیدروژن پس از واهلش ساختاری (قسمت الف))، به همراه نمایش گستره توابع موج اتمی آنها (قسمت ب)) نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴. ب مشاهده می‌شود که در ساختار واهلش یافته، اتم‌های هیدروژن گاز به سمت اتم‌های کربن از صفحه متمایل شده‌اند. مولکول سولفید هیدروژن دوقطبی الکتریکی ذاتی دارد و اتم‌های هیدروژن سر مثبت دوقطبی را تشکیل می‌دهند. بنابراین نزدیک شدن آنها به اتم‌های کربن صفحه که به دلیل بیشتر بودن الکترونگاتیویته آنها نسبت به سیلیسیم محل تجمع الکترون-های π هستند از نظر فیزیکی کاملاً قابل درک است. در اثر این نزدیکی و برهم‌کنش‌های موجود، هیبرید شدن اتم‌های کربن از sp^2 (ساختار کاملاً مسطح) به sp^3 (ساختار چهاروجهی) کمی نزدیک شده و یک برآمدگی به اندازه $0/50 \text{ \AA}$ در ناحیه جذب برای اتم‌های کربن مذکور ایجاد شده است.

جدول ۲. پیکربندی های جذب (قبل (اولیه) و بعد از واهلش (نهایی) ساختاری) گاز سولفید هیدروژن روی صفحه های g-SiC و g-SiC₂ به همراه انرژی (E_{Ads}) و ارتفاع جذب (h_{Ads}) آنها (پیکربندی هایی که برای معرفی آنها از نماد \parallel استفاده شده است معرف حالتی هستند که مولکول گاز پس از اتمام فرایند واهلش تقریباً به صورت موازی با صفحه حسگر قرار گرفته است).

(h _{Ads}) (Å)	(E _{Ads}) (eV)	پیکربندی جذب		ماده حسگر
		نهایی	اولیه	
۲/۷۷۸	-۰/۱۴۳	Λ_{TC}	Λ_{TC}	g-SiC
۳/۵۷۴	-۰/۰۹۸	V _{TC}	V _{TC}	
۲/۷۲۲	-۰/۱۸۳	Λ_{TSi}	Λ_{TSi}	
۳/۲۹۱	-۰/۱۵۷	بین \parallel_{TSi} و \parallel_{TH}	V _{TSi}	
۲/۶۱۰	-۰/۱۹۱	Λ_{TH}	Λ_{TH}	
۳/۳۲۷	-۰/۱۳۴	V _{TH}	V _{TH}	
۳/۳۹۹	-۰/۱۷۵	\parallel_{TSi}	Λ_{TM}	
۳/۴۹۳	-۰/۱۱۱	بین V _{TC} و V _{TM}	V _{TM}	
۲/۶۱۱	-۰/۱۹۰	Λ_{TC1}	Λ_{TC1}	
۳/۴۰۴	-۰/۱۱۸	V _{TC1}	V _{TC1}	
۲/۷۲۷	-۰/۱۵۶	Λ_{TC2}	Λ_{TC2}	g-SiC ₂
۳/۵۱۴	-۰/۱۰۱	بین V _{TC2} و V _{TM1}	V _{TC2}	
۲/۶۳۴	-۰/۱۹۰	Λ_{TH}	Λ_{TH}	
۳/۲۷۱	-۰/۱۵۲	بین V _{TC1} و V _{TH}	V _{TH}	
۲/۷۲۹	-۰/۱۷۶	Λ_{TSi}	Λ_{TSi}	
۳/۲۸۷	-۰/۱۷۱	\parallel_{TSi}	V _{TSi}	
۳/۵۷۰	-۰/۱۷۳	بین Λ_{TC2} و Λ_{TM1}	Λ_{TM1}	
۳/۵۳۵	-۰/۱۰۵	بین V _{TC1} و V _{TM1}	V _{TM1}	
۲/۷۷۵	-۰/۲۰۰	بین Λ_{TSi} و Λ_{TM2}	Λ_{TM2}	
۳/۳۹۷	-۰/۱۲۸	بین V _{TC2} و V _{TM2}	V _{TM2}	

نزدیک شدن الکترون های π حول اتم های کربن صفحه به اتم های هیدروژن گاز است که کاهش قطبیت پیوندها در مولکول گاز و تضعیف آنها را به دنبال دارد. همچنین این امر منجر به کاهش دافعه جفت الکترون های پیوندی و کوچک شدن زاویه پیوندی شده است.

گستره توابع موج اتمی که در شکل ۴. ب آورده شده، حاکی از عدم همپوشانی مؤثر توابع موج مولکول گاز و صفحه برای تشکیل پیوند شیمیایی است. بنابراین، جذب فیزیکی مولکول گاز روی صفحه g-SiC از طریق برهم کنش های واندروالسی به ویژه

علاوه بر این، از مقایسه ساختار هندسی صفحه در شکل ۱. الف درمی یابیم که طول پیوندها و زوایای پیوندی آن بعد از جذب مولکول گاز تغییر کمی داشته است. بنابراین تقارن هندسی صفحه g-SiC در حضور گاز سولفید هیدروژن تقریباً حفظ شده که این موضوع با توجه به فیزیکی بودن فرایند جذب، دور از انتظار نیست. با توجه به ساختار مولکول گاز در شکل ۴. الف، قبل و بعد از جذب روی صفحه، مشاهده می شود که طول پیوندهای مولکول گاز، پس از جذب، اندکی افزایش یافته و زاویه بین آنها نیز کمی کوچک شده است. این موارد ناشی از

طول پیوندها در مولکول گاز افزایش یافته است. همچنین کاهش دافعه جفت الکترون‌های ناپیوندی گوگرد باعث افزایش زاویه پیوندی گاز شده است.

در کل، تغییرات ساختاری ایجاد شده در اثر جذب گاز، منجر به تحولاتی در خصوصیات الکترونی ترکیب نسبت به ماده حسگر اولیه می‌شود که در بخش بعد به طور مفصل بیان خواهد شد.

۵. خصوصیات الکترونی صفحه‌های سیلی‌گرافن g-SiC و g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن

ساختار نواری و نمودار چگالی حالت‌های الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) صفحه g-SiC پس از جذب مولکول گاز در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به نمودار چگالی حالت‌ها، پهن شدگی و در نتیجه هیبریدشدگی اوربیتال‌های مولکول گاز به طور عمده با حالت π اتم‌های کربن صفحه مشاهده می‌شود. احتمالاً این پدیده در اثر نزدیک شدن اتم‌های هیدروژن گاز به اتم‌های کربن صفحه (نشان داده شده در شکل ۴ از بخش قبل) است. هیبریدشدگی اوربیتال s اتم‌های هیدروژن گاز با حالت π اتم‌های کربن، منجر به جابه‌جایی بار به اندازه $e \approx 0.20$ از اتم‌های کربن صفحه به سمت اتم‌های هیدروژن گاز شده است. این جابه‌جایی بار و نواحی با افزونگی (مجاور مولکول گاز) و کاستی (مجاور صفحه) بار ایجاد شده در ناحیه جذب، یک میدان الکتریکی موضعی با مؤلفه موازی با صفحه تولید کرده است. مؤلفه موازی میدان الکتریکی منجر به افزایش شیب (تغیر) [۲۸] نوارهای هدایت و ظرفیت می‌شود و کاهش گاف نواری را به دنبال خواهد داشت.

بر اساس محاسبات صورت گرفته در مورد ساختار نواری (شکل ۶)، اندازه گاف نواری صفحه g-SiC پس از جذب گاز سولفید هیدروژن به مقدار $2/548 \text{ eV}$ با نقاط بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار هدایت به ترتیب واقع در نقاط Γ و M (نمودار ساختار نواری) است. این میزان در مقایسه با صفحه g-SiC منزوی 15 MeV کاهش داشته که می‌تواند منجر به تغییر هدایت الکتریکی ماده حسگر شود. علاوه بر آن، جابه‌جایی بار از صفحه به سمت مولکول گاز باعث شده که صفحه g-SiC پس از جذب گاز به یک نیم‌رسانای نوع p تبدیل شود درحالی

برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی (دوقطبی مولکول گاز و دوقطبی القایی در ناحیه جذب از صفحه) در اینجا نیز تأیید می‌شود. این امر موجب برگشت‌پذیری سریع حسگر بعد از اتمام استفاده از آن، بدون دخالت هیچ عامل خارجی می‌شود.

ساختار هندسی پایدارترین پیکربندی صفحه g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن و گستره توابع موج اتمی آنها در شکل ۵ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، ارتفاع جذب مولکول گاز روی صفحه حسگر $3/414 \text{ \AA}$ به دست آمده است. همچنین در ناحیه جذب، طول پیوندهای اتم سیلیسیم زیر اتم گوگرد گاز با اتم‌های کربن اطرافش کمی افزایش یافته ولی زوایای پیوندی به رأس اتم سیلیسیم مذکور کمی کوچک‌تر شده‌اند. در نتیجه، تقارن هندسی صفحه تقریباً حفظ شده که این امر همراه با فاصله جذب به دست آمده، تأییدی بر فیزیکی بودن فرایند جذب گاز بر روی صفحه g-SiC₂ است. به علاوه، این تغییرات بیانگر برهم‌کنش و اندروالسی اتم سیلیسیم با جفت‌های ناپیوندی اتم گوگرد است. این موضوع با توجه به شکل ۵. ب نیز تأیید می‌شود. در این قسمت مشاهده می‌شود که توابع موج اتم‌های گاز و صفحه همپوشانی لازم برای تشکیل پیوندهای شیمیایی مانند پیوند کووالانسی را ندارند و برهم‌کنش آنها تنها از نوع فیزیکی است.

پیش‌تر اشاره شد که الکترون‌های π ، از اتم‌های سیلیسیم صفحه دور شده و حول اتم‌های کربن تجمع کرده‌اند. از آنجایی که صفحه g-SiC₂ نسبت به g-SiC تعداد اتم‌های کربن بیشتری دارد، روی اتم‌های سیلیسیم آن کمبود بار بیشتری وجود دارد. بنابراین کمبود الکترون در مکان اتم‌های سیلیسیم، منجر به جذب جفت‌های ناپیوندی اتم گوگرد گاز به سمت اتم سیلیسیم شده است. در اینجا نیز برهم‌کنش مذکور هیبریدشدن اتم سیلیسیم را از sp^2 کمی به sp^3 نزدیک کرده و موجب برآمدگی آن به اندازه $0/40 \text{ \AA}$ نسبت به اتم‌های اطراف در صفحه g-SiC₂ (شکل ۵. الف) شده است. علاوه بر این، با کشیده شدن جفت الکترون‌های ناپیوندی گوگرد به سمت اتم سیلیسیم، بار منفی روی آن کاهش یافته و پیوندهای قطبی مولکول گاز تضعیف شده است. در شکل ۵. الف نیز مشاهده می‌شود که

(حسگرهای پلاتینی) برای آشکارسازی گاز H₂S وجود دارد. همچنین در بخش تحلیل ساختار الکترونی صفحات حسگر در حضور گاز سولفید هیدروژن، دیدیم که جذب مولکول این گاز روی صفحه‌های سیلی گرافن منجر به تغییر اندازه گاف نواری آنها نسبت به حالت منزوی به میزان ۱۵ MeV- و ۱۸ MeV+ به ترتیب برای صفحه‌های g-SiC و g-SiC₂ می‌شود. رابطه رسانندگی الکتریکی با مقدار انرژی گاف یک ماده نیم‌رسانا به صورت رابطه (۲) [۲۹ و ۳۰] است.

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \quad (2)$$

در این رابطه، k_B ثابت بولتزمن، T دما و E_g انرژی گاف نواری است. بر اساس این رابطه، درصد تغییرات نسبی رسانندگی (میزان پاسخ حسگر) صفحات سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ در اثر حضور مولکول H₂S به ترتیب برابر با ۳۸+ و ۳۳- درصد در دمای اتاق خواهد بود.

علاوه بر آن، با توجه به این که g-SiC در اثر جذب مولکول‌های گاز از نیم‌رسانای نوع n به نوع p تبدیل می‌شود و تقعر نوار ظرفیت از نوار هدایت آن بیشتر است، جرم مؤثر حامل‌های بار در حضور گاز کاهش می‌یابد. این مورد نیز باعث افزایش تحرک پذیری حامل‌ها و در نتیجه رسانندگی بیشتر حسگر بعد از جذب گاز می‌شود. اما در مورد g-SiC₂، نوع نیم‌رسانا در حضور گاز تغییر نمی‌کند و کاهش تقعر نوار هدایت نیز در ترکیب سیلی گرافن با گاز نسبت به نوار هدایت حسگر خالص، افزایش جرم مؤثر، کاهش قابلیت تحرک الکترون‌ها و در نتیجه کاهش رسانندگی ترکیب حاصل را به دنبال دارد. بنابراین، صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ می‌توانند در شمار حسگرهای مقاوم‌تی گاز H₂S قرار گیرند.

همانطور که در بالا اشاره شده نوع نیم‌رسانایی صفحه g-SiC پس از جذب گاز تغییر می‌کند (از نیم‌رسانای نوع n به نیم‌رسانای نوع p تبدیل می‌شود) و حامل‌های اکثریت بار آن از الکترون به حفره تبدیل می‌شود. این ویژگی صفحه g-SiC را در گروه حسگرهای مبتنی بر اثر سیبک گاز سولفید هیدروژن جای می‌دهد. تغییر نوع نیم‌رسانا مبنای عملکرد این نوع حسگر است. شکل ۸ نمایی نوعی از یک حسگر سیلی گرافنی گاز سولفید هیدروژن مبتنی بر اثر سیبک را به تصویر کشیده است.

که قبل از آن نیم‌رسانای نوع n بوده است. این خود یک سازوکار حسگری محسوب می‌شود که به آن اثر سیبک می‌گویند. در بخش بعدی درباره این سازوکار حسگری به طور مفصل صحبت خواهیم کرد.

در شکل ۷ نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) ترکیب صفحه g-SiC₂ با گاز سولفید هیدروژن به نمایش در آمده است.

در اینجا بر اساس نمودار چگالی حالت‌ها، عمدتاً هیبریدشدگی اوربیتال‌های گاز سولفید هیدروژن با حالت π اتم سیلیسیم قابل ملاحظه است که دلیل این موضوع بر هم‌کنش مولکول گاز با اتم سیلیسیم (قابل مشاهده در شکل ۵ از بخش قبل) است. در اثر هیبریدشدگی اوربیتال p_z (π) اتم سیلیسیم با اوربیتال p اتم گوگرد، جابه‌جایی بار به اندازه $0.36e$ از مولکول گاز به صفحه رخ داده است. همچنین جابه‌جایی بار در ناحیه جذب، افزونگی بار منفی در نزدیکی صفحه و کاستی آن در نزدیکی اتم گوگرد را به دنبال داشته و منجر به تولید یک میدان الکتریکی موضعی عمود بر صفحه شده است. میدان الکتریکی ایجاد شده می‌تواند باعث افزایش انرژی گاف نواری در ترکیب حاصل از مولکول گاز و ماده حسگر نسبت به g-SiC₂ خالص شود. نتیجه محاسبات ساختار نواری که در شکل ۷ ارائه شده، مؤید این مطلب است و نشان می‌دهد که گاف انرژی صفحه g-SiC₂ پس از جذب مولکول گاز به میزان ۱۸ MeV در مقایسه با حالت خالص آن افزایش یافته است. قابل توجه است که در اینجا نوع ماده حسگر پس از جذب گاز تغییر نکرده و همچنان نیم‌رسانای ذاتی مستقیم با گاف نواری واقع در نقطه Γ باقی مانده است.

۶. خصوصیات و سازوکارهای حسگری صفحات

سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ در حضور گاز سولفید

هیدروژن

همانطور که قبلاً در بخش بررسی ساختار هندسی گفته شد، در اثر جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ به ترتیب ۱۹۱ MeV و ۲۰۰ MeV انرژی حرارتی آزاد می‌شود. بنابراین با توجه به گرماده بودن فرایند جذب، امکان استفاده از این مواد در حسگرهای بر پایه انرژی گرمایی

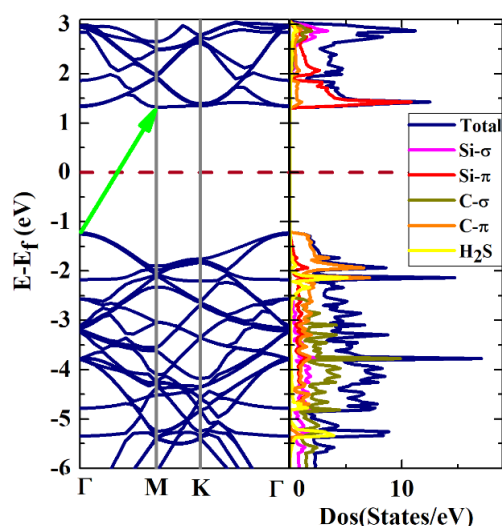
طرحواره ارائه شده در شکل ۸ متشکل از دو ماده نیم رسانا است که شامل صفحه g-SiC و ماده ای است که امکان جذب گاز سولفید هیدروژن را ندارد. با گرم شدن قسمتی از صفحه و نیم رسانای نوع n که در نزدیکی گرم کن قرار دارند، انرژی جنبشی حامل های اکثریت آنها افزایش یافته و به سمت اتصال-های فلزی (که دمای کمتری دارند) جابه جا می شوند. با توجه به این که پیش از حضور گاز بر روی صفحه حسگر، ماده g-SiC نیم رسانای نوع n است، اتصال های فلزی هر دو منفی بوده و عقربه گالوانومتر منحرف نخواهد شد. ولی پس از جذب مولکول سولفید هیدروژن روی صفحه g-SiC، ترکیب حسگر با گاز، نیم رسانای نوع p می شود. در این حالت با تجمع بارهای مخالف در اتصال های فلزی، اختلاف پتانسیلی بین آنها شکل گرفته که منجر به برقراری جریان در مدار و منحرف شدن عقربه گالوانومتر خواهد شد. شایان ذکر است که میزان جریان اندازه گیری شده متناسب با غلظت گاز جذب شده بر روی صفحه حسگر است.

با در نظر گرفتن آنچه که در این بخش مطرح شد واضح است که صفحه های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ از قابلیت آشکار سازی گاز سولفید هیدروژن به کمک سازوکارهای حرارتی و مقاومتی برخوردارند. علاوه بر این، حسگر سولفید هیدروژن مبتنی بر صفحه g-SiC می تواند از طریق سازوکار سیبک نیز حضور گاز سولفید هیدروژن در محیط را آشکار سازد.

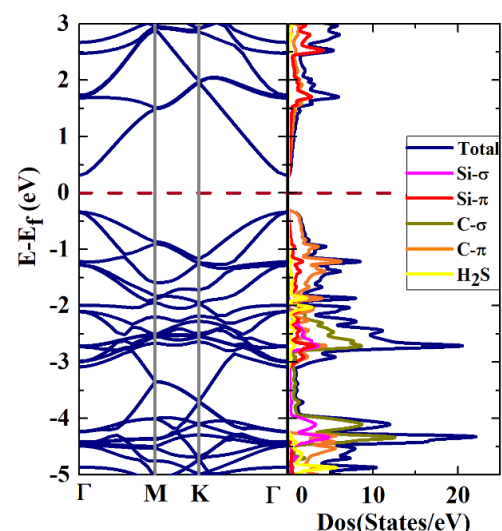
در خاتمه، به بررسی یکی از پارامترهای مهم در مورد حسگر گاز یعنی زمان بازیابی می پردازیم. این پارامتر امکان جداسازی سریع مولکول های گاز از سطح ماده حسگر پس از اتمام فرایند آشکار سازی را نشان می دهد. زمان بازیابی حسگر (τ) با استفاده از رابطه زیر به دست می آید [۳۱ و ۳۲].

$$\tau = A^{-1} e^{-\frac{E_{Ads}}{k_B T}} \quad (3)$$

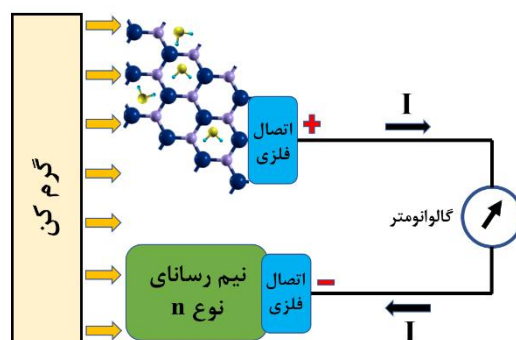
در این رابطه، A مقداری ثابت و برابر $10^{12} s^{-1}$ (مستقل از نوع ماده حسگر [۳۱ و ۳۲])، k_B ثابت بولتزمن، T دما و E_{Ads} انرژی جذب است. بر اساس این رابطه، زمان لازم برای بازیابی صفحه سیلی گرافن g-SiC (g-SiC₂) پس از آشکار سازی گاز H₂S در دمای اتاق برابر با ۱/۷۴ ns (۲/۳۳ ns) است که قابلیت این حسگرها در استفاده به دفعات را نشان می دهد. این در حالی



شکل ۶. ساختار نواری و نمودار چگالی حالت ها (کلی و به تفکیک حالت های اتمی) برای صفحه g-SiC در حضور گاز سولفید هیدروژن.



شکل ۷. ساختار نواری و نمودار چگالی حالت ها (کلی و به تفکیک حالت های اتمی) برای صفحه g-SiC₂ در حضور گاز سولفید هیدروژن.



شکل ۸. ساختار نوعی از حسگر گاز سولفید هیدروژن بر پایه اثر سیبک.

SiC و g-SiC₂ در حسگرهای مقاومتی گاز H₂S نیز وجود دارد.

- بعد از اتمام فرایند جذب، مولکول گاز روی صفحه g-SiC، نوع حامل‌های اکثریت ماده حسگر از الکترون به حفره تغییر می‌یابد که این مورد امکان به کارگیری سیلی گرافن مذکور را در آشکارساز گاز سولفید هیدروژن مبتنی بر اثر سیبک، نشان می‌دهد.
 - فرایند جذب گاز سولفید هیدروژن روی هر دو صفحه سیلی گرافن فیزیکی و ناشی از برهم‌کنش‌های واندروالسی است. از این رو، بازیابی مواد حسگر پس از جذب گاز در مدت زمان خیلی کوتاهی (حدود چند نانوثانیه) صورت می‌پذیرد. بنابراین امکان استفاده مجدد از حسگرهای مبتنی بر صفحات g-SiC و g-SiC₂ در زمان اندکی فراهم می‌شود.
- با توجه به نتایج آورده شده در بالا، سیلی گرافن‌های g-SiC و g-SiC₂ می‌توانند از طریق سازوکارهای متنوع حسگری (حرارتی، مقاومتی و اثر سیبک) حضور گاز سولفید هیدروژن را در محیط پیرامون خود آشکار کرده، در مدت زمان اندکی پس از جذب گاز بازیابی شده و به طور مؤثری به عنوان ماده حسگر در ساخت آشکارسازهای گاز سولفید هیدروژن به کار برده شوند.

است که فرایند جذب گاز روی خوشه g-SiC از نوع شیمیایی بوده [۱۸] و زمان بازیابی آن به مراتب بیشتر از صفحه g-SiC است.

۷. بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی و به کمک بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو، توانایی صفحات سیلی گرافن (g-SiC و g-SiC₂) در آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن از طریق مطالعه ویژگی‌های هندسی و الکترونی این صفحه‌ها قبل و بعد از جذب گاز، مورد مطالعه قرار گرفته و سازوکارهای متنوع حسگری آنها در پاسخ به گاز مذکور معرفی شده است. اهم نتایج به دست آمده به صورت زیر است:

- فرایند جذب گاز H₂S روی هر دو صفحه گرماده است، بنابراین می‌توان از سیلی گرافن‌های g-SiC و g-SiC₂ در حسگرهای بر پایه انرژی گرمایی (حسگرهای پلاتینی) به منظور آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن استفاده کرد.
- در نتیجه حضور گاز سولفید هیدروژن، گاف انرژی صفحه g-SiC و جرم مؤثر حامل‌های آن کاهش می‌یابد. در خصوص g-SiC₂، اما عکس این مورد اتفاق می‌افتد. در نتیجه امکان استفاده از صفحات g-

مراجع

1. A Afsari and M J Sarraf, *Superlattices and Microstructures* **138** (2020) 106362.
2. J R Kumar, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* **297** (2019) 126687.
3. D Raval, S K Gupta, and P N Gajjar, *Scientific Reports* **13** (2023) 699.
4. G Huang, et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **53** (2020) 325102.
5. W Rumbelha, E Whitley, P Anantharam, D Kim, and A Kanthasamy, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1378** (2016) 5.
6. J Sarfraz, D Tobjork, R Osterbacka, and M Linden, *IEEE Sensors Journal* **12** (2011) 1973.
7. R Srivastava, H Suman, S Shrivastava, and A Srivastava, *Chemical Physics Letters* **731** (2019) 136575.
8. H Dong, L Wang, L Zhou, T Hou, and Y Li, *Carbon* **113** (2017) 114.
9. R Safaiee, M M Golshan, and M. Khalifeh, *Journal of Materials Chemistry C* **10** (2022) 191.
10. C Wang, Y Wang, Z Yang, and N Hu, *Ceramics International* **47** (2021) 16367.
11. A Salmankhani, et al., *Journal of Carbon Research* **6** (2020) 74.
12. R Bogue, *Sensor Review* **34** (2014) 1.
13. M M Kadhim, et al., *Computational and Theoretical Chemistry* **1220** (2023) 113982.
14. S A Wella, M Syaputra, T D K. Wungu, and Suprijadi, *AIP Conference Proceedings*, 030039, 2016.
15. J Prasongkit, R G Amorim, S Chakraborty, R Ahuja, R H Scheicher, and V Amornkitbamrung, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 16934.

16. L J Zhou, Y F Zhang, and L M Wu, *Nano letters* **13** (2013) 5431.
17. D T Nguyen and M Q Le, *Superlattices and Microstructures* **98** (2016) 102.
18. S S Dindorkar and A Yadav, *Silicon* (2022) 1.
19. P Giannozzi, et al., *Journal of physics: Condensed matter* **21** (2009) 395502.
20. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
21. S Grimme, *Journal of computational chemistry* **27** (2006) 1787.
22. Z Zhao, Y Yong, Q Zhou, Y Kuang, and X Li, *ACS omega* **5** (2020) 12364.
23. N Delavari and M Jafari, *Solid State Communications* **275** (2018) 1.
24. H Shu, *Applied Surface Science* **559** (2021) 149956.
25. Y Zhao, J Zhao, and Q Cai, *Applied Surface Science* **440** (2018) 889.
26. W Li, et al., *Applied Surface Science* **509** (2020) 145193.
27. M F Saadi, R Safaiee, and M M Golshan, *Applied Surface Science* **481** (2019) 484.
28. S M Sze, and M K Lee, "Semiconductor Devices Physics and Technology," John Wiley, USA, (2012).
29. S Nasresfahani, R Safaiee, and M H Sheikhi, *Journal of Alloys and Compounds* **757** (2018) 382.
30. K S Chan, and T J E Dwight, *Results in Physics* **10** (2018) 5.
31. I Torres, S Mehdi Aghaei, A Rabiei Baboukani, C Wang, and S Bhansali, *C-Journal of Carbon Research* **4** (2018) 44.
32. H Cui, G Zhang, X Zhang, and J Tang, *Nanoscale Advances* **1** (2019) 772.