

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

چکیده:

هدف اصلی این مقاله بررسی توانایی صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ در آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن از طریق مکانیزم‌های 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 می‌باشد. 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 مکانیزم‌های 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، مکانیزم‌های حسگری متنوع به همراه زمان بازیابی اندک، صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ را به کاندید 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

بوی تخم مرغ فاسد دارند [۴]. استنشاق این گاز می‌تواند سلامت انسان را با مخاطراتی جدی روبرو سازد از جمله اینکه حس بویایی انسان در غلظت‌های بالاتر از 0.41 ppb از آن آسیب می‌بیند [۲]. علاوه بر این، سولفید هیدروژن سیستم عصبی و تنفسی انسان را مختل می‌کند. غلظت‌های بیش از 100 ppm آن عصب بویایی را کاملاً فلج می‌نماید 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

حسگرهای گاز جایگاه مهمی در صنعت، سیستم‌های 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 می‌باشد [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

¹ Part per billion

² Part per million

برای گاز سولفید 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 خمشی در دیگر نانوساختارها، برای کاربردهای حسگری و اکشن‌پذیری بالاتری دارند [۹ و ۸]. در بین نانوساختارهای دو بعدی، گرافن بدلیل خصوصیات برتری از قبیل هدایت الکتریکی بالا، نسبت سطح به حجم بزرگ، مناسب بودن قابلیت تحرک الکترون‌ها^۲ و انتقال بالستیک^۳، 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 تکنولوژی 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 گسترده شان می‌شود، گاف نواری صفر آن‌ها می‌باشد [۱۶]. از این رو 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 اینکه جذب اغلب گازها روی سیلیگرافن‌های $g-SiC$ 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^۴ (DFT) و نرم افزار کوانتوم اسپرسو^۵ [۱۹] مورد بررسی قرار گرفته و سپس بر اساس نتایج به دست آمده، مکانیزم‌های 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 مکانیزم اثر سیبک توسط حسگر مبتنی بر $g-SiC$ و مکانیزم‌های حرارتی و مقاومتی به وسیله هر دو حسگر مورد بحث اشاره نمود.

ترتیب ارائه مطالب در تحقیق حاضر به این صورت است که ابتدا روش محاسباتی مورد استفاده و جزئیات آن تشریح گردیده و سپس در بخش بعدی معتبر بودن روش محاسباتی خود را از طریق مقایسه نتایج به دست آمده برای سیلی گرافن‌های $g-SiC$ و $g-SiC_2$ (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 سیلیگرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ برای پایدارترین پیکربندی ترکیب آن‌ها با گاز سولفید هیدروژن ارائه می‌گردد. بررسی مکانیزم‌های 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

¹ Substrate

² Electron mobility

³ Ballistic transport

⁴ Density Functional Theory

⁵ Quantum ESPRESSO (QE)

پژوهش را برمی‌شماریم.

۲. جزییات روش بکارگیری DFT در محاسبات

نظری

جهت بررسی نظری جذب گاز سولفید هیدروژن روی صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ و تغییرات بوجود 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 می‌برد، مورد استفاده قرار گرفته است. شبه پتانسیل‌های بکار گرفته شده برای اجرای محاسبات از نوع فوق نرم بوده و همچنین برای در نظر گرفتن اثرات تبدیلی-همبستگی، آن‌ها را از نوع تابعی PBE^۱ با تقریب گرادیان تعمیم یافته^۲ (GGA) [۲۰] انتخاب نموده‌ایم. از آنجایی که برهمکنش بین مولکول گاز و صفحه‌های سیلی گرافن عمدتاً از نوع فیزیکی می‌باشد، 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} ۱۰-۶ در نظر گرفته شده است.

به منظور جلوگیری از برهمکنش بین صفحات تکرار شده به صورت دوره‌ای در راستای محور z، مقداری فضای خالی بین صفحات در نظر گرفته می‌شود. میزان این فضای خالی باید به نحوی باشد که برهم‌کنش بین صفحات به حداقل رسیده و در عین حال موجب افزایش زیاد حجم محاسبات نشود. بنابراین مقدار بهینه‌ی طول فضای خالی در راستای عمود بر صفحه‌های سیلی گرافن (محور z) مقداری است که از آن به بعد تغییرات انرژی کل ساختار خیلی ناچیز باشد. برای هر دو صفحه‌ی سیلی گرافن مورد مطالعه، مقدار بهینه‌ی 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

برداری‌های منطقه اول بریلوئن لازم است. معیار بهینه‌سازی این دو پارامتر نیز کاملاً مشابه با معیار در نظر گرفته شده برای میزان فضای خالی می‌باشد. بر این اساس، مقادیر بهینه‌ی انرژی قطع به دست آمده برای صفحه‌های g-SiC و g-SiC₂ به ترتیب Ry ۴۸ و Ry ۵۲ است. همچنین مقدار بهینه‌ی تعداد نقاط k برای هر دو صفحه ۹×۹×۱ شده است. برای به دست آوردن مکان تعادلی اتم‌ها در شبکه، فرایند واهلش ساختاری برای تمامی ترکیب‌های مورد بررسی این مقاله در هر سه راستا تا مادامی که نیروی وارد بر هر اتم حداکثر به Ry/Bohr ۰/۰۱ برسد، ادامه یافته است. بنابراین همانطور که در بخش‌های بعدی ملاحظه می‌شود، خصوصیات ساختاری و الکترونی آن‌ها با دقت بسیار خوبی به دست آمده است.

۳. سیلی گرافن‌های g-SiC و g-SiC₂: ارزیابی دقت

محاسبات

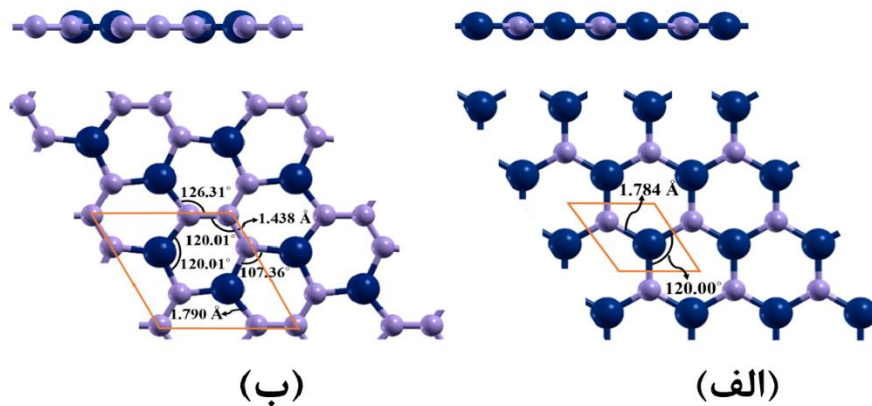
در این بخش با استفاده از پارامترهای ورودی و روش محاسباتی مطرح شده در بخش قبل، ویژگی‌های هندسی و الکترونی صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂ خالص را به دست آورده و با نتایج حاصل از پژوهش‌های پیشین مقایسه می‌کنیم. ساختار هندسی صفحه‌های سیلی گرافن g-SiC و g-SiC₂، به دست آمده از محاسبات ما در شکل ۱ آورده شده است. همچنین جدول ۱ حاوی خصوصیات هندسی صفحه‌های سیلی گرافن ذکر شده مربوط به تحقیق حاضر و نتایج استخراج شده از سایر پژوهش‌ها می‌باشد.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، صفحه‌های سیلی گرافن مورد بحث کاملاً تخت بوده و اتم‌های آن بر اساس هیبریداسیون sp^۲ با یکدیگر تشکیل پیوند داده‌اند.

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

^۱ Perdew-Burke-Ernzerhof

^۲ Generalized Gradient Approximation



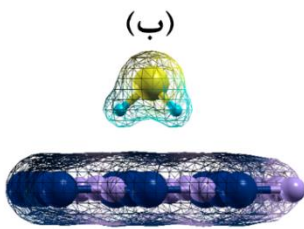
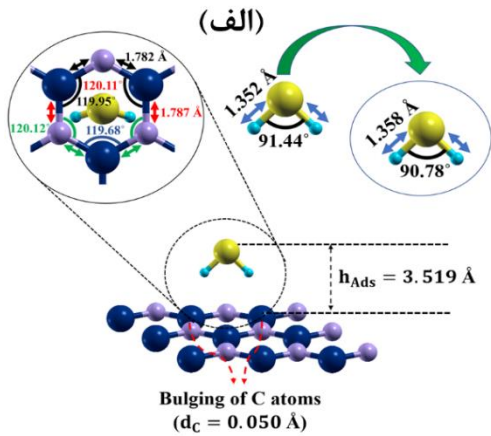
شکل ۱. ساختار هندسی صفحات سیلی گرافن: الف) g-SiC و ب) g-SiC₂ از نمای کنار و بالا. اتم‌های سیلیسیم با رنگ سورمه‌ای و اتم‌های کربن با رنگ بنفش نمایش داده شده‌اند.

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.

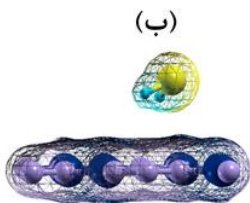
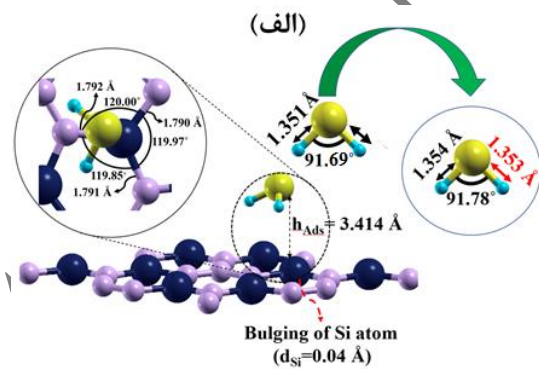
نرم افزار	زوایای پیوندی (درجه)				طول پیوندها (Å)		ثابت شبکه (Å)	ماده حسگر	مرجع
	C-C-Si	C-Si-C	Si-C-Si	C-C-C	Si-C	C-C			
QE	-	۱۲۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	-	۱/۷۸۴	-	۳/۰۹۰	g-SiC	تحقیق حاضر
DMol ³	-	-	-	-	۱/۷۷۰	-	۳/۰۷۰	g-SiC	[۲۲]
QE	-	۱۲۰/۰۰	۱۲۰/۰۰	-	۱/۷۷۹	-	۳/۰۸۱	g-SiC	[۲۳]
QE	۱۲۶/۳۱	۱۲۰/۰۱	۱۰۷/۳۶	۱۲۰/۰۱	۱/۷۹۰	۱/۴۴۸	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]

شده است. بنابراین 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 قسمت ب)) بیانگر این است که این ماده یک نیم رسانای ذاتی با گاف انرژی مستقیم برابر با 0.627 eV در نقطه Γ است که در انطباق با نتایج سایر گزارش‌ها (0.659 eV [۲۵] و 0.600 eV [۲۷]) می‌باشد. 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، می‌باشد.

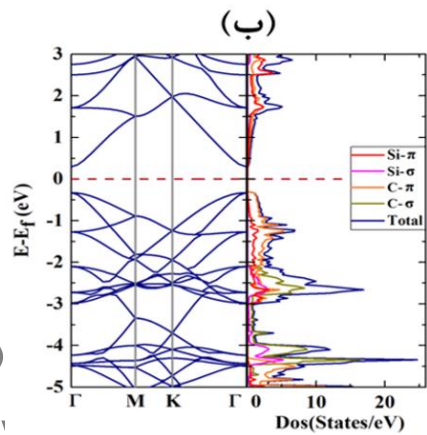
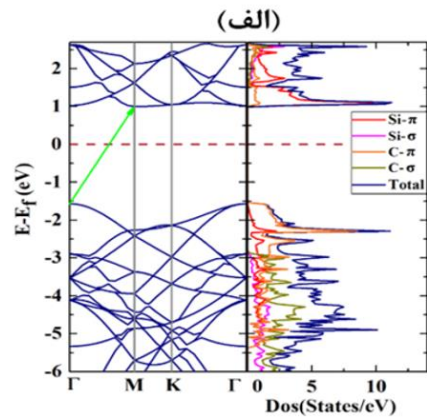
ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) به دست آمده از محاسبات برای سیلی گرافن - های g-SiC و g-SiC₂ در شکل ۲ ارائه شده است. همانطور که از ساختار نواری در قسمت (الف) این شکل مشاهده می‌شود، سیلی گرافن g-SiC یک نیم رسانای غیر مستقیم نوع n با اندازه گاف انرژی 2.563 eV می‌باشد که 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 حالت‌ها در شکل ۲ قسمت (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



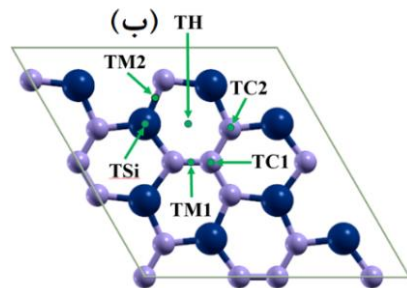
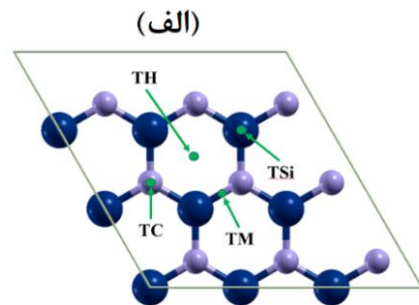
شکل ۴. الف) ساختار هندسی صفحه $g\text{-SiC}$ در حضور گاز سولفید هیدروژن (واهلش یافته) برای پایدارترین پیکربندی به همراه مشخصات هندسی مولکول گاز قبل و بعد از فرایند جذب، ب) نمایش گستره توابع موج اتمی مولکول گاز و صفحه حسگر. اتم گوگرد با رنگ زرد و اتم هیدروژن با رنگ آبی نمایش داده شده است، همچنین رنگ‌های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



شکل ۵. الف) ساختار هندسی صفحه $g\text{-SiC}_2$ در حضور گاز سولفید هیدروژن (واهلش یافته) برای پایدارترین پیکربندی به همراه مشخصات هندسی مولکول گاز قبل و بعد از فرایند جذب، ب) نمایش گستره توابع موج اتمی مولکول گاز و صفحه حسگر. رنگ-های قراردادی استفاده شده برای اتم‌های صفحه در شکل ۴ توضیح داده شده است.



شکل ۲. ساختار نواری و نمودار چگالی حالت‌ها (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) مربوط به الف) صفحه $g\text{-SiC}$ و ب) صفحه $g\text{-SiC}_2$.



شکل ۳. مکان‌های پرتقارن، الف) برای صفحه $g\text{-SiC}$ و ب) برای صفحه $g\text{-SiC}_2$.

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 دوره‌های در نرم افزار و عدم تشکیل زنجیرهای از این مولکول‌ها، یک ابریاخته‌ی ۳×۳ از شبکه‌ی g-SiC₂ و g-SiC از شبکه‌ی ۲×۲ 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 دوره‌های g-SiC₂ و g-SiC به ترتیب ۹/۲۷۰ Å و ۹/۹۹۲ Å می‌شود. به منظور مشخص کردن پایدارترین پیکربندی صفحه‌های g-SiC₂ و g-SiC در حضور گاز سولفید هیدروژن، با توجه به متفاوت بودن الکترونگاتیویته اتم‌های گوگرد و هیدروژن، مولکول این گاز را با دو جهت گیری 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 تقارن‌ترین 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 گردیده 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 دارای منفی‌ترین انرژی جذب، پایدارترین پیکربندی می‌باشد. دیگر پارامتر ارایه 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 می‌گردد.

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

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 قسمت (الف) از شکل ۴ مشاهده می‌شود که در ساختار واهلش یافته، اتم‌های هیدروژن گاز به سمت اتم‌های کربن از صفحه متمایل شده‌اند. مولکول سولفید هیدروژن دارای دوقطبی الکتریکی ذاتی است و اتم‌های هیدروژن سر مثبت دوقطبی را تشکیل می‌دهند. بنابراین نزدیک شدن آن‌ها به اتم‌های کربن صفحه که بدلیل بیشتر بودن الکترونگاتیویته آن‌ها نسبت به سیلیسیم محل تجمع الکترون‌های π هستند از نظر فیزیکی کاملاً قابل درک می‌باشد. در اثر این نزدیکی و برهمکنش‌های موجود، هیبریداسیون اتم‌های کربن از sp^2 (ساختار کاملاً مسطح) به sp^3 (ساختار چهاروجهی) کمی نزدیک شده و یک برآمدگی به اندازه ۰/۵۰ Å در ناحیه‌ی جذب برای اتم‌های کربن مذکور ایجاد شده است.

جدول ۲. پیکربندی‌های جذب (قبل (اولیه) و بعد از واهلش (نهایی) ساختاری) گاز سولفید هیدروژن روی صفحه‌های g-SiC و g-SiC₂ به همراه انرژی (E_{Ads}) و ارتفاع جذب (h_{Ads}) آن‌ها (پیکربندی‌هایی که برای معرفی آن‌ها از نماد \parallel استفاده شده است معرف حالتی می‌باشند 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}	

است. این موارد ناشی از نزدیک شدن الکترون‌های π حول اتم‌های کربن صفحه به اتم‌های هیدروژن گاز است که کاهش قطبیت پیوندها در مولکول گاز و تضعیف آنها را بدنبال دارد. همچنین این امر منجر به کاهش دافعه‌ی جفت الکترون‌های پیوندی و کوچک شدن زاویه پیوندی شده است. گستره توابع موج اتمی که در قسمت (ب) از شکل ۴ آورده شده، حاکی از عدم همپوشانی موثر توابع موج مولکول گاز و صفحه برای تشکیل پیوند شیمیایی می‌باشد. بنابراین، جذب فیزیکی مولکول گاز روی صفحه g-SiC از طریق برهم‌کنش‌های

علاوه بر این، از مقایسه‌ی ساختار هندسی صفحه در قسمت (الف) و شکل ۱ درمی‌یابیم 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 گردیده 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 می‌شود که طول پیوندهای مولکول گاز، پس از جذب، اندکی افزایش یافته و زاویه بین آن‌ها نیز کمی کوچک شده

واندروالسی به ویژه برهم‌کنش دو قطبی-دوقطبی (دوقطبی مولکول گاز و دوقطبی القایی در ناحیه جذب از صفحه) در اینجا نیز تایید می‌شود. این امر موجب برگشت‌پذیری سریع حسگر بعد از اتمام استفاده از آن، بدون دخالت هیچ عامل خارجی می‌شود. ساختار هندسی پایدارترین پیکربندی صفحه $g\text{-SiC}_2$ 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 راس اتم سیلیسیم مذکور کمی کوچکتر شده‌اند. در نتیجه، تقارن هندسی صفحه تقریباً حفظ شده که این امر همراه با فاصله جذب به دست آمده، تاییدی بر فیزیکی بودن فرایند جذب گاز بر روی صفحه $g\text{-SiC}_2$ می‌باشد. به علاوه، این تغییرات بیانگر برهم‌کنش و اندروالسی اتم سیلیسیم با جفت‌های ناپیوندی اتم گوگرد است. این موضوع با توجه به قسمت (ب) از شکل ۵ نیز تایید می‌شود. در این قسمت مشاهده می‌شود که توابع موج اتم‌های گاز و صفحه همپوشانی لازم برای تشکیل پیوندهای شیمیایی مانند پیوند کولانسی 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 صفحه‌ی $g\text{-SiC}_2$ نسبت به $g\text{-SiC}$ 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 هیبریداسیون 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 $g\text{-SiC}_2$ (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 قسمت (الف) نیز مشاهده

می‌شود که طول پیوندها در مولکول گاز افزایش یافته است. همچنین کاهش دافعه‌ی 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 ماده‌ی حسگر اولیه می‌شود که در بخش بعد به طور مفصل بیان خواهد شد.

۵. خصوصیات الکترونی صفحه‌های سیلی‌گرافن $g\text{-SiC}$ و $g\text{-SiC}_2$ در حضور گاز سولفید هیدروژن

ساختار نواری و نمودار چگالی حالت‌های الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) صفحه‌ی $g\text{-SiC}$ پس از جذب مولکول گاز در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به نمودار چگالی حالت‌ها، پهن شدگی و در نتیجه هیبرید شدگی 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 جابجایی بار به اندازه $0/20 e$ از اتم‌های کربن صفحه به سمت اتم‌های هیدروژن گاز شده است. این جابجایی بار و نواحی با افزونگی (مجاور مولکول گاز) و کاستی (مجاور صفحه) بار ایجاد شده در ناحیه‌ی جذب، یک میدان الکتریکی موضعی با مولفه‌ی موازی با صفحه تولید کرده است. مولفه‌ی موازی میدان الکتریکی منجر به افزایش شیب (تغییر) [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 $g\text{-SiC}$ 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 $g\text{-SiC}$ منزوی 15 meV کاهش داشته که می‌تواند منجر به تغییر هدایت الکتریکی ماده حسگر شود. علاوه بر آن، جابجایی بار از صفحه به سمت مولکول گاز باعث شده که صفحه $g\text{-SiC}$ پس از جذب گاز به یک نیم رسانای نوع p تبدیل شود

در حالیکه قبل از آن نیم رسانای نوع n بوده است. این خود یک مکانیزم حسگری محسوب می‌شود که به آن اثر سیبک می‌گویند. در بخش بعدی درباره این مکانیزم حسگری بطور مفصل صحبت خواهیم کرد.

در شکل ۷ نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی (کلی و به تفکیک حالت‌های اتمی) ترکیب صفحه $g-SiC_2$ 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 هم کنش مولکول گاز با اتم سیلیسیم (قابل مشاهده در شکل ۵ از بخش قبل) می‌باشد. در اثر هیبریدشدگی اوربیتال p_z (π) اتم سیلیسیم با اوربیتال p اتم گوگرد، جابجایی بار به اندازه $e/0.36$ از مولکول گاز به صفحه رخ داده است. همچنین جابجایی 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 $g-SiC_2$ خالص شود. نتیجه محاسبات ساختار نواری که در شکل ۷ ارایه شده، موید این مطلب است و نشان می‌دهد که گاف انرژی صفحه $g-SiC_2$ پس از جذب مولکول گاز به میزان 18 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 نیم رسانای ذاتی مستقیم با گاف نواری واقع در نقطه Γ باقی مانده است.

۶. خصوصیات و مکانیزم‌های حسگری صفحات سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ 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 $g-SiC_2$ به ترتیب 191 meV و 200 meV انرژی حرارتی آزاد می‌گردد. بنابراین با توجه به گرماده بودن فرایند جذب، امکان استفاده از این مواد در حسگرهای بر پایه‌ی انرژی گرمایی

(حسگرهای پلاتینی) برای آشکارسازی گاز H_2S 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 15 meV و 18 meV به ترتیب برای صفحه‌های $g-SiC$ و $g-SiC_2$ می‌گردد. رابطه‌ی رسانندگی الکتریکی با مقدار انرژی گاف یک ماده نیم رسانا به صورت رابطه (۲) [۲۹ و ۳۰] می‌باشد.

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

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 $g-SiC_2$ در اثر حضور مولکول H_2S به ترتیب برابر با $38+$ و $33-$ درصد در دمای اتاق خواهد بود.

علاوه بر آن، با توجه به اینکه $g-SiC$ 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 موثر 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 $g-SiC_2$ ، 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 موثر، کاهش قابلیت تحرک الکترون‌ها و در نتیجه کاهش رسانندگی ترکیب حاصل را به دنبال دارد. بنابراین، صفحه‌های سیلی گرافن $g-SiC$ و $g-SiC_2$ می‌توانند در شمار حسگرهای مقاومتی گاز H_2S قرار گیرند.

همانطور که در بالا اشاره شده نوع نیم‌رسانایی صفحه $g-SiC$ پس از جذب گاز تغییر می‌کند (از نیم‌رسانای نوع n به نیم رسانای نوع p تبدیل می‌شود) و حامل‌های اکثریت بار آن از الکترون به حفره تبدیل می‌گردد. 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.

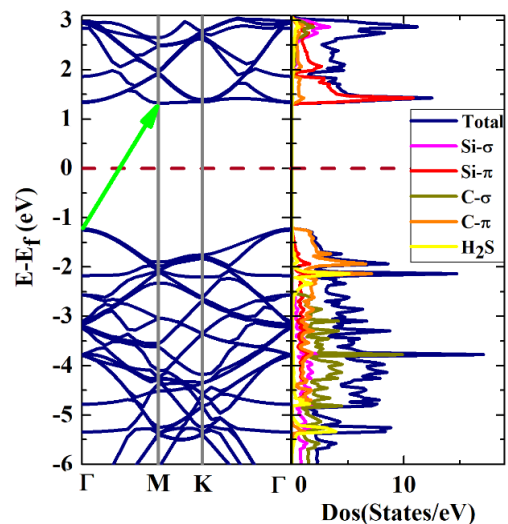
شما تیک ارائه شده در شکل ۸ متشکل از دو ماده نیم رسانا شامل صفحه $g\text{-SiC}$ و مادهای که امکان جذب گاز سولفید هیدروژن را ندارد، می باشد. با گرم شدن قسمتی از صفحه و نیم رسانای نوع n که در نزدیکی گرم کن قرار دارند، انرژی جنبشی حامل های اکثریت آنها افزایش یافته و به سمت اتصال های فلزی (که دمای کمتری دارند) جابجا می شوند. با توجه به اینکه پیش از حضور گاز بر روی صفحه حسگر، ماده $g\text{-SiC}$ نیم رسانای نوع n است، اتصال های فلزی هر دو منفی بوده و عقربه گالوانومتر منحرف نخواهد شد. در صورتیکه پس از جذب مولکول سولفید هیدروژن روی صفحه $g\text{-SiC}$ ، 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 انداز گیری شده متناسب با غلظت گاز جذب شده بر روی صفحه حسگر می باشد.

با در نظر گرفتن آنچه که در این بخش مطرح شد واضح است که صفحه های سیلی گرافن $g\text{-SiC}$ و $g\text{-SiC}_2$ از قابلیت آشکار سازی گاز سولفید هیدروژن به کمک مکانیزم های حرارتی و مقاومتی برخوردار می باشند. علاوه بر این، حسگر سولفید هیدروژن مبتنی بر صفحه $g\text{-SiC}$ می تواند از طریق مکانیزم سیبک نیز حضور گاز سولفید هیدروژن در محیط را آشکار سازد.

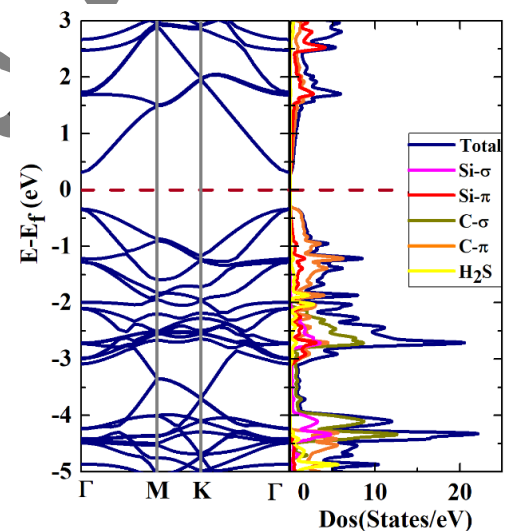
در خاتمه، به بررسی یکی از پارامترهای مهم در مورد حسگر گاز یعنی زمان بازیابی می پردازیم. این پارامتر امکان جدا شدن سریع مولکول های گاز از سطح ماده حسگر پس از اتمام فرایند آشکار سازی را نشان می دهد. زمان بازیابی حسگر (τ) با استفاده از رابطه زیر به دست می آید [۳۱ و ۳۲].

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

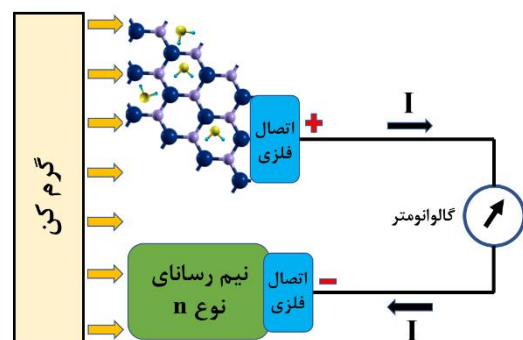
در این رابطه A مقداری ثابت و برابر $10^{12} S^{-1}$ (مستقل از نوع ماده حسگر [۳۱ و ۳۲])، k_B ثابت بولتزمن، T دما و E_{Ads} انرژی جذب می باشد. بر اساس این رابطه، زمان لازم برای بازیابی صفحه سیلی گرافن $g\text{-SiC}$ ($g\text{-SiC}_2$) پس از آشکار سازی گاز H_2S در دمای اتاق برابر با $1/74 ns$ با $(2/33 ns)$ است که قابلیت



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



شکل ۷. ساختار نواری و نمودار چگالی حالت ها (کلی و به تفکیک حالت های اتمی) برای صفحه $g\text{-SiC}_2$ در حضور گاز سولفید هیدروژن.



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

این حسگرها در استفاده به دفعات را نشان می‌دهد. این در حالیست که فرایند جذب گاز روی کلاستر g-SiC از نوع شیمیایی بوده [۱۸] و زمان بازیابی آن به مراتب بیشتر از صفحه g-SiC می‌باشد.

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-SiC₂ و g-SiC) در آشکارسازی گاز سولفید هیدروژن از طریق مطالعه‌ی ویژگی‌های هندسی و الکترونی این صفحه‌ها قبل و بعد از جذب گاز، مورد مطالعه قرار گرفته و مکانیزم‌های متنوع حسگری آن‌ها در پاسخ به گاز مذکور معرفی گردیده است. اهم نتایج به دست آمده به صورت زیر می‌باشد:

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

مراجع

- می‌افتد. در نتیجه امکان استفاده از صفحات g-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 سیلیگرافن مذکور را در آشکارساز گاز سولفید هیدروژن مبتنی بر اثر سیبک، نشان می‌دهد.
 - فرایند جذب گاز سولفید هیدروژن روی هر دو صفحه سیلیگرافن فیزیکی و ناشی از برهمکنش‌های واندروالسی می‌باشد. 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 می‌گردد.
- با توجه به نتایج آورده شده در بالا، سیلی گرافن‌های g-SiC و g-SiC₂ می‌توانند از طریق مکانیزم‌های متنوع حسگری (حرارتی، مقاوم‌تی و اثر سیبک) حضور گاز سولفید هیدروژن را در محیط پیرامون خود آشکار نموده، در مدت زمان اندکی پس از جذب گاز بازیابی شده و به طور موثری به عنوان ماده‌ی حسگر در ساخت آشکارسازهای گاز سولفید هیدروژن به کار برده شوند.

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., C 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.