

خواص ساختاری و الکترونی تک لایه SiC_2 در حضور گاز استالدهید: امکان سنجی کاربرد به عنوان حسگر گاز

خلیل صیدالی جوانمردی، زهرا کرمی هرستانی*

گروه مهندسی برق، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده: در مقاله پیش رو، به بررسی تاثیر جذب مولکول استالدهید بر خواص ساختاری و الکترونی تک لایه SiC_2 با استفاده از نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. به این منظور، پیکربندی های مختلف جذب مولکول بر روی تک لایه مورد بررسی قرار گرفته و پایدارترین ساختار براساس انرژی جذب گزارش شده است. نتایج نشان داد که مولکول استالدهید به صورت فیزیکی با انرژی در حدود 0.310eV بر روی SiC_2 جذب می شود. مقایسه ساختار نواری و چگالی حالات SiC_2 قبل و بعد از جذب مولکول استالدهید نشان داد که گاف انرژی و فاصله تراز فرمی تا نوار هدایت پس از جذب استالدهید به ترتیب 0.006eV و 0.008eV افزایش می یابد که می تواند موجب کاهش هدایت الکتریکی تک لایه گردد. بر اساس محاسبات انجام شده از تک لایه SiC_2 میتوان به عنوان حسگر گاز استالدهید براساس تغییر هدایت، تغییر گرمای واکنش یا به عنوان سطح جاذب در حسگرهای گاز پیزوالکتریک بهره برد.

واژگان کلیدی: SiC_2 ، استالدهید، نظریه تابعی چگالی

Zahra.karamiherastani@iau.ac.ir

است [۲]. استنشاق مستقیم استالدهید می تواند موجب سردرد، تهوع، سوزش چشم، استفراغ و مشکلات حاد تنفسی شود. همچنین مطالعات انجام شده نشان داده است که ساختار ماده استالدهید می تواند موجب جهش ژنتیکی، واکنش با DNA، کاهش غلظت ویتامین B_۱ و ایجاد تغییر در ساختار سلول های خونی در بدن انسان شود [۲، ۳]. همچنین این ماده در بازدم تنفسی افراد مبتلا به سرطان ریه نیز مشاهده شده است؛ بنابراین به عنوان یکی از نشان گرهای زیستی جهت تشخیص بیماری شناخته می شود [۴]. استالدهید همچنین می تواند برای تشخیص کیفیت مواد غذایی نیز مورد استفاده قرار گیرد [۵]. همه آنچه بیان شد، نیاز مبرم توسعه حسگر با کارایی بالا جهت تشخیص استالدهید به منظور نظارت بر محیط زیست، کنترل کیفیت مواد

۱- مقدمه

با صنعتی و مدرن شدن ابزارآلات، آلودگی هوا به تهدید جدی برای انسان و موجودات تبدیل شده است. صنایع با تولید آلاینده های اصلی مانند آلدئیدها، فرمالدئیدها و استالدهید به عنوان محصولات جانبی، موجب آلودگی بیش از پیش محیط زیست شده اند [۱]. استالدهید با نام سیستماتیک اتانال یک ترکیب شیمیایی آلی فرار (VOC) با فرمول CH_3CHO می باشد که بر اساس فهرست تهیه شده توسط آژانس محیط زیست ایالات متحده، در بین ۳۳ آلاینده هوا قرار دارد. استالدهید به دنبال سوزاندن سوخت های فسیلی تولید می شود. همچنین در خروجی آگروز خودروها، صنایع شیمیایی و آزمایشگاه ها مشاهده شده

باتوجه به توضیحات ارائه شده در این مقاله به امکان سنجی استفاده از SiC_2 جهت تشخیص استالدهید پرداخته شده است.

۲- روش محاسبات

محاسبات مقاله حاضر با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو [۳۰] انجام شده است. این بسته محاسباتی بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه پتانسیل و توابع پایه امواج تخت، به حل معادلات تک ذره کوهن شم می پردازد. در این مقاله، از شبه پتانسیل های فوق نرم و تابعی تبدلی-همبستگی گرادیان تعمیم یافته [۳۱] استفاده شده است.

ابریخته به کار رفته در انجام محاسبات، نانو صفحه دوبعدی SiC_2 در ابعاد $10,30 \text{ \AA}$ در راستای X و Y و فضای 15 \AA در راستای Z می باشد. به منظور دقت محاسبات مربوط به انرژی جذب، نیروهای واندروالسی با استفاده از روش DFT-D2 در نظر گرفته شده است [۳۲]. انرژی قطع بر روی 45 Ry تنظیم شده و واهلش ساختاری هندسی در هر سه بعد تا نیروی 0.001 Ry/a0 وارد بر هر اتم ادامه یافت. تعداد نقاط K و انرژی قطع بر اساس بهینه سازی های بدست آمده به ترتیب $9 \times 9 \times 1$ و 45 Ry در نظر گرفته شد. انرژی جذب (Eads) به صورت رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\text{Eads} = \text{Etot}(\text{SiC}_2 - \text{Acetaldehyde}) - \text{Etot}(\text{SiC}_2) - \text{Etot}(\text{Acetaldehyde}) \quad (1)$$

که در آن $\text{Etot}(\text{SiC}_2 - \text{Acetaldehyde})$ انرژی کل نانوصفحه SiC_2 در معرض استالدهید، $\text{Etot}(\text{SiC}_2)$ انرژی کل نانوصفحه SiC_2 خالص و $\text{Etot}(\text{Acetaldehyde})$ انرژی کل استالدهید در حالت منزوی می باشد. به طور کلی، $\text{Eads} < 0$ نشان دهنده فرآیند جذب به طور خود به خودی و گرماده می باشد. جهت بررسی حساسیت خواص الکترونی صفحه SiC_2 به مولکول استالدهید، ساختار نواری و همچنین چگالی حالات قبل و بعد از جذب محاسبه می شود.

۳- بحث در نتایج

در این بخش، ابتدا به مطالعه صفحه خالص پرداخته شده است. سپس خواص ساختاری و الکترونی آن در مجاورت گاز استالدهید

غذایی، جلوگیری از تاثیرات مخرب بر ارگان های بدن انسان و شناسایی بیماری ها را نشان می دهد.

روش های متعددی از جمله کروماتوگرافی گازی [۶، ۷]، حسگرهای الکتروشیمیایی [۸] و حسگرهای اکسید فلز نیمه هادی [۹-۱۱] جهت شناسایی استالدهید معرفی شده اند. اخیراً نانو ساختارها جهت شناسایی گازها مورد توجه قرار گرفته اند. حسگرهای مبتنی بر نانومواد به واسطه قابلیت پذیری، حساسیت بالا، قابل اطمینان بودن، تکرار پذیری، قابلیت کوچک سازی، استحکام بالا و مقرون به صرفه بودن گزینه مناسبی جهت شناسایی گازها هستند [۱۲].

از جمله نانو ساختارها و نانومواد پر کاربرد جهت تشخیص گازها، مواد مبتنی بر بستر گرافن [۱۳] می باشند. گرافن دارای خواص منحصر به فردی می باشد و در حوزه های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله این مطالعات می توان به ترانزیستورهای اثر میدان و تاثیر آنها در کوتاه شدن طول کانال [۱۴]، ساخت حسگر جهت تشخیص و شناسایی گازهای سمی [۱۵، ۱۶]، طراحی سلول های خورشیدی [۱۷، ۱۸]، آشکارساز نوری [۱۹، ۲۰]، زیست حسگرها [۲۱] و ... اشاره کرد.

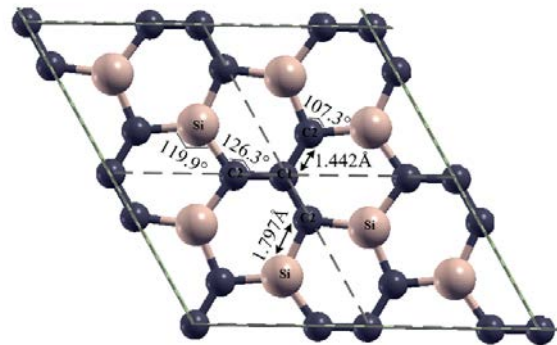
علی رغم خواص منحصر به فرد گرافن، این ماده به دلیل گاف انرژی صفر ذاتی، توانایی شناسایی گازهای با خاصیت جذب ضعیف را ندارد. از جمله روش های افزایش حساسیت گرافن نسبت به گازها و همچنین کنترل گاف انرژی، اضافه نمودن ناخالصی می باشد. در مراجع متعدد اتم های مختلف از جمله بورون، تیتانیوم، آهن، نیکل، کبالت و مس با هدف بهبود بخشیدن جذب بصورت ناخالصی به گرافن اضافه شدند [۱۵، ۲۲، ۲۳]. از بین تمامی ناخالصی ها، سیلیکون (Si) بهترین ماده برای کنترل گاف انرژی گرافن می باشد. اضافه کردن Si به عنوان ناخالصی موجب ایجاد ماده جدید سیلیکون گرافن شد که به صورت ساختارهای SiC_7 ، SiC_3 ، SiC_2 و Si ظاهر می شود [۲۴، ۲۵]. SiC_2 با سلول واحد شامل دو اتم سیلیکون و چهار اتم کربن، ضمن داشتن مراکز فعال جذب بیشتر، تمامی خواص منحصر به فرد گرافن شامل سطح ویژه بزرگ، قابلیت تحرک حامل بالا [۲۶]، پایداری حرارتی و مکانیکی بالا را دارد [۲۷، ۲۸]. از سوی دیگر به دلیل وجود دو اتم سیلیکون در هر سلول واحد این ساختار، به راحتی در مدارهای الکتریکی ادغام می شود [۲۹].

مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج مرجع [۳۳] تطبیق دارد.

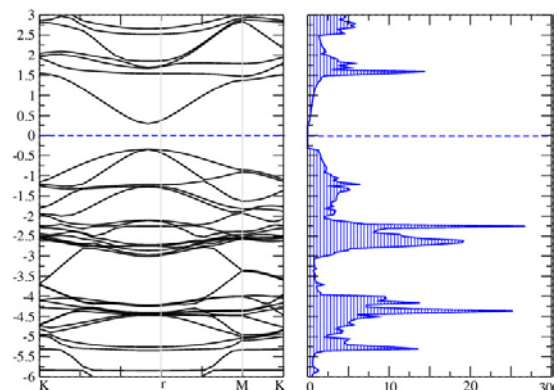
۳-۱- مطالعه صفحه SiC_2 - اعتبارسنجی

این بخش به مطالعه تک لایه SiC_2 خالص و مقایسه آن با نتایج گزارش شده توسط پژوهشگران (جهت اعتبارسنجی) اختصاص یافته است. ابریاخته 2×2 ، SiC_2 واهلش یافته به همراه طول پیوندها و زوایا در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار سلولی ابریاخته SiC_2

مقایسه پارامترهای ساختاری نمایش داده شده با مرجع [۳۳] صحت نتایج بدست آمده را به خوبی تایید می کند. نمودار ساختار نواری و چگالی حالات مربوط به صفحه SiC_2 خالص در شکل ۲ نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود SiC_2 خالص یک نیمه هادی با گاف مستقیم 0.616 eV است. تراز فرمی تقریباً در وسط گاف قرار دارد. هرچند مطالعه دقیق، حاکی از نزدیک بودن تراز فرمی به میزان 47 meV به تراز هدایت، در مقایسه با تراز ظرفیت است. که نشان دهنده اندکی خاصیت n-type این ماده است. ساختار نواری و چگالی حالات بدست آمده کاملاً با

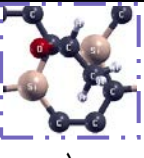
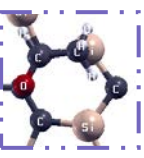
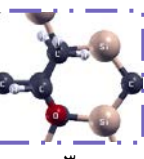
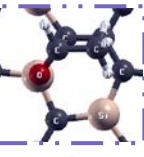
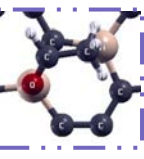


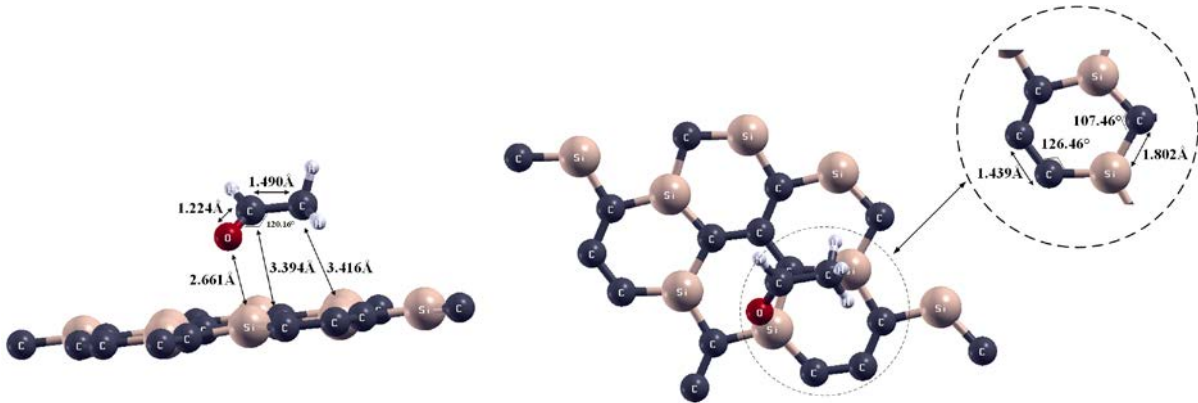
شکل ۲. نمودار ساختار نواری و چگالی حالات صفحه SiC_2

۳-۲- مطالعه جذب استالدهید بر روی SiC_2

به منظور یافتن موقعیت جذب بهینه مولکول استالدهید بر روی صفحه SiC_2 پنج موقعیت مختلف نشان داده شده در جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفت. انرژی جذب مربوط به هر ساختار نیز گزارش شده است. همان طور که ملاحظه می شود جذب، خود به خودی و در محدوده فیزیکی می باشد. مقایسه مقادیر انرژی جذب، نشان دهنده پایداری موقعیت ۵ نسبت به سایر موقعیت ها می باشد. موقعیت جذب بهینه به همراه طول پیوند، زوایا و فاصله تا سطح SiC_2 پس از واهلش در شکل ۳ نشان داده شده است.

جدول ۱. پیکربندی های مختلف جذب استالدهید بر روی SiC_2

پیکربندی ها	انرژی جذب (eV)
	-۰/۲۳۱
	-۰/۲۵۰
	-۰/۲۶۰
	-۰/۲۹۶
	-۰/۳۱۰



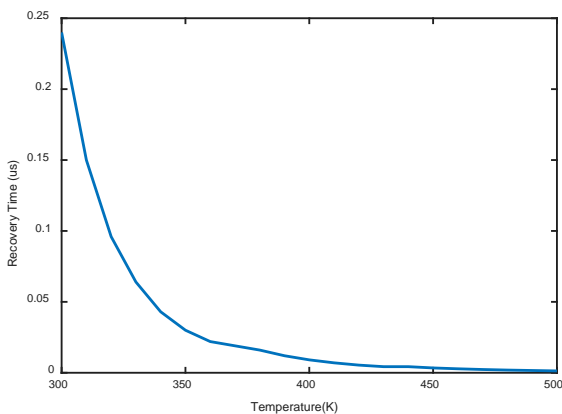
شکل ۳. پیکربندی پنجم (موقعیت بهینه) به همراه طول پیوند، زوایا و فاصله تا سطح SiC₂ پس از واهلش

از جذب گاز منجر به تغییر فرکانس ارتعاش می‌شود. با توجه به اینکه انرژی جذب در محدوده جذب فیزیکی است، بازگشت پذیری حسگر پس از خروج از محیط حاوی استالدهید قابل تضمین می‌باشد.

زمان بازیابی (τ)، زمان مورد نیاز برای واجذب مولکول استالدهید از صفحه‌ی SiC₂ می‌باشد که بصورت رابطه ۲ قابل محاسبه است [۳۴]:

$$\tau = A^{-1} e^{(-E_a/K_B T)} \quad (2)$$

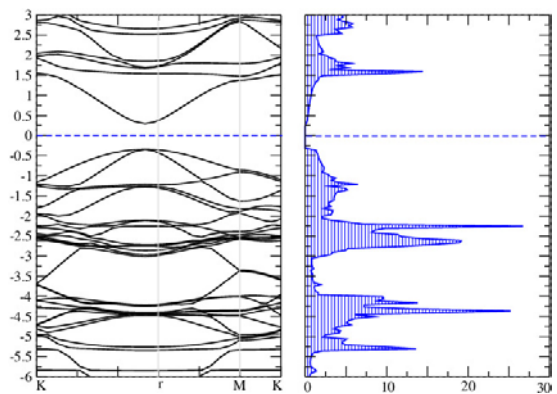
در این رابطه طبق مطالعات قبل $A = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ، E_a انرژی جذب، K_B ثابت بولتزمن و T دما بر حسب کلین می‌باشد. رفتار زمان بازیابی صفحه SiC₂ برای واجذب مولکول استالدهید بر حسب دما مطابق شکل ۵ رسم شده است. به وضوح قابل ملاحظه است که فرآیند واجذب استالدهید با افزایش دما تسهیل می‌یابد.



شکل ۵: رفتار زمان بازیابی بازجذب استالدهید بر روی SiC₂ بر حسب دما

زمان بازیابی در دمای اتاق (۳۰۰°K) ۲۴/۲ میکروثانیه می‌باشد. در دماهای بالاتر، τ کاهش می‌یابد که منجر به برگشت پذیری

ساختار نواری و چگالی حالات پس از جذب استالدهید در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رود با توجه به جذب ضعیف فیزیکی، ساختار نواری SiC₂ پس از جذب استالدهید چندان متاثر نشده است. طبق بررسی‌های انجام شده گاف انرژی و فاصله تراز فرمی تا تراز هدایت پس از جذب به ترتیب ۰/۰۰۸ eV و ۰/۰۰۶ eV افزایش می‌یابد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که هدایت تک لایه SiC₂ پس از جذب استالدهید کاهش می‌یابد.

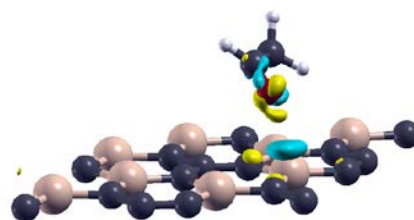


شکل ۴. ساختار نواری و چگالی حالات موقعیت بهینه پس از جذب استالدهید

بر اساس نتایج بدست آمده، SiC₂ خالص عملکرد ضعیفی جهت شناسایی استالدهید به وسیله روش‌های مبتنی بر تغییر مقاومت دارد. با این وجود، با توجه به انرژی جذب بدست آمده (۰/۰۳۱ eV) می‌توان از آن جهت شناسایی بر اساس روش گرماسنجی استفاده کرد. این حسگرها براساس گرمای واکنش ناشی از جذب، جهت شناسایی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین از SiC₂ می‌توان به عنوان ماده جاذب حسگرهای پیزوالکتریک نیز استفاده نمود. در این حسگرها، تغییرات جرم پس

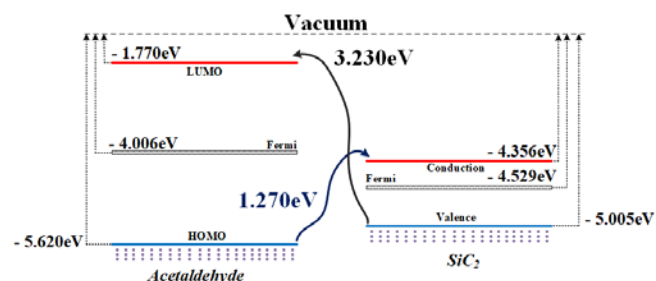
- بالای حسگر می شود.
- گاف انرژی و فاصله تراز فرمی تا هدایت بعد از جذب استالدهید افزایش جزئی دارد.
- مولکول استالدهید ضمن جذب بر روی صفحه SiC_2 بار از دست می دهد.
- SiC_2 به عنوان حسگر گاز مقاومتی عملکرد ضعیفی دارد که می توان با اعمال ناخالصی مناسب یا نقص در ساختار، آن را بهبود بخشید.
- با توجه به انرژی جذب استالدهید بر روی SiC_2 می توان از SiC_2 به عنوان حسگر بر مبنای گرمای واکنش یا به عنوان سطح جاذب حسگرهای پیزوالکتریک با زمان بازیابی سریع استفاده نمود.

انتقال و بازتوزیع بار حین جذب استالدهید بر روی صفحه مورد محاسبه قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که مولکول استالدهید ضمن جذب بر روی صفحه SiC_2 بار از دست می دهد. شکل ۶ تغییرات چگالی بار پس از جذب را نشان می دهد.



شکل ۶. باز توزیع چگالی بار الکتریکی جذب استالدهید بر روی SiC_2 (افزایش چگالی بار، کاهش چگالی بار)

به منظور بررسی فرایند انتقال بار می توان از نمودار انرژی تک لایه خالص و مولکول استالدهید منزوی مطابق با شکل ۷ استفاده نمود. همانطور که ملاحظه می شود مسیر محتمل برای انتقال بار، از مولکول استالدهید به صفحه SiC_2 می باشد.



شکل ۷. مسیر انتقال بار از استالدهید به صفحه SiC_2

مراجع

1. D.Calestani, R.Mosca, Zanichelli, M.Villani, A.Zappettini, J. Mater. Chem., 21(39), 15532 (2011).
2. G.K.Mani, J.B.B. Rayappan, Sens. Actuators B Chem, 223, 343(2016) .
3. L.Zhang, M.Zhou, and S. Dong, Anal. Chem, 84(23),10349(2012).
4. P.Fuchs, et al., UICC, 126(11), 2663(2010).
5. P.Patil, et al., Mater Sci Semicond, 101, 76 (2019).
6. D.Klensporf, H.H. Jeleń, Polish J. Food Nutr. Sci, 14(4), 389(2005).
7. X.Guan, E.Rubin, and H. Anni, Alcohol. Clin. Exp, 36(3), 398(2012).
8. AW.Hodgson, P.Jacquinet, LR.Jordan, PC. Hauser, Electroanalysis,;11(10-11),782(1999).
9. P.Rai, and Y.-T. Yu, Sens. Actuators B Chem, 173, 58(2012).

۴- نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی خواص ساختاری و الکترونی صفحه SiC_2 در معرض استالدهید و امکان سنجی استفاده از آن به عنوان حسگر پرداخته شد. این مطالعه شامل بررسی پیکربندی های مختلف و استخراج پیکربندی بهینه، انرژی جذب، نمودارهای چگالی حالات و ساختار نواری می باشد. اهم نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

- جذب استالدهید بر روی SiC_2 بصورت گرماده و فیزیکی و با انرژی ($0/310\text{eV}$) می باشد.

26. L.Sun, et al., RSC Adv, 8(25), 13697(2018).
27. D.Fan, et al., J. Mater. Chem. C, 5(14), 356, (2017).
28. S.Lin, J. Phys. Chem. C, 116(6), 3951(2012).
29. M.Zeng, et al., Chem. Rev, 118(13), 6236 (2018).
30. P.Giannozzi, et al., J. Phys. Condens, **21**(39), 5502(2009).
31. J.P.Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof., PRL, **77**(18), 3865(1996).
32. S.Grimme, et al., J. Chem. Phys, 132(15), 154104(2010).
33. M.F.Saadi, R. Safaiee, and M. Golshan, Appl. Surf. Sci., 481, 484 (2019).
34. H. Cui, D. Chen, Y. Zhang, X. Zhang, Sust. Mater. Technol. 17, e00094.(2019)
10. S.Ahmadnia-Feyzabad, et al., Sens. Actuators B Chem, 166, 150(2012).
11. Y.Chu, et al., MCA, 181, 1125(2014).
12. E.Saatci, S. Natarajan, COCIS, 55, 101469(2021).
13. K.S.Novoselov, et al., J. Sci., 306(5696), 666 (2004).
14. W.Mehr, et al., IEEE Electron Device Letters, 5, 691(2012).
15. R.Wu, et al., J. Phys. Chem. C, 112(41), 15985 (2008).
16. M.Shafiei, et al. *Pt/graphene nano-sheet based hydrogen gas sensor*. (2009) in *IEEE Sens. J.*
17. Z.Yin, et al., Adv. Energy Mater, 4(1), 1300574(2014).
18. M.Z.Iqbal, and A.-U. Rehman, J. Sol. Energy, 169, 634(2018).
19. A.Ferreira, et al., Phys. Rev. B Condens. Matter, 85(11), 115438(2012).
20. H.Yao, , et al., Chin. Phys. B, 31(3), 038501(2022).
21. F.Arshad, et al., Colloids Surf. B, 112356. (2022)
22. L.Jiang, et al., MAT SCI SEMICON PROC, 138, 106252(2022).
23. J.Ni, , M. Quintana, S. Song, PHYSICA E Low-dimensional Systems and Nanostructures, 116, 113768(2020).
24. T.Y.Kim, , C.-H. Park, and N. Marzari, Nano Lett.,16, 2439(2016).
25. H.Dong, et al., NANOHL, 8(13), 6994 (2016).

Structural and electronic properties of SiC₂ monolayer in the presence of acetaldehyde gas: Application feasibility as a gas sensor

Kh. Seidali Javanmardi, Z. Karami Horastani*

Department of Electrical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad university, Shiraz, Iran

Abstract: This paper investigates the influence of acetaldehyde molecule adsorption on the structural and electronic properties of the SiC₂ monolayer using density functional theory. For this purpose, different adsorption sites on the monolayer were investigated and the most stable structure was reported based on the adsorption energy. The results showed that the acetaldehyde molecule is physically adsorbed on SiC₂ with an energy of about 0.310 eV. Comparing the band structure and density of states of SiC₂ before and after the adsorption of acetaldehyde molecule showed that the energy gap and the distance between the Fermi level and the conduction band after acetaldehyde adsorption increase by 0.008 eV and 0.006 eV, respectively, which can cause a decrease in electrical conductivity. Based on the calculations, SiC₂ can be used as an acetaldehyde gas sensor based on conductivity and, reaction heat change, or as an absorbent surface in piezoelectric gas sensors.

Keywords: SiC₂, Acetaldehyde, Density functional theory