

Gas molecule sensing (CO) with defect silicene monolayer: a turbo Energy Electron Loss Spectroscopy study

Nasim Hadian Jazi¹, Ismaeil Abdolhosseini Sarsaric^{*,2} Naser Zare Dehnavi¹

¹Department of Physics, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

Received: 28.08.2018 Final revised: 26.11.2019 Accepted: 05.05.2020

DOI: [10.22055/JRMBS.2020.15556](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15556)

Abstract

Increasing demand for highly sensitive, selective, affordable, low-consumption, durable and portable sensors has led to extensive research into the use of two-dimensional materials. Two-dimensional materials are very suitable for making gaseous sensors due to good optical clarity, high flexibility, high mechanical strength, and special electronic and optoelectronic properties. In this paper, the electronic, optical and magnetic properties of pure and defected silicene monolayer in the presence of carbon monoxide gas has been studied using first principles calculations based on density functional theory and time-dependent density functional theory. According to the investigations, we find that the optical and electronic properties of the system are altered by the absorption of the gas molecule and the vacancy defect. Here, the electron energy loss spectroscopy for pure silicene monolayer in the presence of gaseous molecule and vacancies defect have been investigated. The spectrum associated with them indicates that the plasma peak changes (Collective modes).

Keywords: Two-dimensional materials, Time-dependent density functional theory, Collective modes, Electron energy loss spectroscopy

* Corresponding Author :i.abdolhosseini@gmail.com



حسگری گاز مونوکسید کربن توسط سیلیسین دارای تهی‌جای نقطه‌ای با استفاده از شبیه‌سازی فوق‌سریع طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون

نسیم هادیان جزی¹، اسماعیل عبدالحسینی سارسی^{2*}، ناصر زارع دهنوی¹

¹گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران

²دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان 8415683111، ایران

دریافت: 1397/05/29 ویرایش نهائی: 1398/12/03 پذیرش: 1399/02/15

DOI: [10.22055/JRMBS.2020.15556](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2020.15556)

چکیده

تقاضای روز افزون برای حسگرهای بسیار حساس، گزینش‌پذیر، مقرون به‌صرفه، کم مصرف، پایدار و قابل حمل موجب تحقیقات گسترده‌ای برای به‌کارگیری مواد دو بعدی شده است. مواد دو بعدی امروزه به دلیل شفافیت نوری خوب، انعطاف پذیری بالا، قدرت مکانیکی عالی و همچنین خواص الکتریکی ویژه الکترونیکی و اپتوالکترونیکی، برای ساخت حسگرهای گازی بسیار مناسب هستند. در این مقاله خواص الکترونی، اپتیکی و مغناطیسی ابریاخته سیلیسین در حضور گاز مونوکسید کربن در غیاب نقص‌های شبکه، و حضور تهی‌جای‌ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان بررسی شده است. با توجه به بررسی‌های انجام شده درمی‌یابیم که خواص الکترونی و مغناطیسی سیستم مورد بررسی در اثر جذب مولکول گازی و حضور تهی‌جای‌ها تغییر می‌کند. در اینجا طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون، سیلیسین خالص، سیلیسین در حضور مولکول گازی و سیلیسین با حضور تهی‌جای‌ها بررسی شده است. که طیف مرتبط به آنها نشان می‌دهد که قله پلاسמוنی (نوسانات دسته جمعی) تغییر می‌کند.

کلیدواژگان: مواد دوبعدی، نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، نوسانات دسته جمعی، طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون

مسمومیت‌های خطرناک در افراد و آتش‌سوزی

می‌شوند [1]. تکنولوژی حسگر از گذشته تاکنون،

به‌طور گسترده‌ای برای آشکارسازی گازها مورد بررسی

و استفاده قرار گرفته است. به‌علت کاربردهای متفاوت

و محدودیت‌های تکنولوژی حسگرهای گازی متفاوت،

محققان بر روی زمینه‌های متفاوت، با هدف افزایش

دقت حسگر گازی مطالعه کرده‌اند [2 و 3]. با پیشرفت

علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات

عظیمی که در چند دهه اخیر و در قرن بیستم به‌وقوع

مقدمه

گازها همواره در زندگی روزمره بشری وجود

داشته‌اند و در اکثر موارد بوی گازها معرف آنها است.

علاوه بر این در بسیاری از موارد گازها بدون بو، سمی،

قابل اشتعال و خطرناک هستند. در محیطی که زندگی

می‌کنیم آلاینده‌ها و گازهای بسیاری وجود دارند که در

نهایت منجر به تخریب محیط زیست، ایجاد باران‌های

اسیدی، اثرات گلخانه‌ای، تخریب لایه ازن، ایجاد

* نویسنده مسئول: i.abdolhosseini@gmail.com

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تعصب 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



در این مقاله هدف، بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی ابریاخته سیلیسین در حضور و غیاب گاز مونوکسیدکربن در حضور تهی‌جای‌ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان¹ به‌عنوان معرفی یک حسگر گازی برای تشخیص گاز مونوکسیدکربن است.

روش‌های محاسباتی

نظریه تابعی چگالی² (DFT) یکی از پرکاربردترین و موفق‌ترین نظریات در فیزیک محاسباتی است. اما این نظریه در توصیف حالات برانگیخته ناتوان است [20]. از آنجایی که بررسی سیستم‌های بس ذره‌ای در حالت برانگیخته دارای اهمیت خاصی است، نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان مطرح می‌شود. در نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان، دینامیک الکترون‌ها با معادلات تک الکترونی وابسته به‌زمان کان-شم برای اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده توصیف می‌شوند [21].

روش لیویل لنکشوز³

به‌منظور محاسبه طیف اپتیکی جامدات، بسته محاسباتی طیف‌سنجی فوق سریع اتلاف انرژی الکترون در نظریه تابعی چگالی وابسته به‌زمان⁴ را معرفی می‌کنیم، این بسته محاسباتی، قسمتی از کد محاسباتی کوآنتوم اسپرسو⁵ محسوب می‌شود که بر پایه شبه‌پتانسیل است [22]. با استفاده از الگوریتم لنکشوز طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون⁶ (EELS) در گستره وسیعی از طیف‌ها و انرژی محاسبه می‌شود. برای حل مسائل، ابرعملگر لیویل⁷ در نظریه تابعی

پیوست، نیاز به‌ساخت حسگرهای دقیق، کوچکتر، حساسیت بالا و دارای قابلیت بیشتر احساس شد. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا به‌طوری‌که در برابر مقادیر ناچیز از گاز، گرما و یا تشعشع حساسند استفاده می‌شود. بالا بردن حساسیت، بهره و دقت این حسگرها به‌کشف مواد و ابزار جدیدی نیاز دارد [4-8].

مواد دوبعدی بعد از اولین ساخت موفقیت‌آمیز ورقه‌های گرافین در سال 2004، توجه زیادی را به‌خود جلب کردند [9-12]. سیلیسین، ورقه دوبعدی از اتم‌های سیلیکون با ساختار لانه‌زنبوری، یکی از این مواد دوبعدی است که سنتز شده است [13 و 14]. عملکرد سیلیسین به‌دو دلیل از گرافین بهتر است، نخست اینکه با فناوری مبتنی بر سیلیکون سازگار است، دوم اینکه گاف نواری قابل کنترل دارد [15]. طول پیوند سیلیکون-سیلیکون در سیلیسین (2/27 Å) خیلی بزرگتر از طول پیوند کربن-کربن در گرافین (1/29 Å) است. در نتیجه بزرگ بودن شعاع یونی اتم سیلیکون و بلند بودن طول پیوند بین اتم‌های سیلیکون در سیلیسین نسبت به‌طول پیوند کربن در گرافین، منجر به‌سست‌تر شدن برهم‌کنش $\pi-\pi$ شده و برخلاف گرافین که صفحه‌ای کاملاً تخت است، منجر به‌پیدایش ساختاری خمیده در سیلیسین می‌شود. به‌علت همین شعاع یونی بزرگتر در سیلیکون، انتظار می‌رود که هیبریداسیون در سیلیسین از نوع sp^2 باشد. اما برخلاف گرافین اتم‌ها با هیبریدشدگی sp^2-sp^3 به‌هم متصل شده‌اند [16]. اخیراً موضوع تهی‌جای‌ها در گرافین و نانونوارها توجه شگرفی را به‌خود اختصاص داده است [17-19].

⁵Quantum Espresso

⁶Electron Energy Loss Spectroscopy

⁷Lioville superoperator

¹Time-Dependent Density Functional Theory.

²Density Functional Theory

³Lioville Lanczos

⁴Turbo-Time-Dependent Density Electron Energy Loss Function

انرژی $E_f = E_i - \hbar\omega$ که $\hbar Q$ و $\hbar d\omega$ تکانه و انرژی انتقالی به‌نمونه هستند. مشتق مرتبه دوم سطح مقطع مربوطه به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = AS(q, \omega), \quad 2$$

که:

$$A = \left(\frac{4\pi e^2}{q^2}\right)^2 \frac{m_0^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k_f}{k_i}, \quad 3$$

و:

$$S(q, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im}[\chi(q, \omega)]. \quad 4$$

که $S(q, \omega)$ ، عامل دینامیک ساختاری که نمونه را توصیف می‌کند، نامیده می‌شود. طبق تئوری پراکندگی، عامل ساختار افت و خیزهای بار-چگالی سیستم را توصیف می‌کند، مرتبط با قسمت موهومی پذیرفتاری $\chi(Q, Q', \omega)$ چگالی-بار می‌باشد. قطب‌های $\chi(Q, Q, \omega)$ به فرکانس‌های پلاسمون و تک ذره برانگیخته مرتبط است [23] (به‌پیوست الف مراجعه شود).

محاسبات و نتایج

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) به‌کمک کد محاسباتی کوآنتوم اسپرسو به‌بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ابریاخته سیلیسین تحت در حضور گاز مونوکسیدکربن و تهی‌جای‌ها می‌پردازیم. برای محاسبه برهم‌کنش بین الکترون‌های ظرفیت و هسته‌های اتمی از تقریب شبه‌پتانسیل و برای محاسبه تابع تبادل-همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته پردو، برک وارنرهورف (GGA-PBE) استفاده شده است [24]. انرژی قطع به‌جهت مش‌بندی فضای حقیقی 400Ry در نظر گرفته‌ایم. تعداد نقاط K برای مش‌بندی منطقه اول

چگالی وابسته به‌زمان، قطبش‌پذیری سیستم را محاسبه کرده و با استفاده از روش غیرهرمیتی لنگشوز ماتریس سه قطری محاسبه می‌شود. قطبش‌پذیری یک سیستم، پاسخ سیستم به اختلال خارجی از جمله (تابش الکترومغناطیسی، تابش پرتو الکترونی و ...) است که برحسب ماتریس چگالی پاسخ به‌شکل زیر بیان می‌شود [23]

$$\alpha_{ij} = \langle \hat{r}_i | (\omega - \ell)^{-1} \cdot [\hat{r}_i, \hat{\rho}^0] \rangle \quad 1$$

$\hat{\rho}^0$ ماتریس چگالی غیراختلالی است. برای محاسبه قطبش‌پذیری دینامیکی، جواب ابرعملگر لیوویل، باید وارون $(\omega - \ell)$ را برای همه مقادیر فرکانس ω محاسبه کنیم که برای سیستم‌هایی با فرکانس زیاد کار پر زحمتی است. به‌همین منظور از یک روش مناسب با عنوان الگوریتم لنگشوز استفاده می‌کنیم، که اجازه می‌دهد تنها محاسبات یکبار برای تمام فرکانس‌ها انجام شود.

روش طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون

طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون، روش توانمندی در تجزیه و تحلیل حالات اشغال شده بالای انرژی فرمی با تفکیک جزئی زیر نانومتر است. این طیف در بردارنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به‌داخل حالات اشغال نشده در نوار رسانش است. تابع اتلاف یکی از مهمترین کمیت‌ها به‌منظور بررسی خواص جامدات است. در روش EELS یک الکترون با بردار موج k_i و انرژی $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_0}$ تحت یک پراکندگی غیرالاستیک با الکترون‌ها و یون‌های نمونه با بردار موج $k_f = k_i - Q$

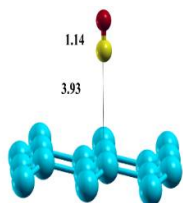
همچنین در شکل 2 پایدارترین حالت برای ابریاخته سیلیسین در حضور گاز مونوکسید کربن نشان داده شده است. انرژی جذب در اثر حضور گاز بر روی ابریاخته سیلیسین با استفاده از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E_{ad} = E(\text{Silicene-X}) - E(\text{silicene}) - E(X) \quad 5$$

که $X = \text{CO}$ است. در معادله بالا اولین، دومین و سومین جمله به ترتیب انرژی کل سیلیسین را با گاز جذب شده روی آن، انرژی سیلیسین خالص (*Pure*) و انرژی مولکولی گازی را به ترتیب نشان می‌دهد. انرژی جذب برای حالت‌های مختلف در جدول 1 بیان شده است.

جدول 1. انرژی جذب گاز مونوکسید کربن بر روی ابریاخته سیلیسین در چهار حالت متفاوت.

موقعیت گاز بر روی ابریاخته سیلیسین	انرژی جذب (eV)
TA	-0,027
TB	-0,020
H	-0,030
B	-0,028



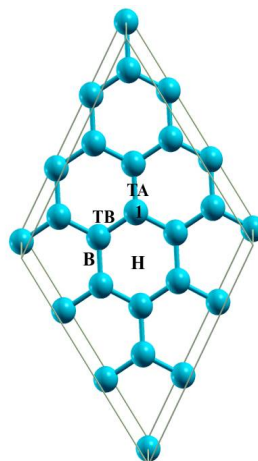
شکل 2 پایدارترین حالت برای قرار گرفتن گاز مونوکسید کربن بر روی ابریاخته سیلیسین. فاصله‌ها برحسب آنگسترم است.

همان‌طور که ذکر شد، در اینجا از تهی‌جای‌ها در ابریاخته سیلیسین برای بررسی هوشمند بودن آن نسبت به مولکول‌های گازی استفاده می‌شود.

تهی‌جای‌ها می‌توانند به علت قرار گرفتن در معرض لیزر یا پرتو الکترونی ایجاد شوند و آنها در طول سنتز مواد غیرقابل اجتناب هستند. یکی از مزایای تهی‌جای‌ها این است که می‌توانیم مکانیسم جذب، ماده جذب شونده (در اینجا مولکول گازی) را تقویت کنیم.

بریلوئن $6 \times 6 \times 1$ در نظر گرفته شده است. هر ساختار به روش خودسازگار همگرا شده است. همچنین با توجه به این نکته که راستای رشد، در راستای محور x - y می‌باشد، برای پیشگیری از برهم‌کنش ابریاخته با تصاویر دوره‌ای آن، بین آنها یک خلأ از مرتبه 20 بوهر در نظر گرفته شده است. ما در این تحقیق سیلیسین با ابریاخته $3 \times 3 \times 3$ که شامل 18 اتم Si است را در نظر می‌گیریم.

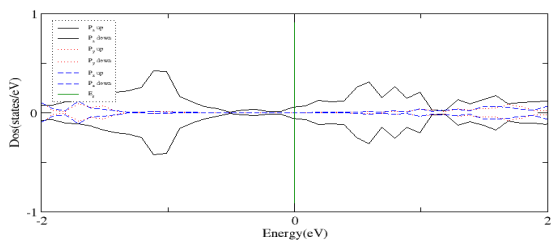
ثابت شبکه سیلیسین برابر با $a = 3,82 \text{ \AA}$ و فاصله پیوند دو اتم Si-Si، $d = 2,27 \text{ \AA}$ است که در توافق خوبی با مطالعات قبلی است [25]. ساختار بهینه شده ابریاخته سیلیسین در شکل 1 نشان داده شده است. مولکول گازی می‌تواند در چهار موقعیت متفاوت که در شکل 1 نشان داده شده بر روی ابریاخته سیلیسین قرار گیرد.



شکل 1. ساختار بهینه شده ابریاخته سیلیسین در حضور مولکول گاز. در این تحقیق گاز مونوکسید کربن را برای جذب روی سیلیسین در نظر می‌گیریم زیرا این گاز بسیار سمی است و رنگ و بوی خاصی ندارد و به همین علت قاتل نامرئی نامیده می‌شود. بعد از قرار گرفتن مولکول CO در چهار موقعیت متفاوت، محاسبات خودسازگار به منظور واهلش برای یافتن پایدارترین حالت، انجام می‌شود. پایدارترین حالت برای موقعی است که گاز بر روی حالت TB مطابق شکل 1 قرار می‌گیرد [26].

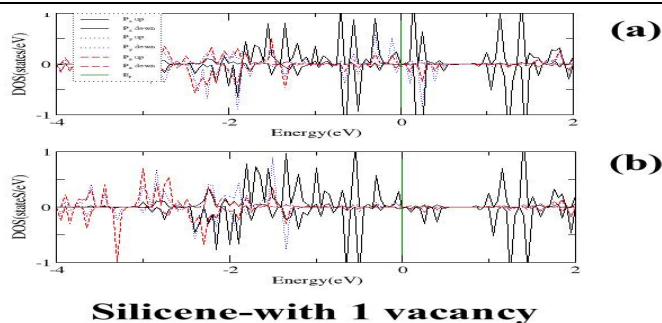
پایین، برای سیلیسین خالص را نشان می‌دهد که این نانو ماده غیرمغناطیسی است. با توجه به شکل 4، و شکل 5 سهم اسپین بالا و پایین در اثر ایجاد یک (دو) تهی‌جای، باهم تفاوت دارند و منجر به رفتار مغناطیسی ماده می‌شوند. گشتاور مغناطیسی کل برحسب مگنتون بور (μ_B) برای ساختارهای مورد مطالعه در جدول 2 گزارش شده است. در اثر تهی‌جای‌های نقطه‌ای، تعداد حالت‌های الکترونی اطراف تراز فرمی افزایش یافته است. که این ناشی از هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های $3p_x$ ، $3p_y$ و $3p_z$ مطابق شکل 4 و 5 برای یک (دو) تهی‌جای نزدیک و دور از اتم سیلیکون 1 (با توجه به شکل 1) می‌باشد. مقایسه مقادیر به دست آمده مشاهده می‌شود که گشتاور مغناطیسی به وجود آمده به‌عواملی از قبیل تعداد و آرایش تهی‌جای‌ها، فاصله آنها از یکدیگر و ... بستگی دارد.

این واقعیت الهام بخش ما شد تا یک (دو) تهی‌جای را با حذف یک و دو اتم سیلیکون به وجود آوریم. چگالی حالت‌های الکترونی یک ماده چگونگی توزیع الکترون‌ها را برحسب انرژی نشان می‌دهد. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی جزئی ترکیبات در غیاب و حضور گاز و همچنین در حضور تهی‌جای‌ها با استفاده از تقریب GGA محاسبه و نتایج حاصل از آن در شکل 3، 4 و 5 آورده شده است. در این نمودارها صفر انرژی بر انرژی فرمی منطبق شده است. همان‌طور که از شکل‌ها مشخص است، چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای ابریاخته سیلیسین خالص، ابریاخته سیلیسین با یک تهی‌جای و ابریاخته سیلیسین با دو تهی‌جای انرژی فرمی را قطع می‌کنند. در نتیجه این سه حالت، شبه‌فلز هستند، که در توافق خوبی با نتایج قبلی است [26]. با توجه به شکل 3، تقارن کامل چگالی حالت‌های الکترونی جزئی، الکترون‌های با اسپین بالا و

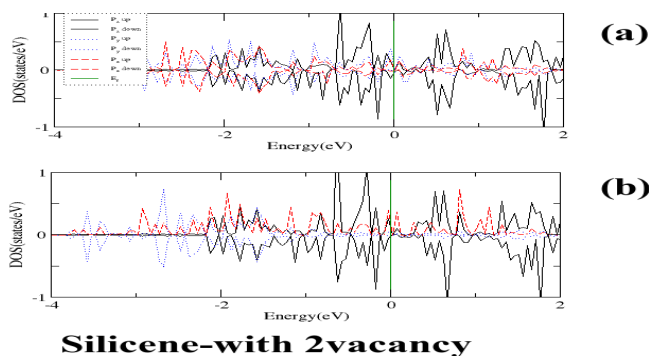


Pure Silicene

شکل 3. چگالی حالت‌های الکترونی برای ابریاخته سیلیسین خالص



شکل 4. چگالی حالت‌های الکترونی ابریاخته سیلیسین در حضور یک تهی‌جای. (a)، چگالی حالت الکترونی برای یک تهی‌جای نزدیک اتم سیلیکون¹. نشان داده شده در شکل 1. (b)، چگالی حالت الکترونی برای یک تهی‌جای دور از اتم سیلیکون¹.



شکل 5. چگالی حالت‌های الکترونی ابریاخته سیلیسین در حضور دو تهی‌جای. (a)، چگالی حالت الکترونی برای یک تهی‌جای نزدیک اتم سیلیکون¹. (b)، چگالی حالت الکترونی برای دو تهی‌جای دور از اتم سیلیکون¹ جدول 2. گشتاور مغناطیسی کل برحسب مگنتون بور در حالت‌های سیلیسین خالص و سیلیسین دارای یک (دو) تهی‌جای.

مواد را نشان می‌دهد. ثابت دی‌الکتریک حاوی اطلاعات فیزیکی زیادی است و پس از محاسبه آن می‌توان ثابت‌های دیگر از جمله تابع اتلاف انرژی، ضریب جذب، ضریب بازتاب شکست و خاموشی را را محاسبه کرد. این ثابت به ساختار نواری الکترونی بلور بستگی دارد. این ثابت از دو بخش مربوط به گذارهای درون نواری¹ و بین نواری² تشکیل شده است. در رساناها فقط بخش مربوط به گذارهای درون نواری مهم است. بخش مربوط به گذارهای بین نواری خود به دو بخش گذار مستقیم و غیرمستقیم تقسیم

ساختار	گشتاور مغناطیسی کل μ_B
سیلیسین خالص	0
سیلیسین با 1 تهی‌جای	0,67
سیلیسین با 2 تهی‌جای	0,17

محاسبات اپتیکی

پاسخ اپتیکی مواد به تابش باریکه الکترونی توسط ثابت دی‌الکتریک بیان می‌شود و ویژگی‌های اپتیکی

¹ Interband

² Intraband

قله‌های تابع اتلاف هر کدام مربوط به یک گذار است. به بیان ساده‌تر، تابع اتلاف نشانگر تعداد الکترون‌هایی است که از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند. با افزایش انرژی الکترون‌های لایه ظرفیت امکان این انتقال وجود دارد اما از یک انرژی به بعد هرچه انرژی باریکه الکترونی را افزایش دهیم انتقالی صورت نمی‌گیرد زیرا تأمین انرژی مورد نیاز الکترون‌ها برای انتقال از نوار ظرفیت به رسانش شرط لازم است، اما کافی نیست. برای تعیین طیف اپتیکی پس از محاسبات حالت پایه، باید از تعداد تکرارهای بهینه استفاده شود. تعداد تکرارهای بهینه برای سیلیسین خالص برابر 1000 است و در این جا تکانه باریکه الکترون فرودی $Q = 0.007A^{-1}$ در نظر گرفته شده است.

قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک و معکوس تابع دی‌الکتریک برای تکانه انتقالی فرودی Q برای ابریاخته سیلیسین خالص، ابریاخته سیلیسین دارای یک تهی‌جای و ابریاخته سیلیسین دارای دو تهی‌جای در غیاب و حضور مونوکسیدکربن محاسبه شده و نتایج در جدول 2 گزارش شده است.

با توجه به شکل 6 قله پلاسمونی زمانی اتفاق می‌افتد که $Re[(Q, \omega)] = 0$ و تغییر علامت شیب از منفی به مثبت باشد. همچنین وجود قله در $[Im(Q, \omega)]$ ناشی از گذار بین نواری است و زمانی اتفاق می‌افتد که $[Re(Q, \omega)] = 0$ و تغییر علامت شیب از مثبت به منفی باشد.

می‌شود. بخش حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک از دو رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\varepsilon(Q, \omega) = [Re(Q, \omega)] + [Im(Q, \omega)] \quad 6$$

ریشه‌های $Re(Q, \omega)$ شرط لازم برای پلاسمون‌های حجمی در ماده هستند ولی شرط کافی برای آن‌ها وجود تابع اتلاف است. همچنین در نقاطی که $Re(Q, \omega)$ منفی است امواج منتشر نمی‌شوند و فرآیندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. ثابت دی‌الکتریک در حد $\lim_{Q \rightarrow 0} [Re(Q, \omega)]$ پلاسمون‌های حجمی و سطحی و در حد $\lim_{\omega \rightarrow 0} [Re(Q, \omega)]$ ثابت استاتیکی دی‌الکتریک¹ (SDC) استوار الکتروستاتیکی برهمکنش‌های الکترون-الکترون و الکترون-شبکه در بلورها را توصیف می‌کند. تابع اتلاف یکی از مهمترین کمیت‌ها به منظور بررسی خواص بزرگ مقیاس و خرد مقیاس جامدات می‌باشد. تابع اتلاف متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول، برای یک الکترون در حال عبور از محیط است (کاهش انرژی یک الکترون بر سرعت به هنگام عبور از محیط را نشان می‌دهد). تابع اتلاف انرژی با بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک رابطه عکس دارد (پیوست الف). شاخص‌ترین قله به‌عنوان قله فرکانس پلاسمای² (PF) شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی در ماده است. قله متناظر با $[Re(Q, \omega)] = 0$ مربوط به پلاسمون حجمی است.

¹Static Dielectric Constant

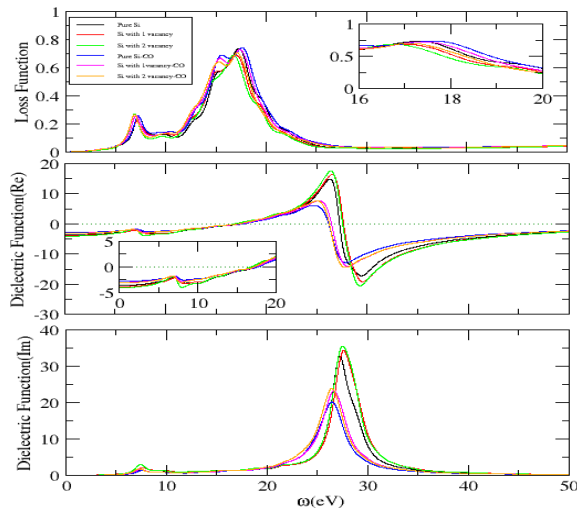
² Plasma Frequency

جدول 2. نتایج حاصل از طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون. (SDC) ثابت دی‌الکتریک استاتیک، (PF) قله فرکانس پلاسما برحسب الکترون‌ولت. (IT) گذار بین نواری. ($\Delta\omega_{PF}(eV)$) جابه‌جایی فرکانس پلاسما نسبت به فرکانس پلاسما حالت ابریخته سیلیسین خالص. ($\Delta\omega_{IT}(eV)$) جابه‌جایی فرکانس گذار بین نواری نسبت به فرکانس بین نواری حالت ابریخته سیلیسین خالص.

ساختار	SDS	PF	IT	$\Delta\omega_{PF}(eV)$	$\Delta\omega_{IT}(eV)$	نتیجه تغییرات فرکانس پلاسما	نتیجه تغییرات گذار بین نواری
Pure Si	-3,59	17,20	27,25	-	-	-	-
Si with 1vacancy	-3,86	16,92	27,63	-0,38	0,38	Blue shifted	Red shifted
Si with 2vacancy	-4,08	16,75	27,53	-0,55	0,28	Blue shifted	Red shifted
Pure Si-CO	-2,82	17,62	27,49	0,32	-0,76	Red shifted	Blue shifted
Si with 1vacancy-CO	-3,03	17,38	27,65	0,08	-0,6	Red shifted	Blue shifted
Si with 2vacancy-CO	-3,13	17,46	27,46	0,16	-0,79	Red shifted	Blue shifted

ابریخته سیلیسین خالص در حضور گاز مونوکسیدکربن و ابریخته سیلیسین با 1 تهی‌جای در حضور گاز مونوکسیدکربن و ابریخته سیلیسین با 2 تهی‌جای در حضور گاز مونوکسیدکربن به ترتیب $-0,02$ ، $-0,27$ و $-0,13$ الکترون‌ولت است. که نشان‌دهنده افزایش مکانیسم جذب در اثر تهی‌جای است

قله پلاسما و گذار بین نواری مربوط به اوربیتال‌های $\pi + \sigma$ می‌باشد. با توجه به شکل 6 و اطلاعات جدول بزرگی دی‌الکتریک استاتیکی برای حالت ابریخته سیلیسین با دو تهی‌جای از بقیه حالات بزرگتر می‌باشد و همچنین بزرگی دی‌الکتریک استاتیکی برای حالت ابریخته سیلیسین خالص در حضور گاز از بقیه حالت‌ها کوچکتر است. انرژی جذب برای حالت‌های



شکل 6. تابع اتلاف انرژی الکترون، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک و قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برای حالت‌های ابریاخته سیلیسیم خالص، ابریاخته سیلیسیم با 1 تهی‌جای، ابریاخته سیلیسیم با دو تهی‌جای، ابریاخته سیلیسیم خالص در حضور گاز مونوکسیدکربن، ابریاخته سیلیسیم با 1 تهی‌جای در حضور گاز مونوکسیدکربن و ابریاخته سیلیسیم با 2 تهی‌جای در حضور گاز مونوکسیدکربن.

نتیجه‌گیری

برای حالت سیستم‌های متناوبی تعمیم دهیم ($q \neq 0$). با استفاده از نظریهٔ بلاخ پتانسیل اختلالی ضعیف خارجی وابسته به زمان که توسط یک پرتو الکترونی در برخورد با یک نمونه پراکنده می‌شود می‌تواند با امواج تخت $e^{i(q \cdot r - \omega t)}$ توصیف شود:

$$V_{ext}(r,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{V}_{ext}(r,\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \int_0^{\infty} [\tilde{V}_{ext}(r,\omega) e^{-i\omega t} + c.c.] d\omega \quad 1 \text{ پ}$$

که در فضای فوریه داریم:

$$v_{ext,q}(r+R,\omega) = v_{ext,q}(r,\omega), \quad 2 \text{ پ}$$

$$V_{ext}(r,\omega) = \sum_{q \in 1BZ} e^{iq \cdot r} \tilde{v}_{ext,q}(r,\omega), \quad 3 \text{ پ}$$

که $v_{ext,q}(r,\omega)$ تابع دوره‌ای شبکه، R بردار شعاعی سلول واحد اولیه می‌باشد. در جامدات متناوب تکانه انتقالی، Q ، به صورت جمع مؤلفه کاهش‌ناپذیر، $q \in 1BZ$ و G بردار شبکه وارون، $Q = q + G$ بیان می‌شود. اگر Q به اندازه کافی کوچک باشد و در منطقه اول بریلوئن قرارگیرد سپس، $G = 0, Q = q$ و $v_{ext,q}(r,\omega) = 1$ در معادلهٔ 1 از این حقیقت که $V_{ext}(r,-\omega) = V_{ext}^*(r,\omega)$ استفاده کردیم. پس

در این تحقیق با استفاده از روش‌های ابتدا به‌ساکن مبتنی بر نظریهٔ تابعی چگالی و نظریهٔ تابعی چگالی وابسته به زمان خواص الکترونی و اپتیکی ابریاخته سیلیسیم به‌عنوان حسگر گازی با استفاده از تقریب GGA مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز تابع اتلاف انرژی نشان داد که قله پلاسمون و گذارهای بیرون نواری در حضور یک (دو) تهی‌جای و همچنین در حضور گاز مونوکسیدکربن به سمت طول موج‌های قرمز و آبی جابه‌جا می‌شوند و توانایی حسگری ابریاخته سیلیسیم را برای گاز مونوکسیدکربن نشان می‌دهد. جذب مولکول گازی بر روی ابرسلول سیلیسیم به صورت جذب فیزیکی اتفاق می‌افتد و همچنین مشاهده کردیم که در حضور تهی‌جای مکانیسم جذب افزایش یافت.

پیوست الف

در این بخش روش لنگشوز را برای سیستم‌های نامتناهی EELS با استفاده از تئوری پاسخ خطی توضیح می‌دهیم. در اینجا می‌خواهیم معادلات پایه را

که اعمال عملگر لیوویل \hat{L} بر روی $\hat{\rho}'_q$ به این صورت تعریف می‌شود:

$$\hat{L} \cdot \hat{\rho}'_q \equiv [\hat{H}^0, \hat{\rho}'_q] + [\hat{v}'_{HXC,q}, \hat{\rho}^0], \quad 11$$

اینجا \hat{H}^0 و $\hat{\rho}^0$ بر هامیلتونی و چگالی ماتریس مختل نشده دلالت دارد.

با استفاده از معادله به دست آمده به طور خلاصه می‌توان بیان کرد: در نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، پذیرفتاری چگالی-بار را می‌توان به صورت عناصر ماتریس غیرقطری بیان کرد و عناصر این ماتریس از حل ابر عملگر لیوویل به دست می‌آید. در واقع ماتریس چگالی پاسخ به عنوان حل معادله خطی کوآنتومی لیوویل بیان می‌شود.

$$\chi(Q, Q', \omega) = (\hat{n}_Q, (\omega - \hat{L})^{-1} \cdot [\hat{n}_Q, \hat{\rho}^0]) \quad 12$$

محاسبه پذیرفتاری که جواب ابر عملگر لیوویل است، مستلزم به دست آوردن وارون $(\omega - \hat{L})$ برای همه مقادیر فرکانس ω است. به همین منظور از یک روش مناسب با الگوریتم لنکشوز استفاده می‌کنند، که اجازه می‌دهد تنها محاسبات یک بار برای تمام فرکانس‌ها انجام شود. یک عنصر قطری از حل عملگر هرمیتی که می‌تواند توسط الگوریتم لنکشوز در نظر گرفته شود. رابطه ساده سازی زیر را در نظر می‌گیریم:

$$g(\omega) = \langle v | (\omega - \hat{H})^{-1} | v \rangle \quad 13$$

در اینجا \hat{H} عملگر هرمیتی است و v بردار در فضای \mathfrak{n} بعدی است که بهنجار در نظر گرفته می‌شود ($\|v\| = 1$). در نمایش این پایه، عملگر هرمیتی \hat{H} به یک ماتریس سه قطری تبدیل می‌شود. برای تبدیل ماتریس به یک ماتریس سه قطری از تبدیل زیر استفاده شده است:

$$Q^T H Q = T \quad 14$$

حلقه بازگشتی لنکشوز به این شکل تعریف می‌شود:

$$\vec{V}'_{HXC}(r, \omega)$$

مجموع پتانسیل هارتری و پتانسیل تبادل-همبستگی به مؤلفه q کوپل می‌شوند:

$$v_{HXC}(r + R, \omega) = v_{HXC,q}(r, \omega), \quad 4$$

$$V_{HXC}(r, \omega) = \sum_q e^{iq \cdot r} v_{HXC,q}(r, \omega), \quad 5$$

که $v_{HXC,q}(r, \omega)$ تابع دوره‌ای شبکه می‌باشد. بنابراین پتانسیل کل \vec{V}' به این صورت بیان می‌شود:

$$v_q(r, \omega) = v_{ext,q}(r, \omega) + v_{HXC,q}(r, \omega) \quad 6$$

$$V'(r, \omega) = \sum_q e^{iq \cdot r} v_q(r, \omega), \quad 7$$

معادله کوآنتومی لیوویل برای پذیرفتاری چگالی-بار

همان‌طور که در بخش قبل دیدیم، سطح مقطع EEL، به طور اساسی توسط قطر ماتریسی پذیرفتاری چگالی-بار $\chi(Q, Q', \omega)$ تعیین می‌شود. کمیت بعدی پاسخ عملگر چگالی-بار در فضای فوریه \hat{n}_Q به یک اختلال تک رنگ با بردار موج مشابه $\hat{v}'_{ext,q} = \hat{n}_Q$ می‌باشد. به طور کلی پاسخ ماتریس چگالی برای یک اختلال تک رنگ می‌تواند با مؤلفه کاهش ناپذیر بردار موج آن مشخص شود.

$$\hat{\rho}'_q = \sum_q e^{iq \cdot r} \rho'_q(r, r'; \omega) \quad 9$$

بنابراین پاسخ پتانسیل هارتری و پتانسیل تبادل-همبستگی به این صورت $\hat{v}'_{HXC,q}[\hat{\rho}'_q]$ می‌شود. از آن جایی که مقدار چشمداشتی هر عملگر تک الکترونی می‌تواند به عنوان رد حاصل ضربش با ماتریس چگالی تک الکترونی بیان شود، جمله $\hat{\rho}'$ مربوط به المان ماتریسی پذیرفتاری که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\chi(Q, Q', \omega) = Tr(\hat{n}_Q^\dagger \hat{\rho}'_q). \quad 9$$

همان‌طور که در مراجع نشان داده شده است، پاسخ ماتریس چگالی حل معادله کوآنتومی ابر عملگر لیوویل را برآورده می‌کند که به این شکل نشان می‌دهیم:

$$(\omega - \hat{L}) \cdot \hat{\rho}'_q(\omega) = [\hat{v}'_{ext,q}, \hat{\rho}^0], \quad 10$$

(algorithm) این رویه محاسبات عناصر غیر قطری، ماتریس غیرهرمیتی تعمیم داد. در این چارچوب می‌توان ماتریس غیر قطری را مانند قبل به صورت کسر پیوسته بیان کرد. در اینجا کمیتی به شکل زیر را بررسی می‌کنیم:

$$g(\omega) = u |(\omega - \ell)^{-1} \cdot v \quad 18\text{پ}$$

ℓ ماتریس غیرهرمیتی در فضای خطی است و دارای n بعد می‌باشد. v, u عناصر این فضای خطی می‌باشند. فرض می‌کنیم که فضای خطی برای اعداد حقیقی تعریف شده است. به همین منظور بردارهای سمت چپ و راست به ترتیب $\{p_1, p_2, p_3, \dots, p_k, \dots\}$ و $\{q_1, q_2, q_3, \dots, q_k, \dots\}$ تعریف می‌شوند و الگوریتم دو تعامدی لنگشوز به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\begin{aligned} \gamma q_0 &= \beta p_0 = 0 \\ q_1 &= p_1 = v \\ \beta_{j+1} q_{j+1} &= \ell q_j - \alpha_j \gamma q_{j-1} \\ \gamma_{j+1} p_{j+1} &= \ell^+ p_j - \alpha_j \beta_j - \beta_j p_{j-1} \end{aligned} \quad 19\text{پ}$$

α و β و γ درایه های ماتریس سه قطری محاسبه شده با ابعاد j است.

$\beta_1 q_0 = 0$
 $q_1 = v$
 $\beta_{j+1} q_{j+1} = H q_j - \alpha_j q_j - \beta_j q_{j-1}$
 در اینجا $\alpha_j = \langle q_j | H | q_j \rangle$ و β_{j+1} باید طوری انتخاب شوند که $\|q_{j+1}\| = 1$ را تضمین کند. α_j عناصر قطری ماتریس و β_j عناصر غیرقطری بالا و پایین قطر است.

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & \ddots & \vdots \\ 0 & \beta_3 & \alpha_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \beta_j \\ 0 & \dots & 0 & \beta_j & \alpha_j \end{pmatrix} \quad 16\text{پ}$$

در این حالت عملگر $g(\omega)$ به راحتی معکوس می‌شود و می‌توان آن را به صورت یک کسر پیوسته نوشت:

$$g(\omega) = \frac{1}{\omega - \alpha_1 - \frac{\beta_2^2}{\omega - \alpha_2 - \frac{\beta_3^2}{\omega - \dots}}} \quad 17\text{پ}$$

در اینجا تمام ضرایب لنگشوز α و β تنها یک بار برای تمام فرکانس‌های متفاوت محاسبه می‌شوند. محاسبات در اینجا با فرض هرمیتی بودن عملگر، انجام شده است؛ اما ابر عملگر لیوویل غیرهرمیتی است. بنابراین می‌توان با استفاده از الگوریتم دو تعامدی

لنگشوز (Lanczos-biorthogonalization)

Physics Letters **85** 12 (2004) 2379–2381.
<https://doi.org/10.1063/1.1784872>

[4] H. Bai, G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors* **7** 3, (2007) 267–307. <https://doi.org/10.3390/s7030267>

[5] S. Kulinyi, D. Brandszajsz, H. Amine, M. Adam, P. Furjes, I. Barsony, C. Ducso. Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter

مرجع‌ها

[1] S. Mahajan, *Pollution control in process industries*, Tata McGraw-Hill Education, (1985).

[2] K. Zakrzewska, Mixed oxides as gas sensors, *Thin Solid Films* **391** (2001) 229–238. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00987-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00987-7)

[3] M. Penza, G. Cassano, P. Aversa, F. Antolini, A. Cusano, A. Cutolo, M. Giordano, L. Nicolais, Alcohol detection using carbon nanotubes acoustic and optical sensors, *Applied*

- two-dimensional silicon, *Physical review letters* **108** (2012) 155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>
- [15] J.Y. Wu, S.C. Chen, M.F. Lin, Temperature-dependent Coulomb excitations in silicene, *New Journal of Physics* **16** (2014) 125002. <https://doi.org/10.1088/13672630/16/12/125002>
- [16] N.D. Drummond, V. Zolyomi, V.I. Fal'ko, Electrically tunable band gap in silicene, *Physical Review B* **85** (2012) 075423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075423>
- [17] J. Kushmerick, K. Kelly, H.-P. Rust, N. Halas, P. Weiss, Observations of anisotropic electron scattering on graphite with a low-temperature scanning tunneling microscope, *The Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 1619-1622. <https://doi.org/10.1021/jp983648v>
- [18] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nature* **430** (2004) 870-873. <https://doi.org/10.1038/nature02817>
- [19] V.M. Pereira, F. Guinea, J.L. Dos Santos, N. Peres, A.C. Neto, Erratum: Disorder Induced Localized States in Graphene, *Physical Review Letters* **96** (2006) 036801/1-036801/4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.0.036801>
- [20] D. Sholl, J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*, John Wiley & Sons (2011).
- [21] Marques, M.A., et al., *Time-dependent density functional theory*, Springer Science & Business Media **706** (2006).
- [22] P. Giannozzi, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of physics: Condensed matter* **2139**(2009)395502. <https://doi.org/10.1088/09538984/21/39/395502>
- [23] O.B. Malcioglu, R. Gebauer, D. Rocca, S. Baroni, turboTDDFT – a code for the simulation of molecular spectra using the Liouville-Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory, *Computer Physics Communications*, (2010) 1744-1754. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.020>
- norms. *Sens. Actuators B* **111** (2005) 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.06.068>
- [6] L. Fraiwan, K. Lweesy, A. Bani-Salma, N. Mani, A wireless home safety gas leakage detection system. *Sharjah, United Arab Emirates, IEEE* (2011) 11–14. <https://doi.org/10.1109/MECBME.2011.5752053>
- [7] R. Bhuvaneswari, V. Nagarajan, R. Chandiramouli, Arsenene nanoribbons for sensing nh₃ and ph₃ gas molecules—a first-principles perspective, *Applied Surface Science* **469** (2019) 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.003>
- [8] P. Sneha, V. Nagarajan, R. Chandiramouli, Novel bismuthene nanotubes to detect nh₃, no₂ and ph₃ gas molecules—a first-principles insight, *Chemical Physics Letters* **712** (2018) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.068>
- [9] U. Treske, F. Ortmann, B. Oetzel, K. Hannewald, F. Bechstedt, Electronic and transport properties of graphene nanoribbons, *physica status solidi (a)* **207** 2 (2010) 304-308. <https://doi.org/10.1002/pssa.200982445>
- [10] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature materials* **63** (2007) 183-191. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002
- [11] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications* **146** (2008) 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>
- [12] L. Yang, C.H. Park, Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons, *Physical Review Letters* **99**(2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.186801>
- [13] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, Epitaxial growth of a silicene sheet, *Applied Physics Letters* **97** (2010) 223109. <https://doi.org/10.1063/1.3524215>
- [14] P. Vogt, P.D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G.L. Lay, Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike

[26] J W.Feng, Y.J. Liu, H.X. Wang, J.X. Zhao, Q.H. Cai, & X.Z Wang, Gas adsorption on silicene: a theoretical study. *Computational Materials Science* **87** (2014) 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.025>

[24] J P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865-3868. [10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865)

[25] S. Lebegue and O. Eriksson, *Physical Review B* **79**, 115409 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115409>