



## مطالعه حسگر گازی مبتنی بر فسفرین با استفاده از اصول اولیه

سیدمحمدصادق سیدی | مرتضی روشنکار | مهدی پورفتح\*

الکترونیک، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران

**چکیده:** در این پژوهش، با استفاده از محاسبات مبتنی بر نظریه تابع چگالی، جذب مولکول های گاز  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{NO}$  بر روی فسفرین مورد مطالعه قرار می گیرد. مکان های بهینه ی جذب هر یک از گازها و مکانیزم حس گازها توسط لایه ی دو بعدی شناسایی می شود. هرچه انتقال بار بیشتری بین مولکول و فسفرین اتفاق بیفتد، مقاومت لایه نیز تغییر بیشتری می کند و لذا با محاسبه ی تغییرات مقاومت می توان گازها را تشخیص داد و غلظت آنها را بدست آورد. نتایج نشان می دهند که فسفرین بیشترین حساسیت را به گازهای مبتنی بر اتم N و بخصوص مولکول گاز  $\text{NO}$  دارد. بمنظور بهبود عملکرد حسگر فسفرین، به مطالعه ی نقش کرنش در عملکرد حسگری آن پرداخته شد. مکان های بهینه ی جذب هر یک از گازها در کرنش های مختلف بدست آمد و مکانیزم تغییرات انرژی جذب گازها در اثر اعمال کرنش شناسایی شد. نتایج تاثیر اعمال کرنش نشان می دهند که اعمال کرنش به تک لایه، قابلیت تفکیک گازها را بهبود می بخشد. در نهایت می توان گفت که عملکرد حسگر گازی فسفرین بدون کرنش و همچنین تحت کرنش قابل قبول است و توانایی بالقوه ای در تفکیک گازها دارد.

**واژگان کلیدی:** مواد دوبعدی، فسفرین، حسگر گازی، انتقال بار، کرنش.

pourfath@ut.ac.ir

الکترونیکی [۸]، ادوات الکترونیک نوری [۹]، حسگرهای گازی [۱۰] و ذخیره سازهای انرژی [۱۱] را دارند که آنها را تبدیل به مواد ویژه و منحصر بفرد کرده است [۱۲]. فسفرین، که تک لایه فسفر سیاه محسوب می شود، به تازگی با موفقیت تولید شده است و گروه های زیادی بر روی آن مطالعه می کنند [۱۳]. این ماده ساختار شش ضلعی چین خورده دارد بطوریکه هر اتم فسفر مستقیماً با ۳ اتم فسفر همسایه پیوند کوالانسی برقرار می کند. فسفرین دارای شکاف انرژی از نوع مستقیم در حدود ۰٫۹۱ الکترون ولت می باشد و همچنین موصلیتی اثر-میدانی حفره های آن به ۲۸۶ سانتی متر مربع بر ولت ثانیه می رسد [۱۴]. بعلاوه فسفرین خواص فوق العاده ای از نظر پاسخ نوری، نرخ روشن/خاموش، ضریب سی بیک

### ۱- مقدمه

ظهور گرافن [۱] و دیگر مواد دو بعدی [۲] مانند تک لایه ها و چندین لایه های کالکوژن های دوتایی فلزات واسطه [۳]، نیتريد بور [۴]، مولیبدن دی سولفید [۵]، توجه بسیاری از محققین امروزی را به خود جلب کرده است که ناشی از خواص خاص و جالب آنها می باشد. این مواد، فقدان گاف انرژی در گرافن و همچنین موصلیتی نسبی کم در دیگر مواد را جبران می کنند [۶]. لایه های این مواد با استفاده از نیروی ضعیف واندروالسی کنار هم قرار گرفته اند که باعث می شود بتوان آنها را با روش های ساده و در دسترس چون ورقه ورقه نمودن تولید نمود [۷]. علاوه بر این، مواد دوبعدی پتانسیل کاربرد در زمینه های قطعات

ظرفیت بهره برده شده است. بین لایه ها ۱۶ انگستروم فاصله در نظر گرفته شده است تا از اندرکنش بین لایه های مجاور جلوگیری گردد. همه اتم ها تاجایی جابجا شده اند که نیروی وارد بر هر اتم کمتر از ۱ الکترون ولت بر انگستروم شود و تنش وارد شده به هر اتم در جهت های مختلف کمتر از ۱ کیلو بار گردد. برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات از مش بندی  $10 \times 8 \times 1$  برای ناحیه اول بریلوئن استفاده شده است و برای فضای حقیقی ابرسلول  $3 \times 3$  در نظر گرفته شده است. برای محاسبات انرژی قطع  $450$  الکترون ولت استفاده شده است. برای اعمال واکنش مولکول های گاز و لایه، نیروی واندروالسی نیز در نظر گرفته شده است که با روش DFT-D2 از زیرمجموعه کد VASP تعیین می شود [۳۰]. قطبیدگی مغناطیسی نیز در محاسبات جذب گاز پارامغناطیس NO در نظر گرفته می شود.

## ۳- نتایج و بحث

در این بخش جذب مولکول های گاز  $\text{NO}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}_3$  و  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی سطح فسفرین با محاسبه مکان های جذب بهینه و انرژی های پیوند مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. نتایج نشان می دهند که جذب روی فسفرین نسبتا قابل قبول است که به جزئیات آن پرداخته می شود. در ادامه برای بهبود خواص حسگر گازی، اثر کرنش بر روی عملکرد حسگر گازی مورد مطالعه قرار می گیرد.

### ۳-۱- خواص ساختاری و الکترونیکی

ابرسلول  $3 \times 3$  برای فسفرین با بردارهای شبکه  $896.9$  انگستروم در  $13,877$  انگستروم در نظر گرفته شده است که در شکل ۱ نشان داده شده است. جهت های  $x$  و  $y$  به ترتیب جهت های زیگزاگ و آرمچیر نامیده می شوند. هر مولکول در نزدیک سطح قرار داده و آنقدر جابجا می شود تا حداقل انرژی برای آن بدست آید. شکل ۱ ساختارهای به حداقل انرژی رسیده برای گازهای مورد مطالعه را نشان می دهد. فاصله ی مرکز پایینی ترین اتم در مولکول گاز تا سطح فسفرین به عنوان فاصله جذب تعریف می گردد. انرژی جذب با معادله ۱ محاسبه می شود:

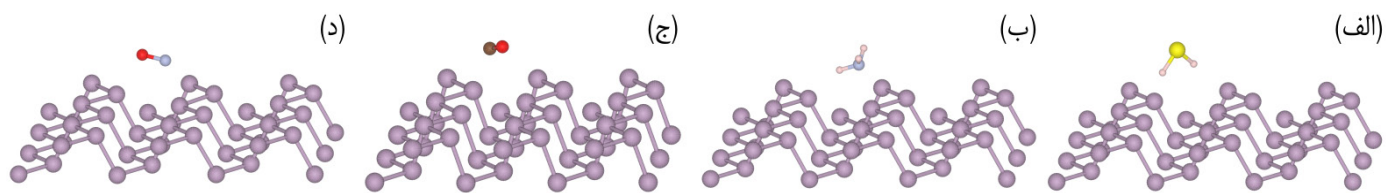
$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - E_{\text{phosphorene}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

(Seebeck) و رسانایی نامتقارن دارد که آن را تبدیل به یک ماده جذاب کرده است [۱۵]. ویژگی های مفید این ماده باعث شده است از آن در ترانزیستورها [۱۶]، مدولاتورها [۱۷]، دیودها [۱۸]، باتری ها [۱۹] و تشخیص دهنده های نوری [۲۰] استفاده شود. مواد دو بعدی به علت نسبت سطح به حجم بالا و همچنین خواص ذاتی ابعاد آنها، حسگرهای گازی حساس به حساب می آیند [۲۱]. جذب شیمیایی مولکول ها، ویژگی های این مواد را دست خوش تغییر می کند [۲۲]. خواص حسگر گازی گرافن و مولیبدن دی سولفاید به صورت تجربی [۲۳] و نظری [۲۴] مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مطلوبی بدست آمده است. انتقال بار بین مولکول های گاز و ماده میزبان، مقاومت لایه را تغییر می دهد چراکه مولکول های گاز بنا بر خواص خود ممکن است به صورت الکترون دهنده یا الکترون گیرنده عمل کنند [۲۵]. ویژگی های حسگر گازی مواد دوبعدی اغلب با اضافه کردن نانوذرات فلزی [۲۶]، اعمال میدان الکتریکی عمودی [۲۷] و کرنش [۲۸] بهبود می یابند. کرنش، خواص مواد دو بعدی از قبیل موپلیتی حامل ها و شکاف انرژی الکترونیکی را بهبود می بخشد که می تواند ناشی از تسهیل انتقال بار بین مولکول های گاز و لایه میزبان باشد.

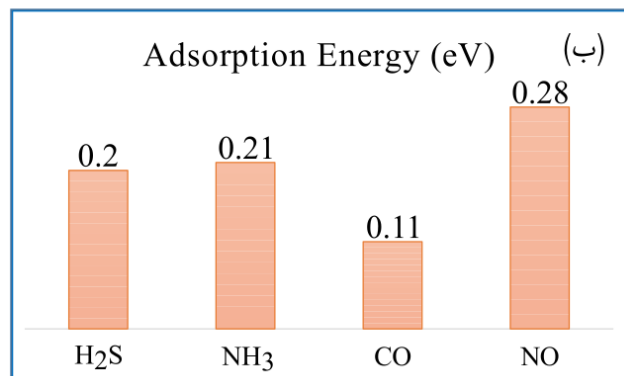
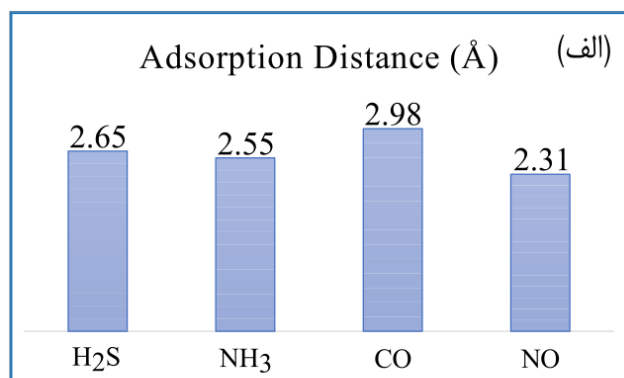
در این پژوهش، محاسبات اصول اولیه جذب مولکول های گاز مختلف مانند  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}$ ، و  $\text{NO}$  بر روی لایه فسفرین گزارش می شود. ابتدا جزئیات شبیه سازی شامل روش ها و پارامترها توضیح داده می شود و با این روش ها جهت ها، مکان های جذب و انرژی های جذب برای هر یک از گازها محاسبه می گردد. سپس نتایج در دو بخش (۱) خواص ساختاری و الکترونیکی و (۲) خواص مکانیکی مورد بحث و بررسی قرار می گیرند. در بخش پایانی نیز مباحث جمع بندی می گردد.

### ۲- روش محاسبات

محاسبات گزارش شده با استفاده از محاسبات اصول اولیه بر پایه تئوری تابع چگالی (DFT) و کد VASP انجام شده است [۲۹]. برای در نظر گرفتن واکنش همبستگی تعاملی از روش PBE و تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) استفاده شده است. از شبه پتانسل های ساخته شده با روش موج افزایشی پیش بینی شده (PAW) برای در نظر گرفتن تعامل هسته و الکترون های باند



شکل ۱: مکان های پایدار مولکول های جذب شده (الف) H<sub>2</sub>S (ب) NH<sub>3</sub> (ج) CO (د) NO بر روی فسفرین.



شکل ۲: (الف) انرژی جذب، (ب) فاصله جذب مولکول های گاز H<sub>2</sub>S، NH<sub>3</sub>، CO و NO بر روی فسفرین.

نیترژن بیشترین انتقال بار را دارند. برای مولکول NO که قوی ترین انرژی جذب را دارد، ۰٫۲۲ الکترون بین مولکول گاز و فسفرین منتقل می شود. در حالی که برای مولکول گاز NH<sub>3</sub> این میزان انتقال بار کمتر از مولکول گاز NO است، با این حال میزان انتقال بار آن نسبت به مورد های H<sub>2</sub>S و CO بیشتر می باشد.

Molecule	Charge transfer (e)
H <sub>2</sub> S	0.025
NH <sub>3</sub>	0.046
CO	0.019
NO	0.220

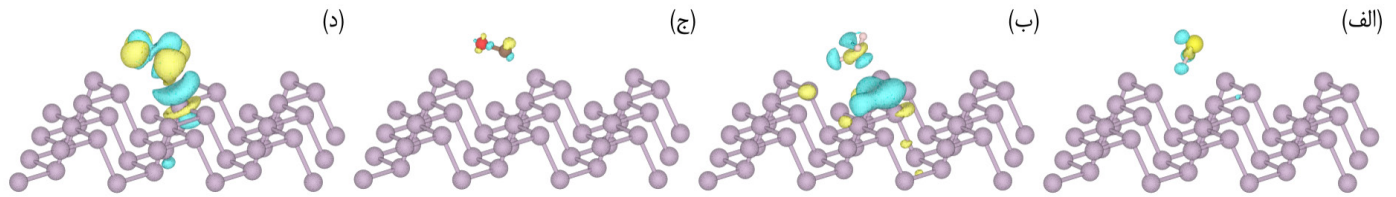
جدول ۱: میزان انتقال بار بین ملکول های جذب شده و فسفرین.

که در آن انرژی نهایی سیستم مولکول گاز و فسفرین،  $E_{total}$  به ترتیب  $E_{gas}$  و  $E_{phosphorene}$  مولکول گاز به صورت مجزا می باشد. جذب مولکول زمانی قوی تر است که انرژی جذب کوچکتر یا به عبارت دیگر اندازه آن بزرگتر باشد. انرژی نهایی برای هر یک از مولکول های مورد مطالعه و فاصله میان مولکول گاز و سطح فسفرین در شکل ۲ نمایش داده شده است. مشاهده می شود که مولکول گاز NO بزرگترین اندازه انرژی جذب (۰٫۲۷ الکترون ولت بر سلول واحد) و کمترین فاصله جذب (۲٫۳ انگستروم) را دارد، در حالی که مولکول گاز CO کمترین اندازه انرژی جذب (۰٫۱۱ الکترون ولت بر سلول واحد) و بزرگترین فاصله جذب (۲٫۹۳ انگستروم) را دارا می باشد. به طور کلی، مولکول های گاز مبتنی بر نیترژن (NO و NH<sub>3</sub>) اندازه انرژی جذب بیشتری نسبت به مولکول های گاز CO و H<sub>2</sub>S دارند که نشان می دهد فسفرین حساسیت بیشتری به مولکول های گاز سمی مبتنی بر نیترژن دارد. این نکته هم قابل ذکر است که انرژی های جذب بدست آمده از اختلال حرارتی در دمای اتاق (۲۵ میلی الکترون ولت) بیشتر است و در نتیجه می توان از این حسگر در دمای اتاق نیز استفاده کرد.

انتقال بار نقش مهمی در انرژی جذب و تغییر مقاومت مواد دارد. انتقال بار با معادله ۲ تعریف می شود:

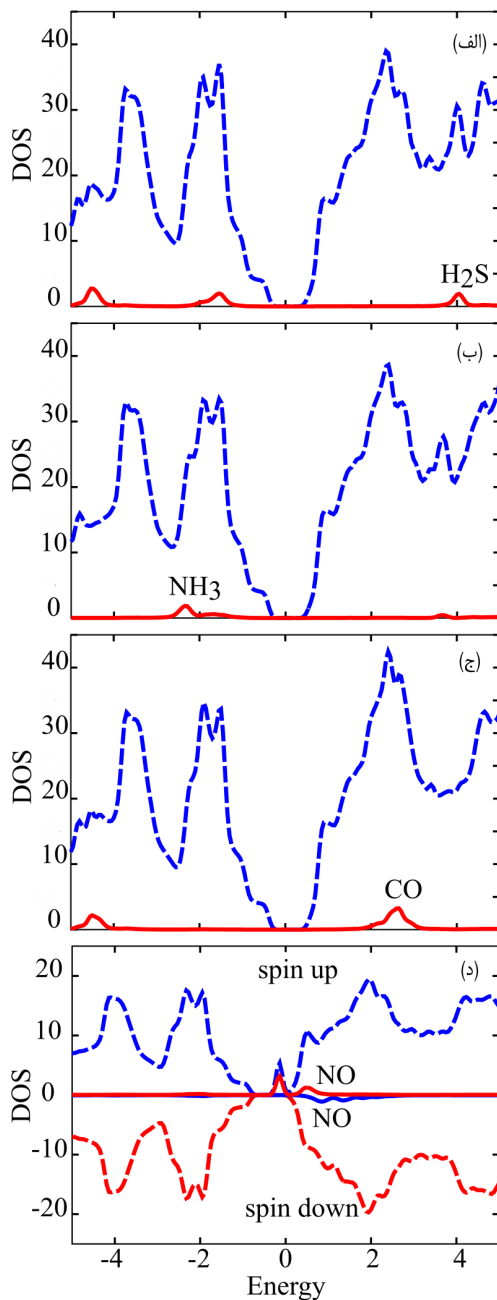
$$\Delta\rho = \rho_{total}(r) - \rho_{phosphorene}(r) - \rho_{gas}(r) \quad (2)$$

که در آن  $\rho_{total}(r)$  توزیع بار سیستم مولکول گاز و فسفرین،  $\rho_{phosphorene}(r)$  توزیع بار فسفرین و  $\rho_{gas}(r)$  توزیع بار مولکول گاز می باشد. با استفاده از تجزیه و تحلیل بادر (Bader) [۳۲]، میزان انتقال بار به فسفرین توسط مولکول گاز را می توان محاسبه کرد. شکل ۲ و جدول ۱ میزان انتقال بار برای مولکول های گاز مورد مطالعه را نشان می دهند. با مقایسه نتایج شکل ۲ و شکل ۳، رابطه بین انرژی جذب، فاصله جذب و میزان انتقال بار قابل مشاهده است. می توان دید که مولکول های گاز مبتنی بر



شکل ۳: شماتیک انتقال بار بین فسفرین و مولکول های جذب شده (الف)  $H_2S$  (ب)  $NH_3$  (ج)  $CO$  (د)  $NO$ .

ترتیب ۰٫۸، ۰٫۲ و ۰٫۲ بدست آمده است. تفاوت ضریب پواسون بین جهت های زیگزاگ و آرمچیر نشان دهنده رفتار ناهمسانگردی فسفرین است.



شکل ۴: چگالی حالت های نهایی (خط چین) و مولکول های گاز مجزا (خط کامل): (الف)  $H_2S$  (ب)  $NH_3$  (ج)  $CO$  و (د)  $NO$ .

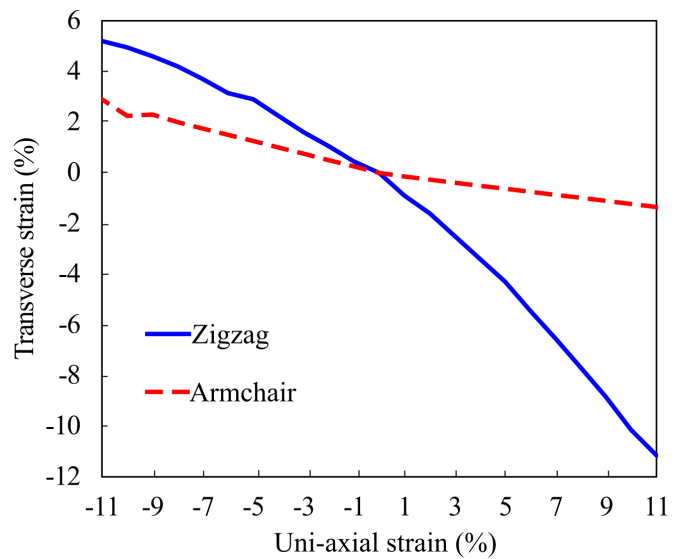
اثر مولکول های گاز جذب شده بر روی خواص الکترونی فسفرین نیز مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ چگالی حالت های (DOS) سیستم فسفرین و مولکول های جذب شده  $H_2S$ ،  $NH_3$ ،  $CO$  و  $NO$  را نشان می دهد. شکاف انرژی فسفرین ۰٫۹۱ الکترون ولت بدست آمده است که با نتایج گذشته تئوری تابع چگالی مطابقت دارد [۱۴]. این واضح است که محاسبات تقریب گرادیان تعمیم یافته از محاسبات تقریب چگالی محلی (LDA) دقیق تر است و شکاف انرژی مواد نیمه هادی را بهتر تقریب می زند. بنابراین در این پژوهش تقریب گرادیان تعمیم یافته برای محاسبه خواص الکترونی و ترابرد استفاده شده است. در شکل ۴ مشاهده می شود که جذب مولکول های گاز  $H_2S$ ،  $NH_3$  و  $CO$  اثر ناچیزی در نزدیکی سطح فرمی چگالی حالت ها دارند که با انرژی جذب کم آنها نیز تطابق دارد. با توجه به اینکه الکترون های نزدیک سطح فرمی تاثیر زیادی در ترابرد دارند، بنابراین جذب این مولکول های گاز اثر مهمی در خواص ترابرد فسفرین ندارند، در حالی که در مورد جذب مولکول گاز  $NO$  قضیه متفاوت است. مولکول گاز پارامغناطیس  $NO$  باعث افزایش آلاینده گی فسفرین می شود که با انرژی جذب بالای آن سازگار است. حالت های آلاینده اسپین-قطبی در نزدیک سطح فرمی چگالی حالت ها ظاهر می شوند که ناشی از جذب مولکول گاز  $NO$  است. در حقیقت، این سطح از آلاینده در سطح فرمی شکاف انرژی الکترونی را کاهش می دهد و ترابرد میان فسفرین و مولکول گاز را تسهیل می بخشد.

## ۲-۳- خواص مکانیکی

تغییر ابعاد ساختار در جهت عکس اعمال کرنش به پدیده ی پواسون معروف است و به نسبت کرنش معکوس به کرنش محوری اعمالی، ضریب پواسون می گویند [۳۳]. در شکل ۵ پاسخ اعمال کرنش در جهت های زیگزاگ و آرمچیر نشان داده شده است. ضریب پواسون برای جهت های زیگزاگ و آرمچیر به

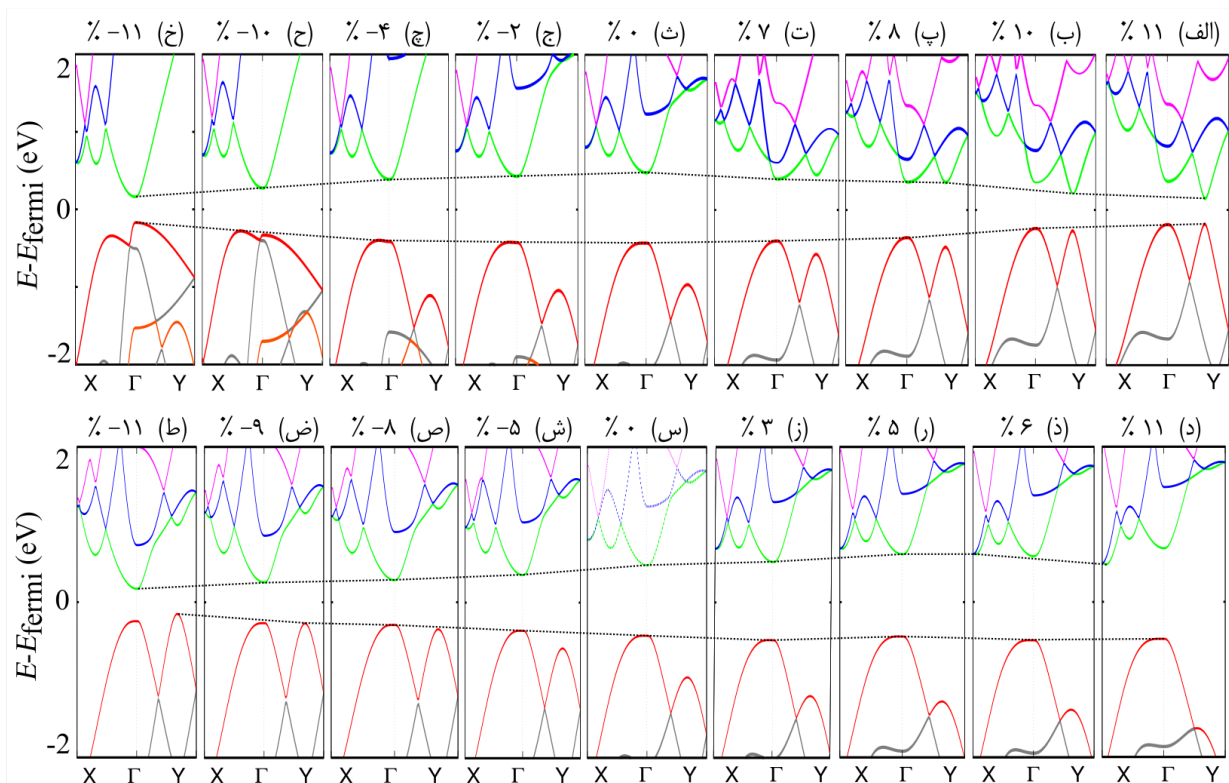
می یابد. از طرفی مطالعات گذشته نشان می دهند در ساختار باند الکترونیکی، روند نتایج روش تابع گرین پیشرفته با روش DFT-PBE یکسان است و برابری می کند [۳۳]. از آنجا که در این پژوهش تاثیر کرنش بر ساختار باند بررسی می شود و شکاف انرژی مدنظر نیست، بنابراین انتظار می رود که با محاسبات DFT-PBE نیز بتوان اثر کرنش بر ساختار باند الکترونیکی فسفرین را به طور دقیق نشان داد و از پیچیدگی و افزایش زمان محاسبات به شدت کاست.

اثر کرنش اعمالی در جهت زیگزاگ بر روی ساختار نواری انرژی در شکل ۶ (الف تا خ) نشان داده شده است. حالت فسفرین بهینه سازی شده بدون کرنش در شکل ۶ (ث) نمایش داده شده است که نشان دهنده شکاف انرژی از نوع مستقیم می باشد. در جهت زیگزاگ با اعمال کرنش کششی فسفرین به بیش از ۷ درصد، شکاف انرژی از نوع غیر مستقیم می شود و دوباره پس از کرنش ۱۰ درصد به شکاف انرژی از نوع مستقیم باز می گردد. با اعمال کرنش تراکمی به بیش از ۲ درصد (درصد منفی)، شکاف انرژی از



شکل ۵: اعمال کرنش طولی و پاسخ آن در جهت معکوس.

شکاف انرژی بدست آمده برای فسفرین به علت طبیعت تئوری تابع چگالی کمتر از مقدار واقعی آن است. با استفاده از روش های تابع گرین پیشرفته می توان مقدار دقیق شکاف انرژی را بدست آورد اما محاسبات پیچیده می شود و زمان آن به شدت افزایش



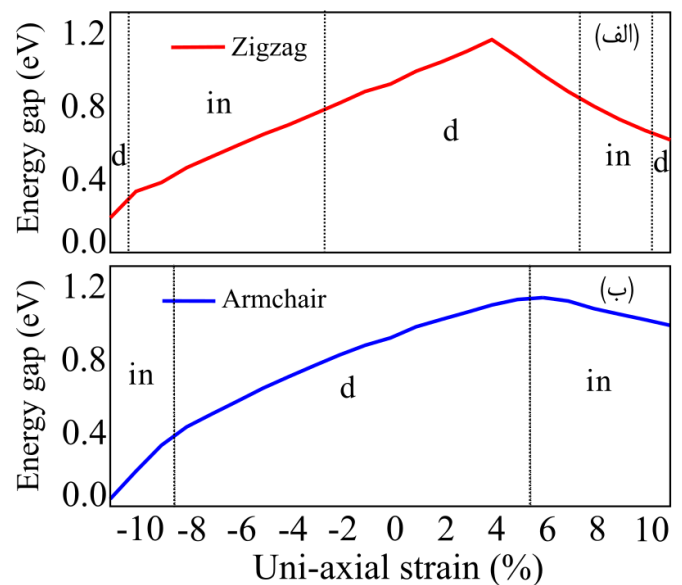
شکل ۶: ساختار نواری الکترونیکی فسفرین برای جهت های زیگزاگ (الف تا خ) و آرمچر (د تا ط) درصد های مثبت و منفی به ترتیب نشان دهنده کرنش های کششی و تراکمی است.

توان به ۵ ناحیه تقسیم نمود که در ۳ ناحیه شکاف انرژی از نوع مستقیم و در ۲ ناحیه دیگر شکاف انرژی از نوع غیر مستقیم است. شکل ۷ (ب) شکاف انرژی برحسب کرنش های مختلف را در جهت آرمچیر نشان می دهد. در ۵ درصد کرنش کششی، شکاف انرژی ماکزیمم می گردد و به حدود ۱,۱۶ الکترون ولت می رسد. همان طور که دیده می شود شکل ۷ (ب) به دو ناحیه شکاف انرژی از نوع غیر مستقیم و یک ناحیه شکاف انرژی از نوع مستقیم تقسیم بندی شده است.

حال پاسخ کرنش در هنگامی که مولکول های  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{NO}$  بر روی فسفرین جذب می شوند، مورد بررسی قرار می گیرد. ۳ حالت صفر درصد کرنش، ۸ درصد کرنش کششی در جهت آرمچیر و ۱۲ درصد کرنش کششی در جهت زیگزاگ با یکدیگر مقایسه می شوند. شکل ۸ میزان فاصله جذب و انرژی جذب را برای حالت های کرنشی منتخب نمایش می دهد. همان طور که مشاهده می شود جذب مولکول های گاز  $\text{NO}$  کمترین انرژی جذب (بیشترین اندازه انرژی جذب) را دارد که نشان دهنده پیوند قوی بین مولکول گاز و سطح است. فاصله جذب و انرژی جذب بین مولکول گاز  $\text{NO}$  و فسفرین در حالت بدون کرنش به ترتیب برابر ۲,۲۲ آنگستروم و ۰,۴۲- الکترون ولت است اما در حالت کرنش کششی ۱۲ درصد زیگزاگ به ۲,۰۳ آنگستروم و ۰,۲۴- الکترون ولت می رسد و این به معنی ۱۰ درصد کاهش در فاصله جذب و ۵۰ درصد افزایش در اندازه انرژی جذب می باشد. در حالی که کرنش کششی ۸ درصد در جهت آرمچیر فقط ۵ درصد فاصله جذب را کاهش و ۱۴ درصد اندازه انرژی جذب را افزایش می بخشد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که جذب مولکول گاز  $\text{NO}$  به کرنش حساسیت دارد در حالی که اثر کرنش بر روی جذب مولکول های گاز دیگر ناچیز است. به عبارت دیگر با اعمال کرنش، جذب مولکول گاز  $\text{NO}$  بهبود پیدا می کند و حساسیت حسگر ارتقا پیدا می کند. همان طور که مشاهده می شود در کرنش کششی ۱۲ درصد زیگزاگ، افت شدید انرژی جذب رخ می دهد که ناشی از کاهش شکاف انرژی است. شکاف انرژی در حالت بدون کرنش از ۰,۹۱ الکترون ولت به حدود ۰,۲ الکترون ولت برای کرنش کششی ۱۲ درصد زیگزاگ کاهش می یابد که به معنای نزدیک شدن ماده به فلز است. در حقیقت، توزیع آسان الکترون ناشی از بسته شدن شکاف انرژی ماده است

نوع غیر مستقیم می شود و دوباره در کرنش تراکمی بیش از ۱۰ درصد (درصد منفی)، در جهت زیگزاگ شکاف انرژی به حالت قبل باز می گردد.

شکل ۶ (د تا ط) اثر کرنش اعمالی در جهت آرمچیر بر روی ساختار نوار انرژی فسفرین را نمایش می دهد. مشاهده می شود که کرنش کششی و تراکمی، هر دو، شکاف انرژی را از نوع مستقیم به نوع غیر مستقیم تبدیل می کنند. با افزایش کرنش کششی به بیش از ۵ درصد و همچنین افزایش کرنش تراکمی به بیش از ۸ درصد (درصد منفی)، شکاف انرژی از نوع مستقیم به نوع غیر مستقیم مبدل می گردد و همچنین دره انرژی غالب در فسفرین نیز تغییر می نماید.



شکل ۷: تغییرات شکاف انرژی الکترونیکی بر حسب کرنش برای جهت های (الف) زیگزاگ و (ب) آرمچیر. d و in بترتیب به معنای مستقیم و غیر مستقیم است.

شکل ۷ شکاف نوار انرژی را بر حسب کرنش های اعمالی در دو جهت زیگزاگ و آرمچیر نشان می دهد. همان طور که در شکل ۷ (الف) مشاهده می شود ماکزیمم شکاف انرژی در کرنش کششی ۴ درصد برای جهت آرمچیر رخ می دهد که در آن مقدار شکاف انرژی به ۱,۱۵ الکترون ولت می رسد، در حالی که شکاف انرژی حالت بهینه سازی شده بدون کرنش برابر ۰,۹۱ الکترون ولت است. کمترین مقدار شکاف انرژی نیز در کرنش تراکمی ۱۲ درصد (درصد منفی) رخ می دهد که حدود ۰,۲۲ الکترون ولت بدست آمده است. همان طور که مشاهده می شود در هیچ یک از کرنش ها شکاف انرژی بسته نمی شود. شکل ۷ (الف) را می

همچنین مکان جذب مولکول گاز بر روی سطح فسفرین در اثر کرنش تغییر می کند یا به عبارت دیگر، با اعمال کرنش می توان مولکول گاز را در محل خاصی از سطح قرار داد.

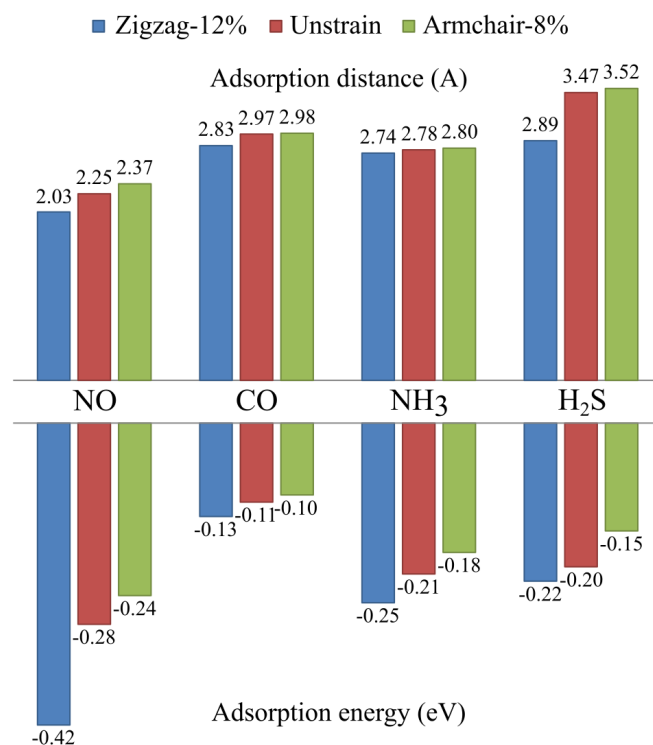
## ۴- نتیجه گیری

نتایج محاسبات اصول اولیه نشان می دهند که فسفرین، حسگری با حساسیت بالاست. نتایج بیان می نمایند که در میان مولکول های گاز  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{NO}$  سطح فسفرین بیشترین حساسیت را به مولکول گاز  $\text{NO}$  از خود نشان می دهد. در مطالعات خواص مکانیکی مشاهده شد که اعمال کرنش نه تنها شکاف انرژی فسفرین را تغییر می دهد بلکه باعث می شود نیمه هادی از حالت شکاف انرژی از نوع مستقیم به حالت شکاف انرژی از نوع غیر مستقیم نیز تبدیل شود و در برخی موارد حتی نیمه هادی را تبدیل به فلز می نماید که این موارد بر روی خواص جذب فسفرین اثر موثری دارند. همچنین نتایج اعمال کرنش به فسفرین نشان می دهد که با اعمال کرنش به فسفرین حساسیت حسگر گازی بهبود پیدا می کند و فسفرین تحت شرایط کرنش، پتانسیل بالقوه ای برای جذب مولکول گاز  $\text{NO}$  دارد و ظرفیت جذب این مولکول در فسفرین تحت کرنش ارتقا پیدا می کند.

## مراجع

- [1] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, 306, 666–669, 2004.
- [2] G. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M. Strano, V. Cooper, L. Liang, "Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene," *ACS Nano*, 9, 11509–11539, 2015.
- [3] J. Dai, M. Li, X. C. Zeng, "Group IVB transition metal trichalcogenides: a new class of 2D layered materials beyond graphene," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 6, 211–222, 2016.

که اثر زیادی بر روی جذب مولکول های گاز در سطح می گذارد. این نتیجه اثر انتقال بار در تغییرات مقاومت فسفرین را تایید می کند و بهترین توجیه برای توضیح مکانیزم عملکرد حسگر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که کاهش انرژی جذب ناشی از کاهش شکاف نوار انرژی است، در حالی که انتقال بار بین مولکول گاز و سطح فسفرین را افزایش می بخشد و منجر به افزایش حساسیت سطح به مولکول گاز می شود.



شکل ۸: پارامترهای جذب برای مولکول های گاز  $\text{NO}$  و  $\text{CO}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  تحت کرنش های مختلف.

برای مورد مولکول گاز  $\text{NO}$  می توان برای مطالعه دقیق تر انتقال بار، از آنالیز بادر استفاده نمود. بر اساس این نتایج، جذب مولکول گاز  $\text{NO}$  در حالت بهینه سازی شده بدون کرنش باعث انتقال  $0.22$ ،  $0.35$  و  $0.17$  الکترون بین سطح و مولکول گاز می شود، در حالی که در کرنش کششی  $12$  درصد زیگزگ و  $8$  درصد آرمچیر به ترتیب  $0.35$  و  $0.17$  الکترون جابجا می شود. میزان انتقال بار بیشتر در مولکول گاز  $\text{NO}$  تحت کرنش کششی  $12$  درصد در جهت زیگزگ نشان دهنده پیوند قوی تر نسبت به حالت های دیگر است. به وضوح رفتار غیر متقارن جهت های آرمچیر و زیگزگ دیده می شود که یکی از مهم ترین ویژگی های فسفرین است. بنابراین از این ویژگی می توان در کنترل جذب مولکول گاز با استفاده از خواص غیرمتقارن جهت های فسفرین استفاده نمود.

- [13] E. Reich, "Phosphorene excites materials scientists," *Nature*, 506, 19, 2014.
- [14] H. Liu, A. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. Ye, "Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility," *ACS nano*, 8, 4033–4041, 2014.
- [15] S. Cui, H. Pu, S. Wells, Z. Wen, S. Mao, J. Chang, M. Hersam, J. Chen, "Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors," *Nature communications*, 6, 8632, 2015.
- [16] L. Yang, A. Charnas, G. Qiu, Y. M. Lin, C. C. Lu, W. Tsai, Q. Paduano, M. Snure, P. D. Ye, "How important is the metal–semiconductor contact for Schottky barrier transistors: a case study on few-layer black phosphorus?," *ACS Omega*, 2, 4173–4179, 2017.
- [17] W. Zhu, M. N. Yogeesh, S. Yang, S. H. Aldave, J. S. Kim, S. Sonde, L. Tao, N. Lu, D. Akinwande, "Flexible black phosphorus ambipolar transistors, circuits and AM demodulator," *Nano letters*, 15, 1883–1890, 2015.
- [18] Y. Deng, Z. Luo, N. J. Conrad, H. Liu, Y. Gong, S. Najmaei, P. M. Ajayan, J. Lou, X. Xu, P. D. Ye, "Black phosphorus–monolayer MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction p–n diode," *ACS nano*, 8, 8292–8299, 2014.
- [19] J. Pang, A. Bachmatiuk, Y. Yin, B. Trzebicka, L. Zhao, L. Fu, R. G. Mendes, T. Gemming, Z. Liu, M. H. Rummeli, "Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices," *Advanced Energy Materials*, 8, 1702093, 2018.
- [20] S. Li, T. Wang, X. Chen, W. Lu, Y. Xie, Y. Hu, "Self-powered photogalvanic phosphorene
- [4] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, "Boron nitride nanotubes and nanosheets," *ACS nano*, 4, 2979–2993, 2010.
- [5] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, "Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor," *Physical review letters*, 105, 136805, 2010.
- [6] L. Kou, T. Frauenheim, C. Chen, "Phosphorene as a superior gas sensor: selective adsorption and distinct I–V response," *J. Phys. Chem. Lett*, 5, 2675–2681, 2014.
- [7] K. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures," *Science*, 353, aac9439, 2016.
- [8] T. Das, J. H. Ahn, "Development of electronic devices based on two-dimensional materials," *FlatChem*, 3, 43–63, 2017.
- [9] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nature nanotechnology*, 7, 699, 2012.
- [10] G. Neri, "Thin 2D: the new dimensionality in gas sensing," *Chemosensors*, 5, 21, 2017.
- [11] J. Sun, H. W. Lee, M. Pasta, H. Yuan, G. Zheng, Y. Sun, Y. Li, Y. A. Cui, "Phosphorene–graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries," *Nature nanotechnology*, 10, 980, 2015.
- [12] S. Han, R. Bhatia, S. Kim, "Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Nano Convergence*, 2, 17, 2015.



deposition grown monolayer MoS<sub>2</sub> transistors” ACS nano, 8, 5304–5314, 2014.

[28] Y. Li, S. Yang, J. Li, “Modulation of the electronic properties of ultrathin black phosphorus by strain and electrical field,” The Journal of Physical Chemistry C, 118, 23970–23976, 2014.

[29] N. Elahi, K. Khaliji, S. Tabatabaei, M. Pourfath, R. Asgari, “Modulation of electronic and mechanical properties of phosphorene through strain,” Physical Review B, 91, 115412, 2015.

[30] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” Physical review B, 54, 11169, 1996.

[31] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” Journal of computational chemistry, 27, 1787–1799, 2006.

[32] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, “grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias,” Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 084204, 2009.

[33] X. Peng, Q. Wei, A. Copple, “Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene,” Phys. Rev. B, 90, 85402, 2014.

photodetectors with high polarization sensitivity and suppressed dark current,” Nanoscale, 10, 7694–7701, 2018.

[21] D. Sarkar, X. Xie, J. Kang, H. Zhang, W. Liu, J. Navarrete, M. Moskovits, K. Banerjee, “Functionalization of transition metal dichalcogenides with metallic nanoparticles: implications for doping and gas-sensing,” Nano letters, 15, 2852–2862, 2015.

[22] Y. Yong, X. Su, H. Cui, Q. Zhou, Y. Kuang, X. Li, “Two-Dimensional Tetragonal GaN as Potential Molecule Sensors for NO and NO<sub>2</sub> Detection: A First-Principle Study,” ACS Omega, 2, 8888–8895, 2017.

[23] K. Milowska, J. Majewski, “Graphene-based sensors: theoretical study,” The Journal of Physical Chemistry C, 118, 17395–17401, 2014.

[24] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, K. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” Nature materials, 6, 652, 2007.

[25] B. Cho, M. Hahm, M. Choi, J. Yoon, A. Kim, Y. Lee, S. Park, J. Kwon, C. Kim, M. Song, Y. Jeong, “Charge-transfer-based gas sensing using atomic-layer MoS<sub>2</sub>,” Scientific reports, 5, 8052, 2015.

[26] J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, T. Lee, “A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid,” ACS applied materials & interfaces, 7, 3554–3561, 2015.

[27] B. Liu, L. Chen, G. Liu, A. Abbas, M. Fathi, C. Zhou, “High-performance chemical sensing using Schottky-contacted chemical vapor

# A First-Principle Study of Phosphorene-based Gas Sensors

S. M. S. Seyyedi, M. Roshankar, M. Pourfath\*

Department of Electronic, School of Electrical and Computer Engineering, University of Tehran, Tehran

**Abstract:** Two-dimensional materials have been the focus of research activities over the past decade. Their interesting and unique properties render them as excellent candidates for future electronic, optoelectronic, sensing, and bio applications. For gas sensing it is essential to maximize the ratio of the surface to volume of the sensor, which is the case for two-dimensional materials. This work presents a comprehensive study on adsorption properties of H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO, and NO on phosphorene, by employing first-principle calculations. The optimized atomic sites, directions and the associated adsorption mechanisms are carefully analyzed. Transfer of charge between the gas molecule and the layer modifies the layer's resistance. By evaluating the resistance variation, the concentration of gas molecules can be determined. The results indicate that nitrogen-based molecules especially NO, show the highest sensitivity among the studied gases. In addition, strain effects on sensor characteristics and adsorption behavior are investigated. The optimal locations for the absorption of the gases and the mechanism of absorption energy under various strain conditions are analyzed. The results indicate that sensitivity increases with strain and significantly improves the selectivity of the sensor. The results show that both strained and unstrained phosphorene are suitable candidates for sensitive gas sensing applications.

**Keywords:** Two-dimensional materials, Phosphorene, Gas sensor, Density functional theory calculations, Strain.