

## خواص الکترونی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در حضور گازهای مونواکسید نیتروژن،

### مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن

سلامی، نادیا<sup>۱</sup>؛ شکری، علی‌اصغر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>پاشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران

<sup>۲</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه پیام‌نور تهران، 19395-3697 تهران، ایران

### چکیده

خواص الکترونیکی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در حضور تعدادی انواع مولکول ساده گازی از قبیل مونواکسید کربن، دی‌اکسید کربن و مونواکسید نیتروژن با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نرم‌افزار سی‌استا مطالعه می‌شود. نتایج نشان می‌دهند، جذب مولکول مونواکسید نیتروژن به طور قابل توجهی باعث تغییر چگالی حالت‌های تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید می‌شود، در بررسی جزئی تر نشان می‌دهد، هر دو اتم اکسیژن و نیتروژن در ایجاد یک سیستم قطبیده اسپینی در مورد سیستم متشکل از تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید و مولکول جذب‌شده مونواکسید نیتروژن نقش دارند.

## Electronic properties of MoS<sub>2</sub> monolayer in the presence of NO, CO and CO<sub>2</sub>

Salami, Nadia<sup>1</sup>; Shokri, Ali Asghar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Young Researchers and Elite Club, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran

<sup>2</sup> Department of Physics, Payame Noor University (PNU), 19395-3697 Tehran, Iran

### Abstract

The electronic properties of MoS<sub>2</sub> monolayer in the presence of NO, CO and CO<sub>2</sub> are investigated using first principles studies as implemented in SIESTA package. Results show that, NO adsorption causes states of the MoS<sub>2</sub> monolayer to change noticeably. In details, exposure to NO gas, both of oxygen and nitrogen atoms have key role to induce a spin polarized system.

### PACS No.

تواند در بهبود عملکرد حسگری آن‌ها مفید باشد. بنابراین، به دلیل گاف‌نواری ذاتاً بزرگ و نسبت سطح به حجم بالا، می‌توان این مواد را برای کاربردهای حسگری به کار گرفت. در این مقاله به محاسبه خواص الکترونیکی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در حضور تعدادی انواع مولکول ساده گازی از قبیل مونواکسید کربن، دی‌اکسید کربن و مونواکسید نیتروژن پرداخته می‌شود. در این بررسی، محاسبات اصول اولیه برای مولکول‌های جذب‌شده بر روی سطح تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید به کار گرفته می‌شود.

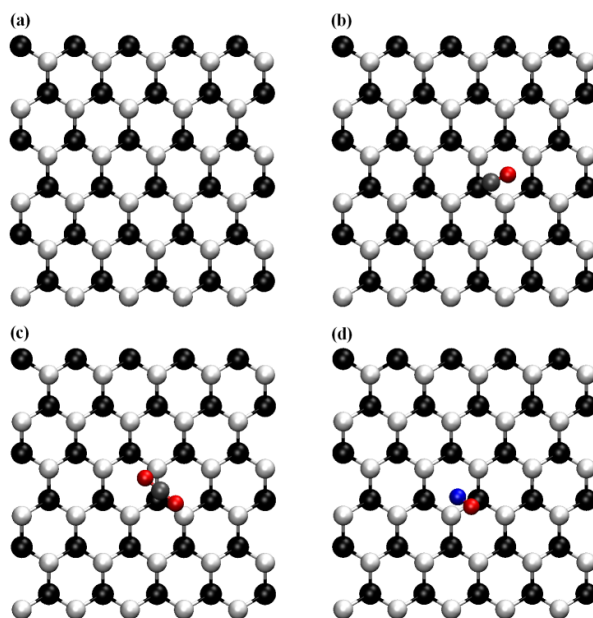
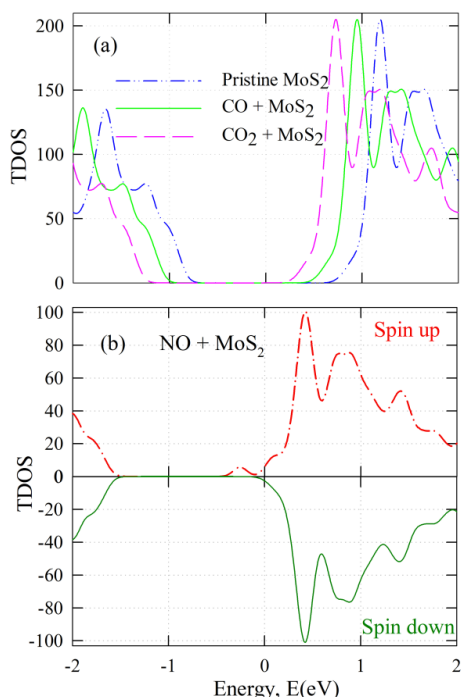
### مقدمه

به تازگی، تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید به واسطه خواص الکترونیکی و اپتیکی قابل ملاحظه، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [1-2]. نانومواد به دلیل نسبت سطح به حجم بزرگ، مستعد تاثیرات قابل ملاحظه‌ای به واسطه جذب هستند. این ویژگی باعث آشکارسازی مولکول‌های شیمیایی جذب‌شده می‌شود، که به نوبه خود می‌تواند خواص میزبان را تنظیم کند. علاوه بر این، طبیعت نیمه‌هادی مولیبدن-دی‌سولفاید برای مدوله کردن مشخصه‌های ترابرد در معرض نور یا اعمال ولتاژ بایاس درگاه می‌-

### جزئیات محاسباتی

اثرات جذب چند مولکول گازی بر روی خواص ترابرد تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید بررسی می‌شود تا قابلیت حسگری تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید نسبت به این مولکول‌ها آشکار شود. به همین دلیل، محاسبات واهلش ساختاری بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار سی‌استا [3-4] انجام می‌شود. این نرم‌افزار از اوربیتال‌های اتمی عددی به عنوان مجموعه پایه و از شبه‌پتانسیل ترولیر-مارتین برای توصیف برهم‌کنش الکترون-یون استفاده می‌کند. اتم‌های مولیبدن و سولفور به ترتیب، به وسیله الکترون‌های ظرفیت  $5s^1 4d^5$  و  $3s^2 3p^4$  به همراه شبه‌پتانسیل بارهای یونی مربوطه توصیف می‌شوند. علاوه بر این، در محاسبات از پایه قطبیده زتای دوگانه استفاده می‌شود. همچنین، توصیف قطبش اسپینی برای انجام محاسبات جذب مولیبدن-دی‌سولفاید در معرض مولکول گازی مونواکسیدنیترژن به کار گرفته می‌شود، زیرا این مولکول، پارامغناطیسی است.

بهبوده‌سازی‌های هندسی مطابق با فرضیاتی که بیان شد، انجام می‌شود. برای این منظور، یک ابریاخته تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در غیاب و در حضور چند مولکول گازی ساده شامل مونواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و مونواکسیدنیترژن واهلش می‌یابد. به همه مولکول‌های گازی اجازه داده می‌شود تا بر روی سطح تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید جذب شوند که مکان نهایی آن‌ها در شکل 1 آورده شده است. همه اتم‌ها کاملاً واهلش می‌یابند تا قدرمطلق نیروهای اتمی بیشینه، کمتر از 0.02 الکترون‌ولت بر آنگستروم شود. تمامی محاسبات واهلش ساختاری به ازای یک ابریاخته تراگونالی با ثابت‌های شبکه  $16.68 \times 15.99 \times 20.00$  در واحد آنگستروم انجام می‌شود (شکل 1). بزرگی ابریاخته به گونه‌ای انتخاب می‌شود که از برهم‌کنش بین مولکول‌های گازی در ابریاخته‌های مجاور جلوگیری شود. فاصله جدایی بین لایه‌ها در راستای محور z، 20.00 آنگستروم انتخاب شده است تا از برهم‌کنش تک‌لایه‌های شبیه‌سازی شده جلوگیری شود. همچنین، مش-بندی  $3 \times 3 \times 1$  Monkhorst-Pack برای انتگرال‌گیری منطقه اول بریلوین انتخاب می‌شود.

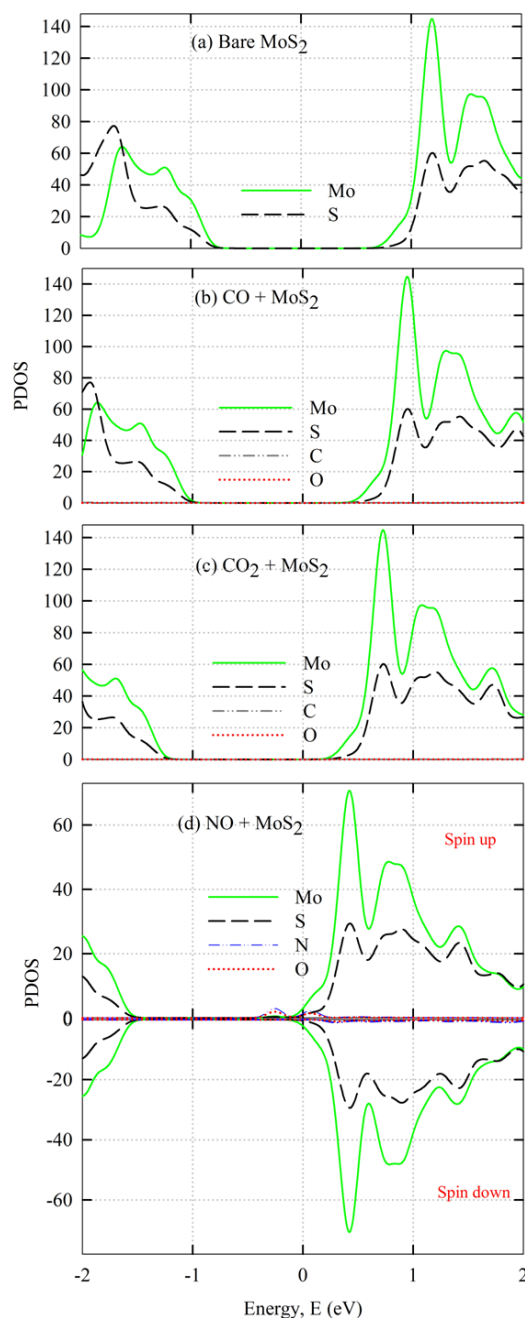


شکل 1: تصویر شماتیکی از نمای بالایی (a) ابریاخته تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید شامل 90 اتم در غیاب و در حضور مولکول‌های گازی جذب شده (b) مونواکسیدکربن، (c) دی‌اکسیدکربن و (d) مونواکسیدنیترژن. تصویر جانبی این پیکربندی‌ها به وسیله خطوط مشخص شده است. اتم‌های مولیبدن، سولفور، اکسیژن، کربن و نیترژن به ترتیب با دایره‌های مشکی، سفید، قرمز، خاکستری و آبی ارائه شده‌اند.

شکل 2: چگالی حالت‌های خالص ابریاخته مولیبدن-دی‌سولفاید واهلش شده در غیاب و در حضور مولکول‌های گازی مونواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و مونواکسیدنیترژن.

## بحث و نتیجه گیری

خالص پیش‌بینی شده ما برای این سیستم،  $1.00$  مگنتون بوهر به دست آمده است. اشاره به این موضوع می‌تواند مفید باشد.

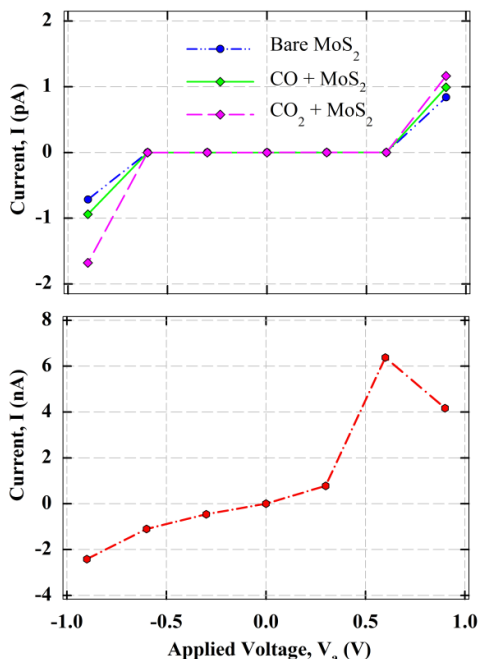


شکل 3: چگالی حالت‌های جزئی عناصر تشکیل دهنده سیستم‌های مورد مطالعه شامل تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در غیاب و در حضور گازهای جذب‌شده مونواکسیدکربن، دی‌اکسیدکربن و مونواکسیدنیتروژن بر حسب انرژی.

در اینجا، با تنظیم انرژی فرمی در مقادیر متفاوت در انرژی‌های مثبت به طور مثال از طریق اعمال پتانسیل گیت، سیستم شامل

به منظور بررسی اثرات جذب فیزیکی این مولکول‌های گازی بر روی خواص الکترونیکی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید، چگالی حالت‌های کل و چگالی حالت‌های جزئی سیستم‌های مورد بررسی با استفاده از حل خودسازگار معادله شرودینگر از روش قطری-سازی هامیلتونی محاسبه شدند (شکل‌های 2 و 3 را ببینید). تغییراتی که در خواص الکترونیکی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید به واسطه جذب مولکول‌ها ایجاد می‌شود، مستقل از مکان مولکول-های جذب‌شده و البته، وابسته به سمت‌گیری مولکول‌ها است. به طور مثال، انرژی جذب، میزان انتقال بار و غیره به سمت‌گیری مولکول‌ها بستگی دارد [5].

در همه نمودارها، انرژی فرمی به صفر جابه‌جا شده است. شکل 2 به وضوح نشان می‌دهد که جذب دو مولکول مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن باعث جابه‌جایی اندک حالت‌ها به سمت انرژی‌های منفی می‌شود، این درحالی است که جذب این دو مولکول باعث تغییر قابل توجهی در حالت‌ها نمی‌شود. در مقابل، جذب مولکول مونواکسیدنیتروژن به طور قابل توجهی باعث تغییر حالت‌های تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید می‌شود. در واقع، حضور مولکول گازی جذب‌شده مونواکسیدنیتروژن بر روی سطح تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید باعث می‌شود که نه تنها حالت‌های تک‌لایه تغییر کنند، بلکه به سمت انرژی‌های کمتر نیز به طور قابل توجهی جابه‌جا شوند. دلیل آن می‌تواند به مقدار بار انتقال‌یافته از مولکول جذب‌شده مونواکسیدنیتروژن به تک‌لایه مربوط باشد. مقدار این انتقال بار در مورد مونواکسیدنیتروژن جذب‌شده، قابل توجه است، که با استفاده از آنالیز جمعیت مولیکن مقدار  $0.056e$  تخمین زده می‌شود، درحالی که انتقال بار در سیستم‌های شامل مولکول‌های مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن به ترتیب  $-0.003e$  و  $0.01e$  به دست آمده‌اند (جدول 1). علاوه بر این‌ها، سیستم شامل تک‌لایه و مولکول جذب‌شده مونواکسیدنیتروژن، رفتار نیمه‌هادی نوع دهنده از خود نشان می‌دهند. همچنین، تفاوت بین چگالی حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین در تراز فرمی تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید بیانگر یک سیستم قطبیده اسپینی است. گشتاور مغناطیسی



شکل 4: مشخصه جریان-ولتاژ تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در غیاب و در حضور چند مولکول گازی جذب‌شده [5].

### مرجع‌ها

- [1] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. -J. Li, K. P. Loh and H. Zhang; "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets"; *Nat. Chem.* **5**, (2013) 263-75.
- [2] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano; "Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides"; *Nat. Nanotechnol.* **7**, (2012) 699-712.
- [3] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal; "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation"; *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, (2002) 2745–2779.
- [4] P. Ordejón, E. Artacho and J.M. Soler; "Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems"; *Phys. Rev. B* **53**, (1996) 10441–10444.
- [5] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters; "Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study"; *Phys. Rev. B* **77**, (2008) 125416-6.
- [6] A. A. Shokri and N. Salami; "Gas sensor based on MoS<sub>2</sub> monolayer"; *Sensors and Actuators B* **236**, (2016) 378–385.

تک‌لایه و مولکول جذب‌شده مونواکسید نیتروژن، گشتاور مغناطیسی با مقادیر متفاوتی از خود نشان می‌دهد. بنابراین، به وسیله تنظیم انرژی فرمی، سیستم خواص مغناطیسی قابل‌تنظیمی از خود نشان می‌دهد. به منظور مشخص شدن سهم هر یک از عناصر تشکیل‌دهنده سیستم‌های مورد بررسی در چگالی کل، چگالی‌حالت‌های جزئی این عناصر در هریک از سیستم‌ها با استفاده از کد `pdosxml` در بسته نرم‌افزاری سی‌استا محاسبه شدند (شکل 3). مطابق شکل، هر دو اتم اکسیژن و نیتروژن در ایجاد یک سیستم قطبیده اسپینی در مورد سیستم متشکل از تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید و مولکول جذب‌شده مونواکسید نیتروژن نقش دارند. درحالی‌که، اتم‌های تشکیل‌دهنده گازهای مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن در اطراف انرژی فرمی، هیچ حالت قابل‌توجهی را به وجود نمی‌آورند. در مرحله بعدی، منحنی جریان-ولتاژ تک‌لایه مولیبدن-دی‌سولفاید در حضور مولکول‌های جذب‌شده موردنظر و درغیاب آنها محاسبه شدند (شکل 4). نتایج نشان می‌دهد، جذب مولکول‌های مونواکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن اثر قابل‌ملاحظه‌ای بر روی مشخصه جریان-ولتاژ تک‌لایه ندارد. درمقابل، مولکول جذب‌شده مونواکسید نیتروژن به‌طور قابل‌توجهی رسانش الکتریکی تک‌لایه  $\left(G = \frac{I}{V_a}\right)$  را مدوله می‌کند. به عنوان یک نتیجه مهم، مولکول مونواکسید نیتروژن تا مرتبه  $10^4$  در میان این سه نوع مولکول بین بازه بایاس اعمالی  $\pm 0.90$  (در محدوده رژیم خطی) با استفاده از آنالیز جریان-ولتاژ قابل آشکارسازی است [6].

جدول 1: فاصله مولکول جذب‌شده نسبت به تک‌لایه، گاف نواری سیستم‌های مورد بررسی و میزان انتقال بار از مولکول‌های جذب‌شده به تک‌لایه ارائه شده است. فاصله عمودی اتم نزدیکتر در گاز، نسبت به صفحه شامل اتم‌های سولفور به عنوان فاصله مولکول جذب‌شده نسبت به تک‌لایه در نظر گرفته می‌شود.

سیستم	فاصله مولکول از تک‌لایه (Å)	مقدار انتقال بار از مولکول به تک‌لایه	گاف نواری (الکترون‌ولت)
MoS <sub>2</sub>	-	-	۱.۴۱۶
MoS <sub>2</sub> + CO	۲.۴۴۲	-۰.۰۰۳e	۱.۴۲۷
MoS <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	۲.۸۶۸	۰.۰۱e	۱.۴۱۶
MoS <sub>2</sub> + NO	۲.۲۴۷	۰.۰۵۶e	۱.۱۳۷