

بهبود رفتار حسگری استون در نانولوله کربنی با کاربرد تشخیص مواد منفجره

عبدالرحیم زاهدی^۱ و سعیده رهبرپور^۲

۱- دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه شاهد - تهران - ایران

a.zahedi@shahed.ac.ir

۲- استادیار-دانشکده فنی و مهندسی - دانشگاه شاهد-تهران - ایران

s.rahbarpour@shahed.ac.ir

چکیده: شناسایی میزان گاز استون جهت کشف مواد منفجره تولید شده از استون در بمب‌گذاری‌های تروریستی، تشخیص‌های پزشکی و حفظ محیط زیست در برابر آلاینده‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. در این تحقیق، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)، بهبود حسگری استون در نانولوله کربنی تزیین شده با نانوسیم اکسید روی (CNT/ZnO) مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که جذب استون بر روی نانولوله کربنی خالص (CNT) به صورت فیزیکی و با انرژی جذب 0.64 eV - انجام می‌شود اما با تزیین نانولوله با نانوسیم اکسید روی (ZnO)، انرژی جذب مقدار بیشینه 2.43 eV - را در سطح اتصال نانوسیم به نانولوله خواهد داشت. همچنین نشان داده شد که با افزایش طول ZnO، شدت جذب ضمن وابستگی به مکان جذب به ترتیب در محل تماس ZnO با CNT افزایش و در نقاط دور از سطح تماس کاهش می‌یابد. با بررسی تغییرات ساختار نوار انرژی و چگالی حالات الکترونی (DOS) ساختارهای ساده و تزیین شده مشاهده شد که جذب استون تغییر چندانی در گاف انرژی یا چگالی حالات CNT ایجاد نمی‌کند اما جذب این گاز بر روی CNT/ZnO به گونه‌ای است که با جابجایی DOS، ماهیت الکترونیکی این نانوساختار را تغییر می‌دهد. نتایج نشان داد که تزیین CNT با ZnO تاثیر ویژه‌ای بر بهبود عملکرد حسگری آن در تشخیص گاز استون خواهد داشت. استفاده از ساختار معرفی شده به علت کوچکی اندازه و کاربرد در دمای اتاق برای کاربردهای دفاعی نظیر هوشمند سازی سامانه های بازرسی امنیتی نسبت به استفاده از سایر حسگرهای گاز ارجحیت دارد.

واژه های کلیدی: سنسور گاز نانوساختار، نانولوله کربنی، نانوسیم اکسید روی، نظریه تابعی چگالی.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۲	تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۲۷
از صفحه ۲۵ تا ۳۲	نوع مقاله: پژوهشی
نویسنده مسئول: عبدالرحیم زاهدی	نشریه علمی فناوری اطلاعات و ارتباطات انتظامی - دوره دوم - شماره ۶ - تابستان ۱۴۰۰

۱- مقدمه

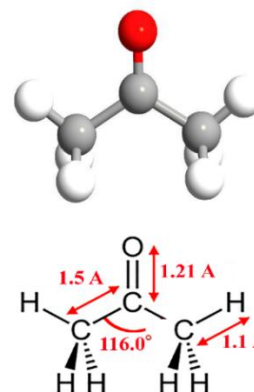
طی سالیان اخیر نانوساختارهای فراوانی به منظور شناسایی گاز استون مورد استفاده قرار گرفته اند. محققان نشان دادند با وجود ضعفهایی مانند پاسخ حسگری ضعیف، انتخابگری پایین و زمان بازیابی طولانی نانولوله‌های کربنی (CNT)، آرایه ای از آنها می تواند حساسیت مناسبی را نسبت به استون ایجاد کند و زمان بازیابی بالای آن هم از طریق تابش اشعه ماوراء بنفش کاهش داده شود [۷، ۸]. با توجه به ویژگی های خاص اکسید روی (ZnO) [۹]، نانو سیم این اکسید فلزی حساسیت بالایی را با هزینه کم و زمان بازیابی سریع نسبت به استون از خود نشان داده است. با این وجود بین پاسخ تئوری و تجربی آن به گاز استون اختلاف وجود دارد که ناشی از تفاوت در نسبت ابعاد، تخلخل، بار تبادلی و اثر استریک می باشد [۱۰-۱۲].

نانوساختارهای هیبریدی نیز به سبب استفاده از قاعده هم‌افزایی ظرفیت‌های حسگری مواد تشکیل دهنده، از اهمیت بالایی در این زمینه برخوردار می‌باشند. کامپوزیت‌های نانولوله کربنی/اکسید روی (CNT/ZnO) به سبب سهولت در ساخت، بهبود کارایی، ارتقاء پاسخ حسگری و اصلاح انتخابگری به صورت عملی و آزمایشگاهی در کانون توجه پژوهشگران قرار داشته [۱۳] و دلایل بهبود رفتار آنها نسبت به CNT را مواردی مانند مورفولوژی نیمه متخلخل، دانه‌بندی کریستالی و افزایش سطح تماس و سایت‌های جذب نانوساختار هیبریدی عنوان کرده‌اند [۱۴-۱۹]. برای شناسایی گاز استون، نانو کامپوزیت MWCNT/ZnO با حساسیتی حدود ۸ برابر بیشتر از ZnO خالص در دمای عملیاتی 170°C - 320°C گزارش شده است که با افزایش دما، زمان بازیابی و پاسخ آن کاهش یافته است [۲۰]. نانو کامپوزیت SWCNT/ZnO نیز با توانایی کار در دمای اتاق در مقایسه با ZnO خالص، بهبود و ارتقاء حسگری گاز استون را نوید داده است [۱۷]. با این وجود به علت عدم انجام کار تئوری در این زمینه، این نیاز احساس شد تا از دید تئوری افزایش حساسیت این نانوساختار مورد بررسی قرار گیرد. در این مقاله، ما به صورت تئوری انرژی جذب مولکول گاز استون را بر روی CNT و کامپوزیت CNT/ZnO محاسبه نمودیم و نشان دادیم که ویژگی‌های حسگری کامپوزیت CNT/ZnO در مقایسه با CNT جهت تشخیص گاز استون بهبود می‌یابد.

همچنین اثر افزایش طول ZnO، تبادل بار و تغییر چگالی حالات (DOS) نیز برای هر دو ساختار بررسی شده و نشان داده شده است که انتقال بار بین ZnO و CNT بر ساختار نوار انرژی کامپوزیت و خصوصیات الکترونیکی آن تأثیر می‌گذارد. این

استون (Acetone - نام‌گذاری ایوپاک "پروپانون") مایعی بی‌رنگ با طعمی شیرین و بویی میوه‌ای تند و خشن از ساده‌ترین کتون‌ها است که با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ شناخته می‌شود (شکل ۱). شکل فضایی مولکولی استون تری‌گوناخ بوده و کاربرد وسیعی به عنوان حلال در ساخت بسیاری از مواد آرایشی و غذایی داشته و در صنایع نظامی، مهندسی شیمی و پزشکی به وفور مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۱-۳].

از استون در صنایع نظامی برای تولید مواد منفجره با قدرت تخریب بالا استفاده می‌شود. استون بر اکسید از دسته مواد منفجره بسیار حساس و قدرتمند است که از ترکیب استون و هیدروژن پروکسید (آب اکسیژنه) بدست می‌آید. این ماده در حالت خشک به هرگونه شعله و شوک و ضربه حساس بوده و از آنجاکه روش‌های معمول غربالگری و سنسورهای اماکن نظامی و امنیتی قادر به شناسایی آن نیستند (به دلیل عدم وجود عنصر نیتروژن در ساختار آن) بسیار مورد توجه و استفاده تروریست‌ها قرار می‌گیرد. [۴، ۵].



شکل (۱): ساختار هندسی مولکول استون و طول پیوند بین اتم‌های آن.

استون بر اکسید قابلیت تبدیل به گاز بالایی دارد و به سادگی می‌تواند به گاز تبدیل شود. بنابراین، جلیقه انفجاری حاوی استون بر اکسید و فضای نگهداری آن، این گاز را از خود متصاعد نموده و می‌تواند توسط حسگر مربوطه شناسایی شود. با ورود گاز استون بر اکسید به حسگر، این گاز در معرض یک کاتالیزور اسیدی، به اجزای تشکیل دهنده‌اش (آب اکسیژنه و استون) تجزیه شده و استون حاصل می‌تواند توسط حسگر شناسایی گردد [۶]. شناسایی این گاز می‌تواند در هوشمندسازی تجهیزات بازرسی های امنیتی و ارتقاء ردیابها و آشکارسازهای مواد منفجره موثر واقع شود.

$$E_b = E_{CNT/ZnO} - E_{CNT} - E_{ZnO} \quad (1)$$

که در آن $E_{CNT/ZnO}$ انرژی کل CNT تزیین شده با ZnO، E_{CNT} انرژی کل CNT خالص و E_{ZnO} انرژی کل نانوسیم ZnO در حالت مجزا می‌باشد. همچنین به طریق مشابه انرژی جذب مولکول استون بر سطح نانوساختارها (E_{ads}) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_{ads} = \begin{cases} E_{M-CNT} - E_{CNT} - E_M & \text{روی CNT} \quad (2-1) \\ E_{M-CNT/ZnO} - E_{CNT/ZnO} - E_M & \text{روی CNT/ZnO} \quad (2-2) \end{cases}$$

که در این رابطه E_{M-CNT} بیانگر انرژی کل CNT بعد از جذب مولکول استون، E_M بیانگر انرژی کل مولکول استون بوده و $E_{M-CNT/ZnO}$ انرژی کل CNT/ZnO را بعد از جذب مولکول نشان می‌دهد.

همچنین بر اساس توزیع بار مولیکن (Mulliken population analysis)، بار تبدالی حین فرایندهای تزیین و جذب نیز از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\Delta Q_i^M = Q_i^M - Q_i^{M,0} \quad (3)$$

که i شماره اتم، Q_i^M بار اتم پس از جذب یا تزیین و $Q_i^{M,0}$ بار اتم پیش از فرایند جذب یا تزیین می‌باشد و ΔQ_i^M به اختلاف این دو اشاره می‌کند. لازم به ذکر است که فرایند بهینه‌سازی برای تمام ساختارها و با دقت مناسب انجام گرفته است.

۳- نتایج شبیه سازی و بحث

۳-۱- تزیین نانولوله کربنی با نانوسیم اکسید روی

برای یافتن نانوساختار CNT/ZnO در حداقل انرژی، ZnO را در سه وضعیت متفاوت بر روی CNT قرار داده (شکل ۲) و نتایج تشکیل پیوند در این سه وضعیت درون جدول ۱ درج شده است. این محاسبات نشان می‌دهد در صورتی که مانند شکل ۲ (الف)، تماس ZnO با CNT را اتم‌های روی برقرار سازند آنگاه به علت اینکه انرژی تشکیل پیوند مقداری مثبت است امکان تشکیل این کامپوزیت در شرایط معمول وجود ندارد. در شکل‌های ۲ (ب) و ۲ (ج) با توجه به اینکه انرژی تشکیل این نانوساختارها مقداری منفی است پایداری نانوساختارها تضمین و امکان ساخت آنها در آزمایشگاه وجود دارد. در شکل ۲ (ب) که سطح تماس ZnO را اتمهای روی و اکسیژن تشکیل داده‌اند، شرایط جذب نسبت به

مطالعات به درک بهتر مکانیسم حسگری کامپوزیت CNT/ZnO کمک می‌کند.

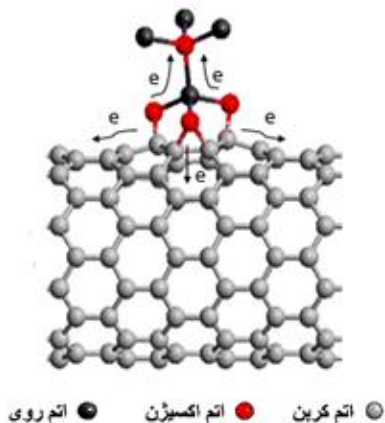
ضمناً با توجه به اینکه کار حاضر بیشتر معرف استفاده از این حسگر در خصوص تشخیص مواد منفجره و بمب‌های استونی بوده، اساساً اثر گازهای تداخلی مانند متانول، اتانول و تولوئن به علت عدم وجود آنها در محیط‌های معمول نادیده گرفته شده است. همچنین در منابع مختلف به اندرکنش ضعیف اغلب گازهای تداخلی موجود در هوا مانند نیتروژن و رطوبت با نانولوله‌های کربنی اشاره شده است [۲۱، ۲۲] و در این میان، تنها دو گاز NO_2 و O_2 همواره انرژی جذب و تبادل الکترونی بالایی با نانولوله کربنی داشته که این دو گاز نیز در مواردی مخالف با گاز استون تاثیرگذار بوده و اثر آنها بر رسانایی و پاسخ در جهت عکس اثر گاز استون می‌باشد [۲۳]. فلذا در این مقاله، از مطالعه و بررسی اثر تداخلی این گازها بر کارایی حسگر صرف نظر شده است.

۲- روش انجام محاسبات

تمامی محاسبات با استفاده از نرم‌افزار سیستم (SIESTA) و به روش تقریب تابعی چگالی (DFT) انجام شده است. از تقریب چگالی موضعی (LDA) برای ریلکس کردن و انجام محاسبات ساختار استفاده شده است. ابریاخته بکار رفته شامل $CNT(10,0)$ و به طول $12/78 \text{ \AA}$ در راستای محور Z و قطر $7/87 \text{ \AA}$ می‌باشد. دیگر ساختار مورد مطالعه همین یاخته است که توسط ZnO به طول 3 \AA تزیین شده است. جهت افزایش دقت محاسبات و لحاظ پلاریزاسیون اربیتال‌های خارجی در محاسبات، از تابع موج DZP به عنوان تابع پایه استفاده شده است. ساختارهای اتمی تا حدی که بیشینه نیروی وارد بر هر اتم کمتر از $0/04 \text{ eV/\AA}$ گردد بهینه‌سازی شده‌اند. فضای خالی (خلاء) به جهت اطمینان از عدم برهمکنش نانولوله‌های مجاور، به ضخامت 15 \AA در راستای محور x و y لحاظ گردیده است. همچنین مش‌بندی سلول واحد در فضای وارون به صورت توزیع‌های $1 \times 1 \times 7$ و $1 \times 1 \times 100$ (برای محاسبات چگالی حالات و ساختار نوار انرژی) و به روش مانخورست-پک (Monkhorst-Pack) صورت گرفته است. برای اطمینان از دقت نتایج محاسبات، انرژی قطع بر روی مقدار بزرگ 200 Ry تنظیم شده است.

انرژی پیوند بین ZnO و CNT (E_b)، بر پایه رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۲۴]:

طبق رابطه ۳ و بر مبنای بار تبدالی در جدول ۱، هرچند مقدار بار ناچیز $|e| = 0.07$ از CNT به ZnO شارش می‌یابد اما در کل، تحلیل بارهای جابجا شده در ساختار نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که طبق شکل ۳، درصدی از الکترونها، از اتمهای روی و اکسیژن ZnO نزدیک به سطح نانولوله قرار داشته به سمت اتمهای روی و اکسیژن دورتر از سطح تماس نقل مکان نموده اند. این اتفاق برای اتمهای کربن نانولوله کربنی که در سطح تماس بوده اند نیز تکرار شده و یک ناحیه نسبتا خالی از الکترون در محل تماس ایجاد شده است.



شکل (۳): جابجایی الکترونها در سطح تماس طی فرایند تزیین

همانگونه که در جدول ۱ دیده می‌شود برای ساختار شکل‌های ۲ (الف) و ۲ (ب) با توجه به مثبت بودن علامت بار تبدالی، بار از ZnO به CNT شارش یافته و تبادل باری معکوس نسبت به آنچه در ساختار شکل ۲ (ج) اتفاق افتاده است مشاهده می‌گردد.

۲-۳- بررسی حسگری ساختار هیبریدی

در این مرحله طبق شکل ۴ انرژی جذب گاز استون بر روی CNT ساده و CNT/ZnO محاسبه و در جدول ۲ گردآوری شده است.

جدول (۲): انرژی جذب، طول پیوند و انتقال بار در جذب مولکول استون

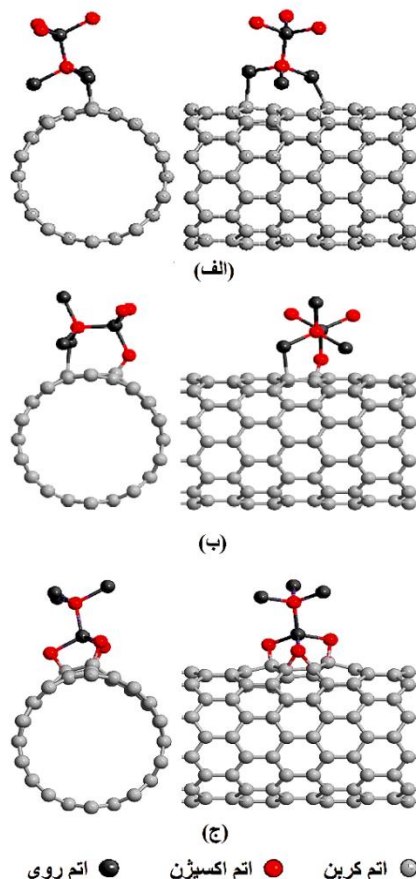
بر روی CNT، CNT/ZnO و CNT/2ZnO

ساختار	$E_{ad}(eV)$	$d_{CNT-M}(\text{Å})$	$d_{ZnO-M}(\text{Å})$	$\Delta Q_s e $	شکل
CNT	-۰.۶۴	۲.۷	-	-۰.۰۲	شکل ۳ (الف)
CNT/ZnO-1	-۱.۴۷	۲.۶	۲.۰۵	-۰.۰۹	شکل ۳ (ب)
CNT/ZnO-2	-۲.۴۳	۲.۷	۱.۷۳	-۰.۰۷	شکل ۳ (ج)
CNT/2ZnO-1	-۱.۶۳	۲.۷	۲.۰۲	-۰.۰۹	شکل ۳ (د)
CNT/2ZnO-2	-۱.۴۲	۶.۲	۲.۲۶	+۰.۱۶	شکل ۳ (ه)
CNT/2ZnO-3	-۲.۱۳	۹.۳	۱.۷۱	+۰.۰۴	شکل ۳ (و)

* d_{CNT-M} و d_{ZnO-M} به ترتیب به حداقل فاصله مولکول استون از سطح CNT و ZnO اشاره دارند.

حالت قبل (شکل ۲ (الف)) بهبود یافته است، هر چند هنوز هم جذب فیزیکی و ضعیف می‌باشد.

اگر منحصرا اتمهای اکسیژن تماس ZnO با CNT را باعث شوند (شکل ۲ (ج)) آنگاه در این حالت با توجه به مقدار انرژی پیوند eV $4/12$ - و همچنین طول پیوند $d_{CNT-Acetone}$ $1/42 \text{ Å}$ مشخص است که اندرکنش بین ZnO و CNT از نوع شیمیایی می‌باشد.



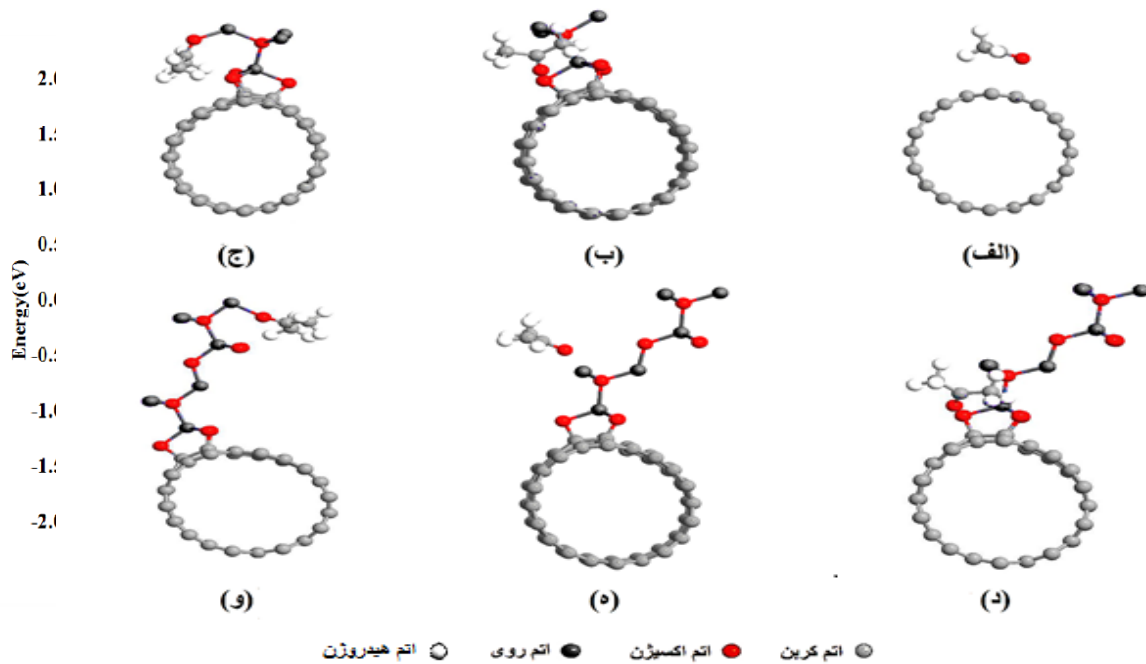
شکل (۲): تزیین CNT با ZnO: (الف) اتصال از سمت اتمهای روی، (ب) اتصال از سمت اتمهای روی و اکسیژن و (ج) اتصال از سمت اتمهای اکسیژن در نانوسیم ZnO

جدول (۱): انرژی پیوند، طول پیوند و بار تبدالی طی فرایند تزیین و

تشکیل نانو ساختار CNT/ZnO

ساختار	$\Delta Q_s e $	$d_{CNT-Acetone}(\text{Å})$	$E_b(eV)$
شکل ۱ (الف)	+۰.۱۵	۲.۰۵	+۱.۷۴
شکل ۱ (ب)	+۰.۱	۱.۳۷	-۰.۹۵
شکل ۱ (ج)	-۰.۰۷	۱.۴۲	-۴.۱۲

* $d_{CNT-Acetone}$ به حداقل فاصله مولکول استون از سطح CNT اشاره دارد.



شکل ۴: جذب استون روی (الف) CNT، (ب) CNT/ZnO-1، (ج) CNT/ZnO-2، (د) CNT/2ZnO-1، (ه) CNT/2ZnO-2 و (و) CNT/2ZnO-3

CNT/ZnO-2 هم این است که استون به سطح نانولوله نزدیکتر بوده و توانسته از کربن‌های سطح نانولوله نیز بار جذب نماید. طبق رابطه ۴، انرژی جذب به صورت نمایی بر روند واجذب تاثیر می‌گذارد و افزایش جزئی آن، زمان بازیابی حسگر را شدیداً متاثر می‌سازد.

$$\tau \approx e^{(-E_{ads}/K_B T)} \quad (4)$$

در این رابطه، K_B ثابت بولتزمن و T دمای کار حسگر می‌باشد. با توجه به بالا بودن انرژی جذب استون بر روی ساختارهای مختلف CNT/ZnO، زمان بازیابی در دمای اتاق طولانی می‌باشد که جهت حل این مشکل می‌توان از سازوکارهای کمکی مانند تابش اشعه ماوراء بنفش یا افزایش دما جهت تسریع در زمان واجذب استفاده نمود و یا این حسگر را به عنوان یک حسگر یکبار مصرف خاص برای گاز استون به کار گرفت [۲۵،۸].

۳-۳- اثر افزایش طول ZnO

جهت بررسی اثر افزایش طول ZnO بر روی ویژگی‌های جذب، طول نانوسیم تزئینی را دو برابر نموده و استون در مکان‌های مختلف نسبت به سطح تماس CNT و ZnO قرار داده شده است. همانگونه که در جدول ۲ دیده می‌شود با افزایش طول نانوسیم هر چند شرایط جذب استون در سطح تماس CNT به ZnO با بهبود

علاوه بر انرژی جذب، بار انتقالی و حداقل طول پیوند های ساختار نیز در جدول مذکور قرار داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود جذب استون بر روی CNT خالص به صورت فیزیکی و با انرژی جذب 0.64 eV - صورت گرفته است. در این حالت طول پیوند $2/7 \text{ \AA}$ می‌باشد. مشاهده می‌شود که با تزئین CNT توسط ZnO، انرژی جذب بسته به محل جذب حدوداً دو الی چهار برابر شده است. در صورتی که جذب استون در محل اتصال ZnO به CNT باشد انرژی جذب در این حالت 1.47 eV - و طول پیوند $2/05 \text{ \AA}$ شده است.

اما اگر جذب استون در فاصله دورتری از نقطه اتصال اتفاق بیافتد آنگاه انرژی جذب دارای مقدار بیشینه 2.43 eV - خواهد بود. با کاهش انرژی جذب، طول پیوند نیز به $1/73 \text{ \AA}$ کاهش خواهد یافت. به تبع تغییرات انرژی جذب، میزان بار تبدالی در این فرایندها نیز متفاوت شده است. در جذب استون بر روی ساختارهای CNT و CNT/ZnO استون به عنوان یک گیرنده الکترون عمل می‌کند. طبق جدول ۲ برای ساختارهای CNT، CNT/ZnO-1 و CNT/ZnO-2 استون به ترتیب $|e| 0.102, 0.09$ و 0.07 جذب می‌کند. جابجایی بار جزئی در جذب استون بر روی CNT خالص با توجه به جذب فیزیکی آن قابل پیش‌بینی بود. علت افزایش تبادل بار در ساختار CNT/ZnO-1 نسبت به

است. در این وضعیت ترازهای جدیدی به خصوص در زیر تراز فرمی ایجاد شده است. در شکل ۵ (ج) نیز با افزایش طول ZnO شبه هادی شدن ساختار، روند مشهودتری به خود گرفته و ترازهای انرژی جدیدی در بالای تراز فرمی ایجاد شده است که در نتیجه ظهور آنها، گاف انرژی به مقدار ۰/۲۸ eV رسیده است. همچنین پیکهای زیر تراز فرمی نسبت به دو وضعیت قبل شدیدتر شده‌اند. در شکل ۶ نمودار DOS برای سه ساختار فوق، قبل و بعد از جذب گاز استون محاسبه و ترسیم شده است. همانگونه که در شکل ۶ (الف) دیده می‌شود، جذب گاز استون تغییری در گاف انرژی ساختار CNT خالص ایجاد نمی‌کند و تنها تعداد پیکهای نمودار و شدت آنها افزایش یافته است.

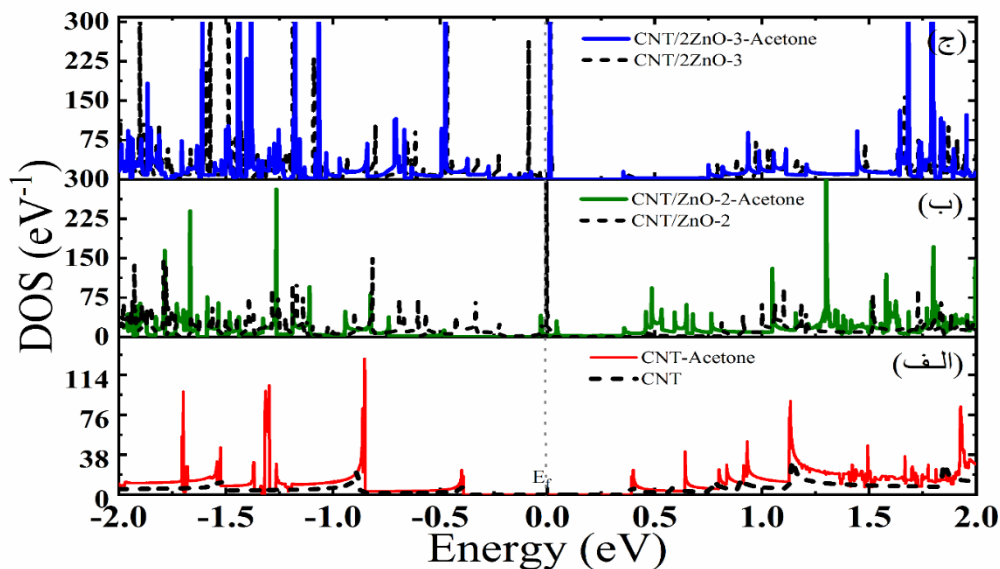
در شکل ۶ (ب) افزودن ZnO، نمودار DOS را به سمت انرژی‌های بالاتر حرکت می‌دهد اما در مقایسه با جذب بر روی CNT خالص، جذب استون بر روی CNT/ZnO-2 نمودار DOS را به سمت انرژی‌های کمتر شیفت داده است به گونه ای که گاف انرژی در این حالت زیر تراز فرمی قرار گرفته و ساختار به شبه هادی نوع n تغییر وضعیت داده است. این جابجایی تراز با روند تبادل الکترون طی فرایندهای تزیین و جذب این ساختار مطابقت دارد. همچنین جذب استون بر روی CNT/ZnO-2 باعث می‌شود پیکهای نمودار شدیدتر شوند. در شکل ۶ (ج) نیز با افزایش طول ZnO جابجایی ترازهای انرژی به سمت انرژی‌های بالاتر صورت گرفته و جذب استون بر روی ساختار CNT/ZnO-3، این روند جابجایی را همراه با پیکهایی شدیدتر مضاعف نموده است. با وجود تبادل بار اندک بین استون و سطح نانوساختار طی فرایند جذب،

روبرو شده است اما با دور شدن از سطح تماس، میزان جذب در مقایسه با CNT/ZnO کاهش داشته است. طبق جدول ۲ برای سه ساختار CNT/2ZnO-1، CNT/2ZnO-2 و CNT/2ZnO-3 به ترتیب انرژی جذب ۱/۶۳ eV، ۱/۴۲ eV و ۲/۱۳ eV حاصل شده است. از حیث تبادل بار نیز هر چند استون در ساختار CNT/2ZnO-1 که به سطح نانولوله نزدیک بوده بیشترین مقدار بار را جذب نموده است اما در دو ساختار دیگر به عنوان دهنده الکترون ظاهر شده است. دلیل این اتفاق این است که در این دو ساختار CNT به شکل فعالی از استون و ZnO الکترون جذب کرده است.

۳-۴- ساختار نوار انرژی و چگالی حالات (DOS)

ساختار نوار انرژی و چگالی حالات (DOS) ویژگی‌های الکترونیکی یک ساختار را مشخص می‌سازند. در این قسمت، ساختار نوار انرژی و چگالی حالات ساختار CNT/ZnO در مقایسه با CNT خالص و CNT/2ZnO ترسیم شده است. قابل ذکر است که در میان ساختارهای تزیین شده، تنها برای آن دو ساختار که جذب استون در آنها مقدار بیشینه را داشته نمودار DOS ترسیم شده است (CNT/ZnO-2 و CNT/2ZnO-3).

در مورد CNT خالص همانگونه که در شکل ۵ (الف) مشخص است، این نانولوله نیمه هادی مستقیم و گاف انرژی ۰/۷۹ eV برای آن بدست آمده است که در تطابق با [۲۶] می‌باشد. اما در مقایسه با CNT خالص، اتصال ZnO به سطح CNT همانگونه که در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود ضمن کاهش گاف انرژی به ۰/۴۶ eV، ساختار را از حالت نیمه هادی به یک شبه هادی نوع P تغییر داده



شکل ۶: چگالی حالات (DOS) برای جذب استون بر روی (الف) CNT، (ب) CNT/ZnO-2 و (ج) CNT/2ZnO-3.

- peroxide-based explosives." *Analytical and bioanalytical chemistry* 386, no. 3, pp. 559-565, Oct. 2006.
- [7] Lu, Yijiang, Christina Partridge, M. Meyyappan, and Jing Li. "A carbon nanotube sensor array for sensitive gas discrimination using principal component analysis." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 593, no. 1-2, pp. 105-110, Aug. 2006.
- [8] Wang, Yun, and John TW Yeow. "A review of carbon nanotubes-based gas sensors." *Journal of sensors*, May. 2009.
- [9] Rezaie, Shima, Zohreh Golshan Bafghi, and Negin Manavizadeh. "Carbon-doped ZnO nanotube-based highly effective hydrogen gas sensor: A first-principles study." *International Journal of Hydrogen Energy* 45, no. 27, pp. 14174-14182, May. 2020.
- [10] Srivastava, Monika, and Anurag Srivastava. "Electron transport in CO₂ adsorbed ZnO nanowire: DFT study." *Chemical Physics Letters* 729, pp. 17-23, Aug. 2019.
- [11] A. N. A. Anasthasiya, S. Ramya, D. Balamurugan, P. K. Rai, and B. G. Jeyaprakash, "Adsorption property of volatile molecules on ZnO nanowires: computational and experimental approach," *Bulletin of Materials Science*, vol. 41, no. 1, p. 4, Feb. 2018.
- [12] Lemraski, M. Sadeghian, and E. Nadimi. "Acetone gas sensing mechanism on zinc oxide surfaces: A first principles calculation." *Surface Science* 657, pp. 96-103, Mar. 2017.
- [13] E. H. Espinosa et al., "Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 127, no. 1, pp. 137-142, Oct. 2007.
- [14] B. A. Albiss, W. A. Sakhaneh, I. Jumah, and I. M. Obaidat, "NO gas sensing properties of ZnO/single-wall carbon nanotube composites," *IEEE Sensors Journal*, vol. 10, no. 12, pp. 1807-1812, Dec. 2010.
- [15] S. C. Hernández et al., "Hybrid ZnO/SWNT nanostructures based gas sensor," *Electroanalysis*, vol. 24, no. 7, pp. 1613-1620, Jul. 2012.
- [16] R. J. Oweis, B. A. Albiss, M. I. Al-Widyan, and M. A. Al-Akhras, "Hybrid Zinc oxide nanorods/carbon nanotubes composite for Nitrogen dioxide gas sensing," *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no. 9, pp. 3222-3228, Sep. 2014.
- [17] R. K. Sonker and B. C. Yadav, "Synthesis of ZnO/CNTs nanocomposite thin film and its sensing," *International Journal on Applied Bioengineering*, vol. 10, no. 1, pp. 7-11, Jan. 2016.
- [18] S. Barthwal, B. Singh, and N. B. Singh, "ZnO-SWCNT nanocomposite as NO₂ gas sensor," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 7, Part 2, pp. 15439-15444, Jan. 2018.
- [19] C. C. Lin et al., "Electron transport behavior of individual Zinc oxide coated single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 10, p. 105703, Feb. 2009.

تغییرات ملموسی در DOS این ساختار هیبریدی ایجاد شده است که ناشی از باز توزیع بار در ساختار و ایجاد ترازهای جدید انرژی می باشد. در نهایت این تغییرات DOS، تغییرات شدید در هدایت الکتریکی ماده و پاسخ بهتر حسگر را به دنبال خواهند داشت. [۲۸،۲۷].

۴- نتیجه گیری

نشان داده شد که CNT به تنهایی نمی تواند حسگر مناسبی برای گاز استون باشد اما با افزودن ZnO به CNT و افزایش انرژی جذب، کارایی این نانوساختار افزایش می یابد. با افزایش طول ZnO تزئینی، به ترتیب شاهد افزایش مقدار جذب در محل تماس CNT با ZnO و کاهش آن در نقاط دور از سطح تماس بودیم. لازم به ذکر است که با انجام محاسبات ساختار نوار انرژی و چگالی حالات مشخص گردید که جذب استون بر روی CNT خالص تغییر چندانی در چگالی حالات (DOS) ایجاد نمی کند اما با تزئین آن توسط ZnO تغییرات چگالی حالات (DOS) قابل توجه خواهد بود. نتایج این تحقیق می تواند به عنوان گامهای نخستین در هوشمندسازی تجهیزات بازرسی امنیتی و ضدتروریستی نیروهای مسلح بکار گرفته شود.

مراجع

- [1] M. D. Ganji, H. Mazaheri, and A. Khosravi, "Acetone adsorption on pristine and Pt-doped graphene: a first-principles vdW-DF study," *Communications in Theoretical Physics*, vol. 64, no. 5, p. 576, Nov. 2015.
- [2] Li, Kun, Xiaofang Li, Xiao Chang, Xurong Qiao, Ya Xiong, Fujun Xia, and Qingzhong Xue. "Metal-organic frameworks derived hierarchical flower-like ZnO/Co₃O₄ heterojunctions for ppb-level acetone detection." *Sensors and Actuators B: Chemical* 325, p. 128814, Dec. 2020.
- [3] Obeidat Y, "The Most Common Methods for Breath Acetone Concentration Detection: A Review," *IEEE Sensors Journal*, Apr. 2021.
- [4] Klapötke TM, Wloka T, "Peroxide explosives," *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, no.15, pp.1-28, Dec. 2009.
- [5] Pacheco-Londono, Leonardo C., Alvaro J. Pena, et al., "An experimental and theoretical study of the synthesis and vibrational spectroscopy of triacetone triperoxide (TATP)." In *Sensors, and Command, Control, Communications, and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland Security and Homeland Defense III*, vol. 5403, pp. 279-287. International Society for Optics and Photonics, 2004.
- [6] Schulte-Ladbeck, Rasmus, Martin Vogel, and Uwe Karst. "Recent methods for the determination of

- [20] S. Barthwal, B. Singh, S. Barthwal, and N. B. Singh. "ZnO-CNT Nanocomposite Based Gas Sensors—an Overview," *Sensor Letters*, vol. 15, no. 12, pp. 955-69, Dec. 2017.
- [21] Zhao, Jijun, Alper Buldum, Jie Han, and Jian Ping Lu. "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles." *Nanotechnology* 13, no. 2, p. 195, Mar. 2002.
- [22] Llobet, Eduard. "Gas sensors using carbon nanomaterials: A review." *Sensors and Actuators B: Chemical*, no. 179, pp. 32-45, Mar. 2013.
- [23] Ganji, Masoud Darvish, and Mahyar Rezvani. "Boron nitride nanotube based nanosensor for acetone adsorption: a DFT simulation." *Journal of molecular modeling* 19, no. 3, pp. 1259-1265, Mar. 2013.
- [24] Afshari, Faezeh, Zohreh Golshan Bafghi, Negin Manavizadeh, and Ebrahim Nadimi. "H₂O Absorption on Mono and Multilayer Zinc Oxide Nanoribbon: A First Principles Study." In 2019 27th Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE), IEEE, pp. 92-96. Apr. 2019.
- [25] I. Torres, S. Mehdi Aghaei, A. Rabiei Baboukani, C. Wang, and S. Bhansali, "Individual gas molecules detection using zinc oxide-graphene hybrid nanosensor: A DFT Study," *Journal of Carbon Research*, vol. 4, no. 3, p. 44, Aug. 2018.
- [26] C. W. Chen, M. H. Lee, and S. J. Clark, "Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 12, pp. 1837-1843, Nov. 2004.
- [27] Zahedi, Abdorahim, and Saeideh Rahbarpour. "Modeling and Comparing Gas Sensing Properties of CNT and CNT Decorated With Zinc Oxide." *IEEE Transactions on Nanotechnology* no. 20, pp. 292-302, Mar. 2021.
- [28] W. Y. Du, *Resistive, Capacitive, Inductive, and Magnetic Sensor Technologies*. Taylor & Francis Group, UK: London, 2014, pp. 49-53.

