

基于第一性原理的二维材料黑磷砷气体传感器的机理研究

徐强 段康 谢浩 张秦蓉 梁本权 彭祯凯 李卫

First principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer

Xu Qiang Duan Kang Xie Hao Zhang Qin-Rong Liang Ben-Quan Peng Zhen-Kai Li Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 157101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201952

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维材料WTe₂用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报. 2017, 66(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057301>

Sb,S共掺杂SnO₂电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO₂

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

MoO₃/Si界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO₃/Si interface

物理学报. 2019, 68(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190067>

光纤光热干涉气体检测技术研究进展

Advances in optical fiber photothermal interferometry for gas detection

物理学报. 2017, 66(7): 074212 <https://doi.org/10.7498/aps.66.074212>

Ti₃O₅弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti₃O₅

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>

基于第一性原理的二维材料黑磷砷 气体传感器的机理研究*

徐强¹⁾ 段康¹⁾ 谢浩¹⁾ 张秦蓉¹⁾ 梁本权¹⁾ 彭祯凯¹⁾ 李卫^{1)2)3)4)†}

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院、微电子学院, 江苏省光通信工程技术研究中心, 南京 210023)

2) (华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510641)

3) (东南大学, 毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

4) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2020年11月19日收到; 2021年3月16日收到修改稿)

通过密度泛函理论计算, 研究了气体小分子吸附在单层黑磷砷表面的电学和磁学特性. 选择4个初始吸附点位来探索 CO, CO₂, NH₃, SO₂, NO 和 NO₂ 气体分子最优的吸附位置, 计算了吸附能、吸附距离和电荷转移等电子结构参数, 确定了吸附类型和敏感气体. 结果表明, 单层黑磷砷以强的物理吸附对 NO₂ 和 SO₂ 气体敏感, 而通过化学吸附对 NO 气体敏感并且 N 原子和 P 原子间还形成新的化学键. 从能带结构角度, CO, CO₂ 和 NH₃ 这三种气体吸附对黑磷砷的能带结构影响很小, SO₂ 气体吸附增大带隙宽度. 磁性气体 NO 和 NO₂ 的吸附则在费米能级附近引入杂质能带, 这主要来源于 N 原子和 O 原子的 p 轨道, 并且减小了带隙宽度. NO 和 NO₂ 气体还分别诱导了 0.83 μ_B 和 0.78 μ_B 的磁矩, 使得整个体系带有磁性. 理论研究表明, 单层黑磷砷是检测 NO, NO₂ 和 SO₂ 气体的良好气敏材料.

关键词: 黑磷砷, 第一性原理, 气体传感器

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.70.20201952

1 引言

空气污染是现在人类需要共同面对的问题, 如何检测以氮、硫化合物为代表的空气污染物对于人类健康、农业生产、气候有着重要意义^[1]. 比如空气中 SO₂ 浓度增加会引起酸雨, 对农业生产造成极大的影响^[2]; 空气中 NO₂ 浓度提升会造成慢性支气管炎等呼吸道疾病^[3]. 因此开发具有高灵敏度、高选择性、低功耗的气体传感器十分必要. 半导体

气体传感器具有灵敏度高、成本低和便于集成等优点, 一直是研究的热点方向. 由于传统的金属氧化物半导体气体传感器灵敏度有限, 研究员便提出两种方法加以改进. 一是对现有材料进行化学修饰^[4-6]; 二是采用一些新兴的二维材料^[7-9], 这两者都可以显著提高气敏传感器的灵敏度.

二维纳米材料由于其较大的比表面积、高载流子迁移率和低功耗成为气敏传感器的理想材料. 自从 2004 石墨烯发现以来^[10], 研究员们就对二维材料的气敏特性开展了广泛研究, 发表了许多关于二

* 中国博士后科学基金 (批准号: 2018T110480)、江苏省高等学校自然科学基金 (批准号: 20KJA510001)、华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室开放基金 (批准号: 2020-skllmd-03)、东南大学毫米波国家重点实验室开放基金 (批准号: K202003)、南京大学固体微结构物理国家重点实验室开放基金 (批准号: M32001) 和江苏省光通信工程技术研究中心开放基金 (批准号: ZXF201904) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liw@njupt.edu.cn

维材料石墨烯或过渡金属二硫化物 (transition metal disulfides, TMDs) 的气体吸附性工作的文章 [11–14]. 然而石墨烯固有的零带隙的特性限制了它作为气敏材料的响应灵敏度 [15]. 过渡金属硫化物 [16,17] 也因为相对较低的载流子迁移率同样受到限制. 这促使科学家们去寻找更多性能优越的新型二维材料. 近些年一种新型二维纳米材料——单层黑磷 (也称磷烯) [18–22] 受到很多关注. 适中的直接带隙、高的载流子迁移率 ($300\text{--}1000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 使它有希望成为最具潜力的气敏材料. 单一的磷烯吸附气体种类有限, 随着研究人员将 IV—VI 族元素引入磷烯 [23–25], 极大拓展磷烯气体传感方面的应用. 但一直以来关于 V 族元素引入的研究较少, 那 V 族引入会产生什么样的影响呢? 进一步研究后, 研究员提出了一种类磷烯的新型二维材料黑磷砷 (AsP). 作为磷烯与砷烯的 V-V 单层化合物, 它具有丰富的物理和化学性质 [26–31]. Liu 等 [32] 和 Krebs 等 [33] 采用合金化方法在实验中成功合成出黑磷砷. 黑磷砷与黑磷一样具有“褶皱状”的表面结构, 适中的带隙宽度 [34] 和很高的载流子迁移率 (约 $14380\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [35], 而且它能与许多原子发生强烈反应并能保持自身完整性 [29]. 目前为止, 有关二维材料黑磷砷的气敏特性尚不明确, 因此有必要进一步研究黑磷砷对气体小分子的吸附特性.

本文通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 研究了六种气体——CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃ 和 SO₂ 在单层黑磷砷上吸附的性能. 首先确定气体分子在单层上的最佳吸附点, 计算了各个气体分子的吸附能和吸附距离. 通过分析基底和气体之间的电荷转移进一步了解吸附的机理. 最后研究气体吸附对于单层 AsP 的电学性质

和磁学性质的影响. 研究结果表明, 二维材料黑磷砷 (AsP) 在气体传感器上有广阔的应用前景.

2 模型与方法

所有的模拟计算都是基于 CASTEP 模块进行计算和分析 [36]. 交换-关联函数采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 的广义梯度近似 [37,38] 泛函对黑磷砷进行几何优化和电子结构的计算. 使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 算法进行结构的优化, 并考虑到总能量与渐变 [39]. 经过收敛性测试, 最终平面波截断能 E_{cutoff} 设置为 480 eV, 布里渊区 k 点网格设置为 $9 \times 9 \times 1$. 为了避免层之间的相互作用, 设置 16 Å 的真空层. 选取 1×1 , 2×2 和 4×4 的超胞模型进行比较, 1×1 模型总体系能量为 -703.853 eV, 2×2 与 4×4 模型折算成 1×1 模型后的总能量分别为 -703.859 eV 和 -703.860 eV. 其中 2×2 与 4×4 超胞模型的总能量相差 0.001 eV, 为了节省计算的资源, 单层黑磷砷选择 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞, 总共 16 个原子. 当作用原子力小于 0.005 eV/Å 时, 认为迭代收敛. 采用 Hirshfeld 和 Mulliken 电荷分析法 [40] 计算分析单层 AsP 和气体间的电荷转移. 对磁性分子 NO 和 NO₂ 采用自旋极化计算 [41].

优化后的超胞模型如图 1(a) 所示, 计算得到晶格参数为 $a = 3.47\text{ Å}$, $b = 4.68\text{ Å}$, 与文献 [31] 结果基本一致 [31]. 从图 1(b) 能带图可以看出 AsP 为直接带隙半导体, 导带最低点和价带最高都位于 G 点. 禁带宽度为 0.874 eV, 因为 PBE 函数会低估禁带宽度所以我们又采用了 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [42] 方法来校正计算. 结果为 1.65 eV [30], 确保了模型的正确性.

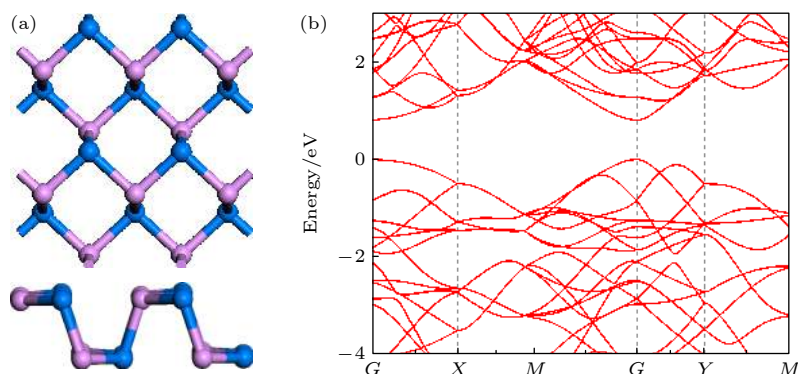


图 1 (a) 黑磷砷的顶部和侧面图; (b) 本征黑磷砷的能带图

Fig. 1. (a) Illustration of top and side view of AsP monolayer; (b) electronic band of pristine AsP.

吸附能可以表明不同气体吸附在黑磷砷表面的吸附强度,把吸附能 E_{ad} 定义为

$$E_{ad} = E_{AsP+gas} - E_{AsP} - E_{gas}, \quad (1)$$

其中, $E_{AsP+gas}$ 为吸附气体后总体系能量, E_{AsP} 是未吸附气体前 AsP 单层的总体系能量, E_{gas} 表示自由气体分子的能量. 如果计算得到的吸附能 $E_{ad} < 0$, 说明当气体分子吸附材料表面时, 整个吸附体系是在放热, 反应可以自发进行. 吸附能 E_{ad} 的绝对值 (也就是吸附强度) 越大表明在整个吸附过程中总能量变化越大, 反映出吸附后的气体与材料表面的相互作用越强.

气体传感器的工作原理是当气体吸附在敏感材料上, 气体与材料表面会发生电荷转移, 造成电阻率变化, 从而引起电流变化, 实现检测. 电阻率 σ 与能带关系如下式所示:

$$\sigma = CT^{2/3} \exp^{-E_g/(2K_B T)}. \quad (2)$$

式中, C 是常数, T 代表温度, K_B 是玻尔兹曼常数. 电导率随着禁带宽度指数倍变化, 电流也会产生大幅变化. 因此通过禁带宽度变化大小就可以区分吸附气体种类.

恢复时间 τ 是指气体从材料表面脱附时间, 因为气体传感器需要重复使用, 从而恢复时间的快与慢是衡量一个气体传感器的重要指标. 恢复时间的定义为

$$\tau = A^{-1} e^{-E_{ad}/(K_B T)}, \quad (3)$$

其中, A 是常数, 为尝试频率; E_{ad} 是吸附能.

3 结果与讨论

3.1 结构性质

对于每种吸附的气体, 考虑了 4 个吸附点来获取它最为稳定的吸附位置. 如图 2(a) 所示: 1) Ta 位代表 As 原子上方; 2) Tp 位代表 P 原子上方; 3) H 位代表四边形中心的上方; 4) B 位代表 P 和 As 原子键上方. 图 2 展示所有最优的气体吸附位置, 气体吸附距离和吸附能都呈现在图 3. 对于 CO 分子吸附, CO 分子键倾斜而且碳原子更靠近基底材料表面, CO 吸附距离是 2.98 Å. CO₂ 和 CO 情况类似, 最优吸附位在 H 位, 吸附距离是 3.3 Å. 由于这两种碳氧气体吸附距离都在 3 Å 左右, 可以判断这两种气体吸附属于弱范德瓦耳斯吸附. AsP 表面和气体分子相隔很远, 气体分子容易脱离吸附. 其次就是 3 个比较强的物理吸附体系, 分别是 NH₃,

SO₂ 和 NO₂ 气体. 相比于碳基分子, 这三种气体吸附距离小, 与基底材料表面吸附相对稳定. NH₃ 气体最佳吸附位在 H 位, 3 个氢原子朝下, 吸附距离为 2.77 Å. SO₂ 气体平行地吸附在四边形中心偏右位置, 其中有 1 个 O 原子微微朝下, 吸附距离为 2.64 Å. NO₂ 吸附在 H 位点偏右, 两个 O 原子比 N 原子更靠近 AsP 表面. N 原子相比 O 原子表现更偏向基底 P 原子, 可能是其和 P 原子具有更强相互作用有关. NO₂ 气体的吸附距离为 2.58 Å, 仅次于 NO 气体. NO 气体分子吸附在 AsP 表面 P 原子上方 (Tp 位), 分子键倾斜, 其中 N 原子和 AsP 中的 P 原子发生强烈反应, 形成一个新的化学键. NO 气体的吸附距离为 1.79 Å, 可以确定 NO 气体以化学吸附形式吸附在 AsP 表面. 从上述结果可知, 氮硫气体的吸附距离相比其他气体数值更小, 吸附更稳定. 除了 NO 气体, 其他气体都为物理吸附.

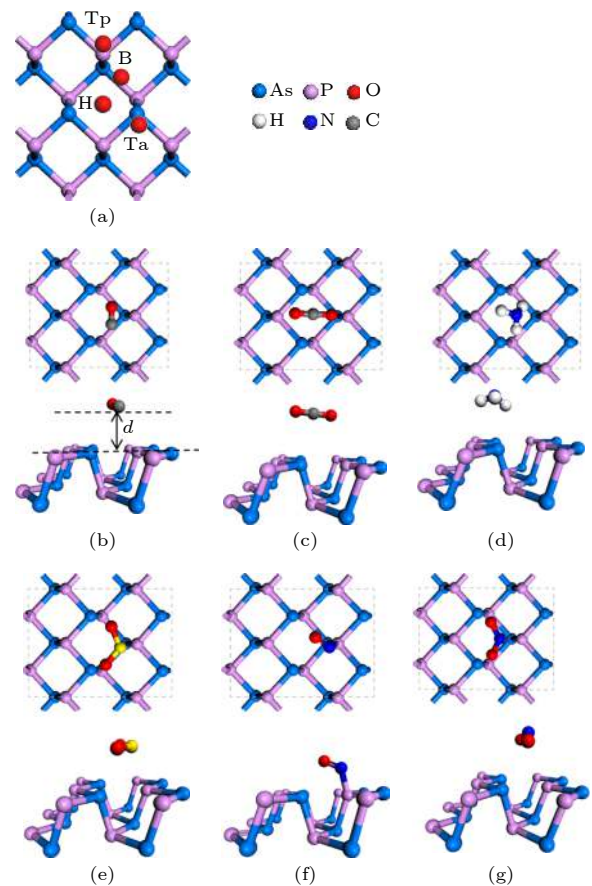


图 2 (a) 4 个不同吸附点位图; (b) CO, (c) CO₂, (d) NH₃, (e) SO₂, (f) NO, (g) NO₂ 气体在单层 AsP 上的吸附图

Fig. 2. (a) Schematic diagram of four different absorption sites; the most favorable configurations of monolayer AsP with (b) CO, (c) CO₂, (d) NH₃, (e) SO₂, (f) NO and (g) NO₂ absorption.

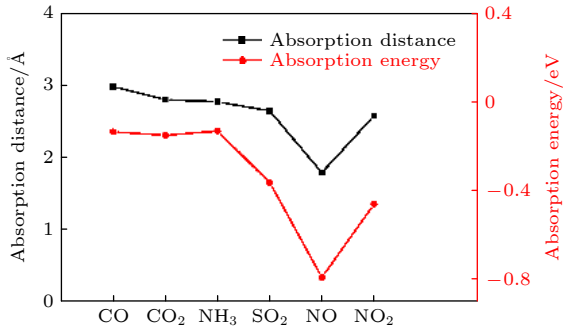


图 3 CO, CO₂, NH₃, SO₂, NO, NO₂ 与单层 AsP 之间的吸附距离和吸附能

Fig. 3. Absorption distance and absorption energy for CO, CO₂, NH₃, SO₂, NO and NO₂ on AsP monolayer.

吸附能如表 1 所列, CO, CO₂ 和 NH₃ 吸附强度普遍不高, 都在 0.13 eV 左右. 而 NO 分子在 AsP 表面的吸附强度最高, 达到 0.79 eV. SO₂ 吸附强度居中, 为 0.363 eV. 从图 3 可以观察到, 吸附强度与吸附距离存在某种联系即: 吸附距离越小, 吸附能就越小 (吸附强度越大). 从结果来看 AsP 对于氮氧类气体更敏感. 在基于磷烯 [43] 和砷烯 [44] 的气敏性的研究中, 也发现相比磷烯对 CO, CO₂, NO, NO₂ 的吸附能 (-0.3 eV, -0.36 eV, -0.8 eV, -0.6 eV), 二维材料 AsP 保留对氮氧类气体较高气体吸附强度, 降低了对其他气体的敏感度, 这极大提高了 AsP 对气体分子选择性. 此外本文通过计算发现黑磷烯对于空气中的 N₂, O₂ 和 H₂O 的吸附能较低 (在 0.15 eV 附近), 这表明这些气体对黑磷烯吸附影响很小.

表 1 不同气体吸附的吸附能、转移电荷数量、气体分子的磁矩和恢复时间, 括号里数值是与 Mulliken 分析法对比的结果

Table 1. The absorption energy (E_{ad}), the charge transfer from basic material to gas molecule (ρ), the local magnetic on gas molecule (Spin) and the recovery time (τ) for gas desorption from material. The values in brackets are the results of comparison with Mulliken analysis.

| 气体 | E_{ad} / eV | ρ / e | Spin / μ_B | τ / s |
|-----------------|---------------|---------------|----------------|------------------------|
| CO | -0.135 | -0.03 (0.02) | 0 | 1.8×10^{-10} |
| CO ₂ | -0.156 | -0.01 (-0.04) | 0 | 4.03×10^{-10} |
| NH ₃ | -0.131 | -0.02 (-0.04) | 0 | 1.5×10^{-10} |
| SO ₂ | -0.363 | -0.15 (0.05) | 0 | 1.2×10^{-6} |
| NO | -0.79 | -0.21 (-0.20) | 0.83 | 15.7 |
| NO ₂ | -0.46 | -0.14 (-0.01) | 0.78 | 4.8×10^{-5} |

3.2 电荷转移和恢复时间

吸附能大小决定的是气体分子在材料表面的稳定性, 而基底与气体之间的电荷转移数量与材料对气体的敏感性有着密切的联系. 一般来说, 转移电荷越多, 气体与基底材料相互作用就越强烈, 材料对气体分子敏感性越好. 电荷转移的数值在表 1 中列出, 转移电荷为负值表明电子从基底材料转移到气体分子上. CO, CO₂ 和 NH₃ 这三种气体分子的转移电荷量要比 NO, NO₂ 气体小 1 个数量级, 大致在 0.03e 左右, 这说明三种气体与 AsP 相互作用并不强烈, 这和它们较大的吸附距离相符. SO₂ 接受电子有 0.15e, 说明 SO₂ 与 AsP 相互作用明显. 但从表 1 吸附能可知, SO₂ 吸附后整个体系不如氮氧气体吸附时那么稳定. NO 和 NO₂ 的电荷转移最多, 其中 NO 的转移电荷数量最高 (为 0.21e). 这表明氮氧气体与 AsP 的相互作用强烈. 结合电荷转移数量以及吸附强度发现: 电荷转移越多, 相应的吸附体系的吸附强度越强 (吸附能越小). 从电荷转移的角度, 或许可以进一步了解气体分子吸附在 AsP 表面的吸附机理.

对于 AsP 来说, 当气体分子吸附到材料表面后, 电子从 AsP 表面转移到气体分子上, 导致 AsP 的表面电荷减少, 影响材料阻值进而引起电流变化, 通过电信号变化可以判断待测气体的相关信息. 综上, 当气体分子吸附在材料表面后, 材料表面会发生一定数量的电荷转移从而影响到气敏材料的阻值. 而且电荷转移数量直接反映出 AsP 对不同气体的吸附性能. 这也说明了为什么 NO, NO₂ 气体吸附在 AsP 表面上表现出很高的吸附强度.

恢复时间 τ 是气体传感器的一个重要参数. 一个气体传感器必须具备可重复性, 这就要求它的恢复时间即气体从敏感介质上脱附的时间要相对短暂. 假设气体都是在室温中进行, 从 (3) 式可以得到所有气体的恢复时间, 具体数据都列在表 1 中. 在室温下, CO₂, CO 和 NH₃ 的恢复时间都在 ns 级, 时间短暂, 但根据求得的转移电荷数量可知, 这三种气体与 AsP 之间作用力很弱, 所以气体脱附也很容易. 因此, AsP 不适合检测这三种气体分子. SO₂ 和 NO₂ 气体分子和 AsP 相互作用明显, 它们的恢复时间分别是 1.2 μ s 和 0.48 μ s. AsP 对 NO 的吸附能最高, 达到 -0.79 eV, 室温下 NO 的恢复时间约为 15.7 s. 因为吸附能很强使得脱附时

间大大增加,但相对来说还在接受范围以内.从恢复时间角度,AsP是很有潜力的SO₂,NO和NO₂气体传感器.

3.3 电子结构

除了分析电荷转移数量,探究气体吸附后基底材料电学性质的变化同样可明晰材料对于气体敏感程度.通过能带图和态密度图可以清楚地展示材料电子结构的变化.图4是各种气体分子吸附后的能带结构图,图5为不同气体吸附后的总态密度(TDOS)与分波态密度(PDOS)曲线.当CO,CO₂和NH₃气体吸附在AsP表面上,AsP的禁带宽度变化很微弱,这说明CO,CO₂和NH₃气体与AsP之间的相互作用不强,与它们低的吸附能相符.从图5态密度图也能看出,与本征的TDOS图相比这三种气体吸附后变化不大,只有一些波峰的峰值增加.通过对比TDOS图和PDOS图可知,这些峰值增加是由C,N,O,H的p轨道贡献的,但这些峰值变化对于二维材料AsP的电学性质影响很小.

SO₂气体吸附后能带结构发生较大改变,带隙变宽,能带曲线更密集.在图5(d)的TDOS图看到,在价带的-6,-3和-2 eV等处新增许多波峰;由图5(d)的PDOS图可知,这些新波峰都是由S和O的p轨道贡献的.从带隙角度来看,带隙变宽影响了电子从导带跃迁到价带消耗的能量,电子

跃迁所需能量变大导致电导率下降,整个基底材料的阻值变大,这和电荷转移分析结果一致.所以二维材料AsP对SO₂气体敏感,可以检测有毒气体SO₂存在.

当磁性气体NO和NO₂吸附在材料表面后,可以看到它们表现出与其他气体明显的不同.能带中在费米能级附近引入杂质能级,使得AsP呈现出半金属性,说明AsP和这两种磁性气体发生强烈的相互作用.从DOS图可以看到,吸附前后整体曲线发生偏移,总体趋势向高能级附近移动.费米能附近分别引入自旋向上和向下的杂质能带.这表明吸附后整个体系的带隙变小,价带中电子更容易激发到导带中,晶体电导率提高,整个材料阻值降低,为气体检测提供可能.从图5(e)和图5(f)的PDOS图可知,新增的杂质能带主要来源于N原子的p轨道和O原子的p轨道.此外NO₂气体的偏移明显多于NO气体,这说明NO₂的电子结构变化比NO更大,可能是AsP对NO₂气体分子更敏感,这或许与NO气体分子吸附类型有关.理想的吸附类型应处在物理吸附与化学吸附之间^[44,45],这样对于气体的吸附和脱离都有利.综上,从NO,NO₂气体分子吸附后能带结构和态密度图可知,AsP对NO,NO₂气体分子有着很好的敏感性.此外,这两种气体吸附还分别诱导了0.83μ_B和0.78μ_B的磁矩,使得整个吸附体系具有磁性.

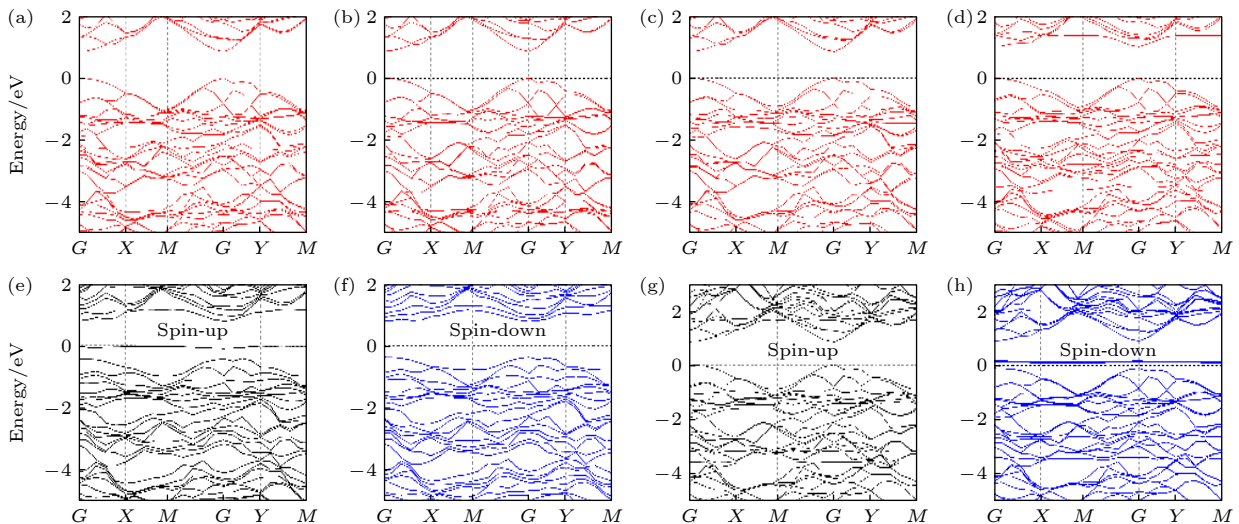


图4 (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃和(d) SO₂吸附在单层AsP表面的能带结构; (e), (f) NO和(g), (h) NO₂吸附在单层AsP表面的能带结构图,其中黑线和蓝线分别表示自旋向上和自旋向下的能带结构

Fig. 4. Band structure of (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃ and (d) SO₂ absorbed on AsP monolayer; the band structure of (e), (f) NO and (g), (h) NO₂ absorbed on AsP monolayer, where the black and blue line represent the band structure of spin-up and spin-down, respectively.

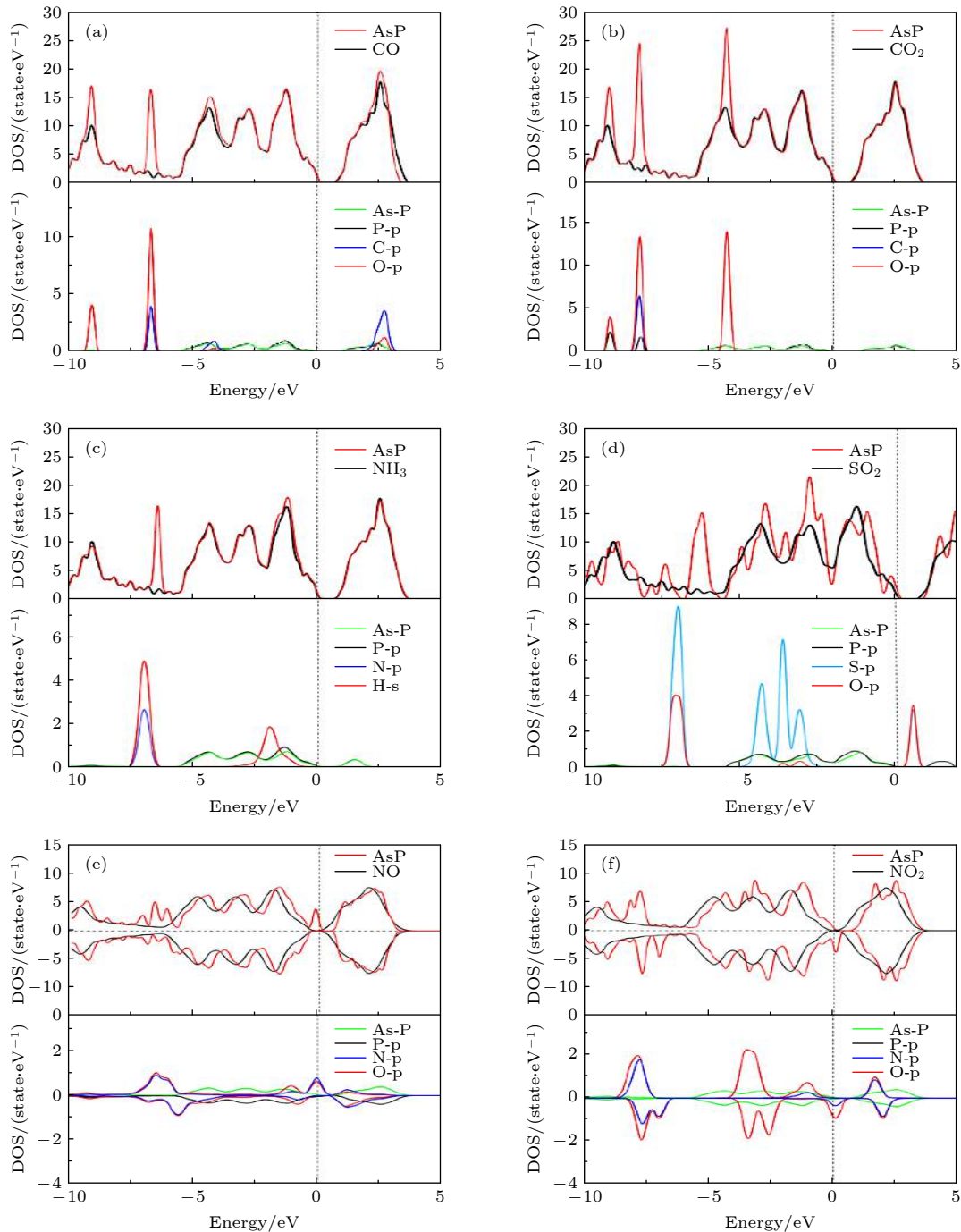


图 5 (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃, (d) SO₂, (e) NO 和 (f) NO₂ 吸附在单层 AsP 上的态密度和分态密度图, 其中黑线和红线分别是原始 AsP 的态密度和吸附气体后的态密度图

Fig. 5. Density of states (DOS) of (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃, (d) SO₂, (e) NO and (f) NO₂ adsorbed on AsP monolayer, respectively. The black and red line represent the DOS of pristine AsP and gases absorbed on AsP.

4 结 论

基于第一性原理密度泛函理论的计算, 研究了不同的气体 (CO, CO₂, NH₃, SO₂, NO, NO₂) 吸附在单层 AsP 上的吸附结构、吸附能、电荷转移、恢复时间和电子结构. 结果表明大部分气体分子为物

理吸附, 只有 NO 气体呈现出化学吸附. 碳基类气体吸附强度小于氮氧类气体, 说明氮氧类气体吸附在 AsP 表面更稳定. 通过分析电荷转移可知 SO₂, NO 和 NO₂ 三种气体电荷转移数目较多, 基底材料和这三种气体相互作用强烈. 在电子结构方面, 当 CO, CO₂ 和 NH₃ 吸附在 AsP 表面时, 费米能

级附近导带和价带与本征相比变化很小. 当 SO_2 气体吸附在表面时, 从态密度图可以看到出现许多新的波峰, 带隙宽度也增大, 主要是由 S 原子 p 轨道造成. 磁性气体 NO 和 NO_2 吸附在表面时, 费米能级附近出现了杂质能带, 这主要来源于 N 原子和 P 原子的 p 轨道. 此外, NO 和 NO_2 吸附在材料表面时还分别诱导了 $0.83\mu_{\text{B}}$ 和 $0.78\mu_{\text{B}}$ 的磁矩. 结果表明 AsP 可以作为一种优秀的气敏材料, 应用于有毒气体 NO, NO_2 和 SO_2 检测.

参考文献

- [1] Kong J, Franklin N R, Zhou C, Chapline M G, Peng S, Cho K, Dai H 2000 *Science* **287** 622
- [2] Bao H, Yu S, Tong D Q 2010 *Nature* **465** 909
- [3] Esrafil M D 2019 *Phys. Lett. A* **383** 1607
- [4] Chen X, Shen Y, Zhou P, Zhao S, Zhong X, Li T, Han C, Wei D, Meng D 2019 *Sens. Actuators, B* **280** 151
- [5] Li W, Ding C, Li J, Ren Q, Bai G, Xu J 2020 *Appl. Surf. Sci.* **502** 144140
- [6] Ding C, Li W, Liu J Y, Wang L L, Cai Y, Pan P F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 213102 (in Chinese) [丁超, 李卫, 刘菊燕, 王琳琳, 蔡云, 潘沛锋 2018 *物理学报* **67** 213102]
- [7] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [8] Mousavi H 2011 *Commun. Theor. Phys.* **56** 373
- [9] Xia W, Hu W, Li Z, Yang J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22495
- [10] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [11] Huang B, Li Z, Liu Z, Zhou G, Hao S, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13442
- [12] Sarkar D, Xie X, Kang J, Zhang H, Liu W, Navarrete J, Moskovits M, Banerjee K 2015 *Nano Lett.* **15** 2852
- [13] Tian X Q, Liu L, Wang X R, Wei Y D, Gu J, Du Y, Yakobson B I 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 1463
- [14] Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, Liu C H, Zeng J, Zhang H L, Peng Y 2009 *Nanotechnology* **20** 185504
- [15] Yuan W, Shi G 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10078
- [16] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115317
- [17] Zhou L, Kou L, Sun Y, Felsner C, Hu F, Shan G, Smith S C, Yan B, Frauenheim T 2015 *Nano Lett.* **15** 7867
- [18] Eswaraiah V, Zeng Q, Long Y, Liu Z 2016 *Small* **12** 3480
- [19] Jyothi M S, Nagarajan V, Chandiramouli R 2020 *Chem. Phys.* **538** 110896
- [20] Kou L, Frauenheim T, Chen C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2675
- [21] Ostert O, Nilges T, Bachhuber F, Pielnhöfer F, Wehrich R, Schöneich M, Schmidt P 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 2994
- [22] Yang A, Wang D, Wang X, Zhang D, Koratkar N, Rong M 2018 *Nano Today* **20** 13
- [23] Jing Y, Ma Y, Li Y, Heine T 2017 *Nano Lett.* **17** 1833
- [24] Niu F, Cai M, Pang J, Li X, Yang D, Zhang G 2019 *Vacuum* **168** 108823
- [25] Zhu Z, Guan J, Liu D, Tománek D 2015 *ACS Nano* **9** 8284
- [26] Guo S, Zhang Y, Ge Y, Zhang S, Zeng H, Zhang H 2019 *Adv. Mater.* **31** e1902352
- [27] He Y, Xiong S, Xia F, Shao Z, Zhao J, Zhang X, Jie J, Zhang X 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085119
- [28] Kocabas T, Cakir D, Gulseren O, Ay F, Kosku Perkgoz N, Sevik C 2018 *Nanoscale* **10** 7803
- [29] Liu X, Ni Y X, Wang H Y, Wang H 2020 *Chin. J. Chem. Phys.* **33** 311
- [30] Tang J P, Xiao W Z, Wang L L 2018 *Mater. Sci. Eng., B* **228** 206
- [31] Xiao W Z, Xiao G, Rong Q Y, Wang L L 2018 *Mater. Res. Express* **5** 035903
- [32] Liu B, Köpf M, Abbas A N, Wang X, Guo Q, Jia Y, Xia F, Wehrich R, Bachhuber F, Pielnhöfer F, Wang H, Dhall R, Cronin S B, Ge M, Fang X, Nilges T, Zhou C 2015 *Adv. Mater.* **27** 4423
- [33] Krebs H, Holz W, Worms K H 1957 *Chem. Ber.* **90** 1031
- [34] Yu W, Niu C Y, Zhu Z, Wang X, Zhang W B 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6581
- [35] Xie M, Zhang S, Cai B, Huang Y, Zou Y, Guo B, Gu Y, Zeng H 2016 *Nano Energy* **28** 433
- [36] Imai Y, Mukaida M, Tsumoda T 2001 *Thin Solid Films* **381** 176
- [37] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [38] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [39] Setyawan W, Curtarolo S 2010 *Comput. Mater. Sci.* **49** 299
- [40] Hirshfeld F L 1977 *Theor. Chim. Acta* **44** 129
- [41] Liu C, Liu C S, Yan X 2017 *Phys. Lett. A* **381** 1092
- [42] Heyd J, Scuseria G E 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [43] Abbas A N, Liu B, Chen L, Ma Y, Cong S, Aroonyadet N, Köpf M, Nilges T, Zhou C 2015 *ACS Nano* **9** 5618
- [44] Bai L, Zhou Z 2007 *Carbon* **45** 2105
- [45] Lee S Y, Ito E, Kang H, Hara M, Lee H, Noh J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 8322

First principle study on gas sensor mechanism of black-AsP monolayer*

Xu Qiang¹⁾ Duan Kang¹⁾ Xie Hao¹⁾ Zhang Qin-Rong¹⁾
Liang Ben-Quan¹⁾ Peng Zhen-Kai¹⁾ Li Wei^{1)2)3)4)†}

1) (*Jiangsu Provincial Optical Communication Engineering Technology Research Center, College of Electronic and Optical Engineering and College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China*)

3) (*State Key Laboratory of Millimeter Waves, Southeast University, Nanjing 210096, China*)

4) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 19 November 2020; revised manuscript received 16 March 2021)

Abstract

Since the successful synthesis of graphene, two-dimensional materials, including hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides, have attracted wide attention due to their extraordinary properties and extensive applications. Recent researches have revealed that the sensing system based on graphene or MoS₂ can efficiently sense various gas molecules. However, the utility of these materials is limited by their inherent weakness, i.e. the zero bandgap in graphene and the relatively low mobility in MoS₂, which impede their applications in electronic devices. This further stimulates the motivation of researchers to find more novel 2D materials. Black arsenic phosphide (AsP) monolayer, a novel two-dimensional nanomaterial with the characteristics of model direct bandgap and superhigh carrier mobility, is an ideal material for gas sensor. Here in this work, we investigate the electronic and magnetic properties of monolayer AsP absorbed with small gas molecules by using first-principle calculations based on density functional theory. Four initial absorption sites are selected to explore the optimal absorption positions of CO, CO₂, NH₃, SO₂, NO and NO₂ absorbed on the monolayer AsP. The purpose is to calculate the optimal absorption configurations, the absorption energy, absorption distance, and charge transfer, thereby investigating the absorption types. The results reveal that the monolayer AsP is sensitive to NO₂ gas and SO₂ gas via strong physical absorption, and NO gas by chemical absorption, forming a new bond between N atom and O atom. The CO, CO₂ and NH₃ gas are absorbed on AsP monolayer with weak van Waals force. From the point of view of charge transfer, the CO, CO₂, and NH₃ molecules are one order of magnitude smaller than SO₂, NO and NO₂, approximately 0.03e and the charge transfer of NO gas is 0.21e, highest in all gases. Besides, the effects of absorption on the electrons of AsP are investigated. The results show that the absorption of CO, CO₂ and NH₃ molecules have little effect on band structure, and that the absorption of SO₂ molecule increases the bandgap. The absorption of magnetic gas NO and NO₂ reduce the bandgap by introducing impurity level near Fermi level, giving rise to their magnetic moments of 0.83μ_B and 0.78μ_B and making the whole system magnetic. Theoretical research shows that monolayer AsP is sensitive to NO, NO₂ and SO₂ gas molecules, which provides theoretical guidance for the experimental preparation of gas sensors based on black arsenic phosphorus.

Keywords: black arsenic phosphide, first principle, gas sensor

PACS: 71.15.Mb, 73.22.-f, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.70.20201952

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018T110480), the Natural Science Foundation of Institutions of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant No. 20KJA510001), the Open Fund of State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices of South China of Technology, China (Grant No. 2020-skllmd-03), the Open Fund of State Key Laboratory of Millimeter Waves of Southeast University, China (Grant No. K202003), the Open Fund of State Key Laboratory of Solid Microstructure Physics of Nanjing University, China (Grant No. M32001), and the Open Fund of Jiangsu Optical Communication Engineering Technology Research Center, China (Grant No. ZXF201904).

† Corresponding author. E-mail: liw@njupt.edu.cn