

# 新型正交相 BN 单层半导体有毒气体 吸附性能及电输运性能的理论研究\*

赵俊<sup>1)†</sup> 姚璨<sup>1)</sup> 曾晖<sup>2)‡</sup>

1) (南京邮电大学理学院, 南京 210023)

2) (南京理工大学微电子学院, 南京 210094)

(2023 年 10 月 8 日收到; 2024 年 5 月 13 日收到修改稿)

低维材料表面的有毒气体吸附一直是分子传感器领域的研究热点. 最近的新型正交相二维 BN 单层半导体材料引起了学者的广泛关注. 基于第一性原理计算, 本文研究了有毒气体分子 (CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>) 在二维正交相 BN 单层表面的吸附特性. 吸附能计算表明, 正交相 BN 材料对所有气体的吸附均是能量有利的放热过程. NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 为化学吸附, 其他体系均为物理吸附, 且 NO 吸附后体系具有自旋极化的电子能带结构. 态密度计算结果显示, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的吸附对费米能级附近的电子占据有显著影响. NO<sub>2</sub> 吸附后, 体系的功函数和电子结构特性均明显改变, 表明 BN 单层半导体材料对 NO<sub>2</sub> 分子具有良好的吸附选择性和探测灵敏度. 采用第一性原理结合非平衡格林函数方法计算了纳米电子器件的输运性能. 在 1 V 偏压下, NO<sub>2</sub> 分子的吸附可使体系电流增大到 6500 nA, 显著增强了 BN 单层半导体器件的电输运性能, 因此二维 BN 单层对 NO<sub>2</sub> 气体吸附具有优异的探测灵敏度. 此外, 轴向应力能够有效调控体系的吸附性能. 研究表明, 正交相 BN 单层材料对有毒气体具有优异的吸附性能, 在新型有毒气体传感探测器件领域有较大的应用潜力.

**关键词:** 吸附, 正交相 BN, 第一性原理, 电输运, 气体传感器

**PACS:** 68.43.-h, 63.20.dk, 72.90.+y, 07.07.Df

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231621

## 1 引言

近年来, 随着工业的快速发展, 各种有毒气体分子对环境的污染日益严重, 研制高灵敏度、高选择性的新型电子器件来检测和捕获有毒气体分子至关重要. 自从石墨烯被成功制备以来, 二维材料因其独特的物理化学性质以及在纳米电子学和自旋电子器件领域的潜在应用而受到极大关注<sup>[1-3]</sup>. 最近的理论研究预测了 III-V 族六方相单层材料具有优异的气体传感性能<sup>[4-7]</sup>. 例如, BAs 单层材料能够敏感地探测 SO<sub>2</sub> 气体, 是制造二氧化硫气体

传感器的候选材料<sup>[8]</sup>. InN 单层能够快速响应 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 分子<sup>[9]</sup>. GaAs 单层材料对 NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 分子具有良好的选择性<sup>[10]</sup>. 此外, 徐强等<sup>[11]</sup>的计算结果表明二维黑磷是检测 NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 气体的良好气敏材料. Zhang 等<sup>[12]</sup>梳理了近年来二维材料气体传感器件的制备、应用及挑战.

最近, 研究人员从理论上提出了一种新型的 III-V 族二维正交相 BN 材料 (o-BN), 其具有优异的动力学稳定性、热学稳定性和各向异性的光学吸收性能<sup>[13,14]</sup>, 这也为其在光电子器件领域的实际应用奠定了基础. 密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 正交相 o-BN 单层材料还具有良好的储氢能力<sup>[15]</sup>, 是

\* 国家自然科学基金 (批准号: 62174088, 62371238) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaojun@njupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zenghui@njust.edu.cn

锂/钠离子电池电极的理想材料<sup>[16]</sup>. 目前, 大多数关于 BN 单层材料吸附性能的研究针对的是六方相 BN (h-BN) 材料. 理论计算表明过渡金属原子修饰的 h-BN 可以有效提高分子吸附的灵敏度和选择性<sup>[17-20]</sup>. 最近, 文献<sup>[21]</sup>报道了外电场下  $\alpha$ -BN 单层材料对 4 种有毒气体分子 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$ ) 的吸附性能. 众所周知, 一氧化碳是无色无味气体, 可以与人体血红蛋白结合引起缺氧中毒; 一氧化氮是无色无味但具有较强生理活性的毒性气体. 因此, CO 和 NO 毒气分子的精准探测和准确预报也尤其重要<sup>[22,23]</sup>. 然而,  $\alpha$ -BN 单层材料对有毒气体分子吸附行为的系统性研究仍然非常匮乏. 本文系统地研究了  $\alpha$ -BN 单层材料对有毒气体分子的吸附, 具体包括 CO,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  六种典型的有毒气体分子, 探索  $\alpha$ -BN 单层半导体在新型有毒气体分子传感器方面的应用潜力.

本文采用 DFT 理论计算, 研究了 CO,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  六种有毒气体分子在  $\alpha$ -BN 单层上的吸附特性, 包括各体系的稳定吸附位点和吸附结构、吸附能、电荷转移, 吸附前后  $\alpha$ -BN 单层材料的电子结构、态密度以及差分电子电荷密度. 此外, 我们估算了气体分子吸附的恢复时间和体系功函数变化, 并定量计算了分子吸附前后纳米电子器件的电输运性能. 研究表明,  $\alpha$ -BN 单层材料对有毒气体分子具有良好的吸附选择性和探测敏感度, 有望在捕获有毒气体分子及制备气体传感器方面有潜在的应用价值.

## 2 计算细节

我们使用维也纳从头算模拟程序包 (VASP)<sup>[24,25]</sup> 进行了总能和电子结构计算. 模拟中使用了广义梯度近似和 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函<sup>[26]</sup> 来处理电子-电子关联效应. 范德瓦耳斯相互作用采用 Grimme<sup>[27]</sup> 提出的 DFT-D3 泛函. 计算中采用了  $3 \times 4 \times 1$  晶胞组成的超晶胞来模拟理想的  $\alpha$ -BN 单层, 超胞包含了 24 个 B 原子和 24 个 N 原子. 如图 1 所示,  $T_1$ ,  $T_2$  和  $H_1$  是气体分子吸附前的初始位置, 分别表示 N 原子、B 原子的顶位和六元环中心的空位. 此外, 应用周期边界条件时, 为了消除层间的相互作用, 层间距设为  $20 \text{ \AA}$ . 采用 Monkhorst-Pack 方案<sup>[28]</sup> 的  $8 \times 10 \times 1$  网格进行态密度计算. 自洽迭代的收敛标准设置为能量小于  $10^{-6} \text{ eV}$ , 作用

在原子上的力小于  $10^{-2} \text{ eV/\AA}$ , 波函数的截断能设置为  $500 \text{ eV}$ .

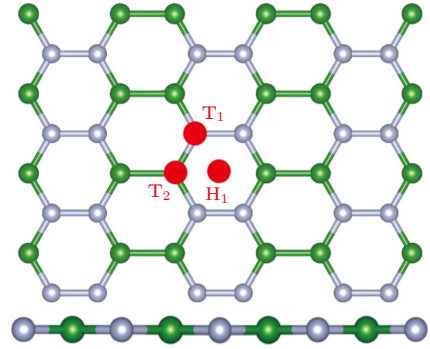


图 1 正交相 BN 单层原子结构球棍模型的顶视图和侧视图. 绿球和银球分别表示 B 原子和 N 原子, 对于气体分子吸附问题, 分子分别放置在 3 种不同的初始位置 ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $H_1$ ), 图中  $T_1$  和  $T_2$  分别表示 N 原子和 B 原子的顶位,  $H_1$  表示在六元环中心的空位

Fig. 1. Top view and side views of optimized structure of the pristine BN monolayer. Green and silver balls indicating B and N atoms, respectively. Three different absorption sites are considered, namely,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $H_1$ , and the gas molecules are initially at these sites.  $T_1$  and  $T_2$  represent the top sites above the N and B atom, respectively, and  $H_1$  represents the hollow site.

恢复时间  $\tau$  是气体传感器重要的性能指标. 恢复时间  $\tau$  定义为传感器恢复到原始状态所需时间, 由如下方程<sup>[29]</sup> 确定:

$$\tau = v_0^{-1} \exp\left(\frac{-E_{\text{ad}}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

式中,  $v_0$  和  $E_{\text{ad}}$  分别为尝试频率 ( $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ ) 和吸附能<sup>[30]</sup>,  $k_B$  和  $T$  分别是玻尔兹曼常数和温度.

分子在二维半导体上的吸附可能会对其功函数 ( $\Phi$ ) 产生显著影响<sup>[31,32]</sup>. 气体分子的吸附改变了体系的功函数, 用功函数的变化来评估二维半导体单层对气体分子的探测能力<sup>[33]</sup>. 功函数的定义是将一个电子从费米能级移动到真空能级所需的最小能量:

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_F, \quad (2)$$

式中,  $E_{\text{vac}}$  和  $E_F$  分别是真空下的静电势能量和费米能级能量.

受先前二维材料吸附气体分子电输运性能研究的启发<sup>[34]</sup>, 通过模拟电流-电压 ( $I$ - $V_0$ ) 特性, 本文研究了  $\alpha$ -BN 单层吸附有毒气体前后的电输运性能. 研究模型如图 2 所示, 左右两个电极通过半无限长的周期性边界条件与沟道区域无缝连接, 载流子输运沿着  $y$  轴方向,  $z$  轴为真空层方向.

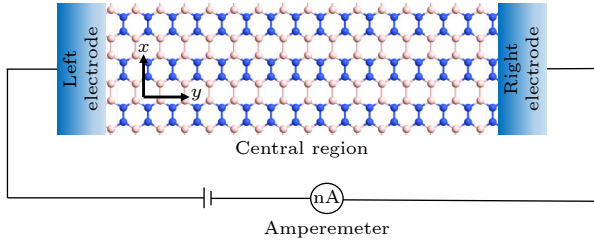


图 2 纳米电子器件模型示意图, 它包含左电极、右电极和中心散射区. 左右电极与中心区域无缝连接, 中心区域分子的吸附会对器件的电输运性能产生影响

Fig. 2. Schematic demonstration of the nanodevice consisting of left-, right-electrode and the central region. The left and right electrodes are seamlessly connected with the central region, and the molecule adsorption at the central region will have impacts on the electrical performance of device.

在有限偏压下, 采用 Landauer 公式计算通过器件的电流:

$$I(V_b) = \left( \frac{2e}{h} \right) \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E, V_b) [f_L(E, V_b) - f_R(E, V_b)] dE, \quad (3)$$

其中,  $\mu_R$  和  $\mu_L$  分别是左电极和右电极的化学势;  $V_b$  是偏压;  $T(E, V_b)$  是透射系数, 其是电子能量和偏压的函数;  $f_{L/R}(E, V_b)$  是左右电极的费米分布函数.

通过密度泛函理论结合非平衡格林函数 (NEGF) 方法 [35,36], 对整个体系进行了严格的处理. 这种方法需要在不同偏置电压下均进行自洽迭代计算, 从而获得自洽收敛的电荷密度, 再在此基础上计算电子器件的  $I$ - $V_b$  特性. 硼 (B) 和氮 (N) 原子均使用单精度极化 (SZP) 的基组. 电输运模拟中, 截止能量设置为 3809 eV. 沿着载流子输运方向, 选用 128 个  $K$  点模拟输运性能. 在计算中,

电子温度设置为 300 K.

### 3 结果与讨论

图 1 给出了  $\alpha$ -BN 单层的优化稳定结构, 它是包含  $3 \times 4 \times 1$  个单胞的超胞结构.  $\alpha$ -BN 单胞的晶格常数为  $a = 4.564 \text{ \AA}$  和  $b = 2.493 \text{ \AA}$ , 这与文献 [12] 报道的结果吻合得很好. 为了研究吸附气体分子对  $\alpha$ -BN 体系电子结构的影响, 首先计算了理想的  $\alpha$ -BN 衬底的电子能带结构和态密度 (DOS), 如图 3(a), (b) 所示.  $\alpha$ -BN 单层材料具有约 0.63 eV 的直接带隙, 这与之前的计算结果非常一致 [13,14]. 值得注意的是, 与文献 [14] 对比发现, 由于本文使用超胞产生的能带折叠效应,  $\alpha$ -BN 单层的带边从  $Y$  点移动到  $\Gamma$  点. 如图 3(b) 所示, 理想  $\alpha$ -BN 单层的价带顶 (VBM) 由 N 原子决定, 而导带底 (CBM) 主要由 B 原子贡献, 这也与文献 [14] 报道结果吻合. 此外, 图 3(c) 所示理想  $\alpha$ -BN 单层材料的平均静电势分布表明其功函为 4.109 eV.

对于吸附在  $\alpha$ -BN 单层上的 6 个气体分子, 能量上最有利的吸附位点及其最稳定吸附构象如图 1 和图 4 所示. 计算的吸附能  $E_{ad}$ 、吸附距离 ( $d$ )、电荷转移 ( $Q$ ) 列于表 1 中. 不同的气体分子具有不同的吸附构象. 如图 4 所示,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  分子基本平行于  $\alpha$ -BN 单层表面. 相反,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  分子以垂直或倾斜取向被吸附. 相比于文献 [37, 38] 研究的硼烯表面的气体吸附结果,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  吸附于  $\alpha$ -BN 单层的吸附距离更大. 值得注意的是, 在 6 种有毒气体中,  $\text{H}_2\text{S}$ -BN 的吸附能  $E_{ad}$  小于以前文献 [39-46] 报道的二维材料对  $\text{H}_2\text{S}$

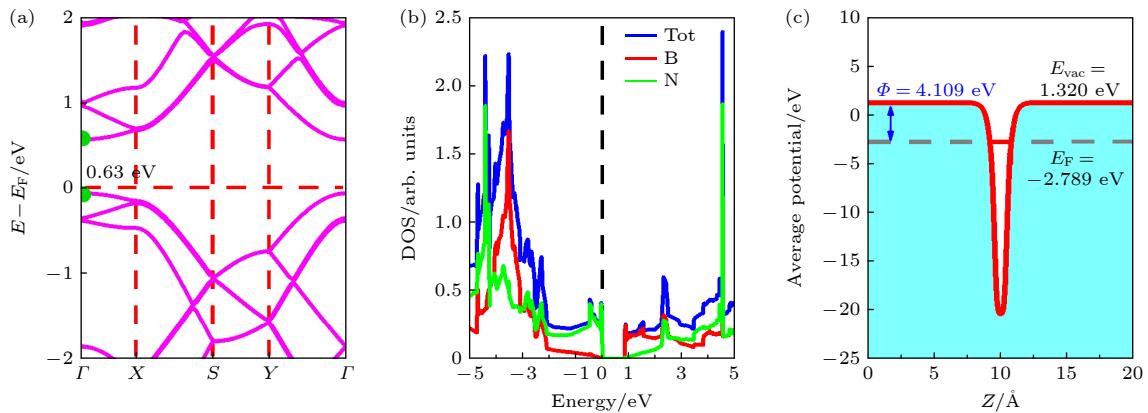


图 3 理想  $\alpha$ -BN 单层材料的电子结构 (a) 能带结构; (b) 态密度; (c) 平均静电势分布

Fig. 3. Electronic structure of the pristine  $\alpha$ -BN monolayer: (a) Band structure; (b) the density of states; (c) the averaged potential of the pristine BN monolayer.

的吸附. 同时, NO, NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 气体分子的吸附结果 ( $E_{ad}$  和  $Q$ ) 小于其吸附在 GaAs<sup>[34]</sup> 单层材料上的结果.

表 1 吸附能  $E_{ad}$  (eV)、气体与衬底之间的距离  $d$  (Å) 和电荷转移  $Q$  (e), 正值表示气体分子从 o-BN 衬底获得电子  
Table 1. Adsorption energy  $E_{ad}$  (eV), distances between gas and the substrate  $d$  (Å) and the charge transfer  $Q$  (e). The positive value means the gas molecule obtains electron from the BN substrate.

	$E_{ad}/\text{eV}$	$d/\text{Å}$	$Q/e$
CO	-0.151	2.999	0.032
H <sub>2</sub> S	-0.186	2.488	0.014
NH <sub>3</sub>	-0.222	1.762	-0.102
NO	-0.258	2.284	0.133
NO <sub>2</sub>	-0.893	1.679	0.780
SO <sub>2</sub>	-0.380	2.922	0.165

图 4(a) 表明 CO 分子在单层 o-BN 的表面是物理吸附, 吸附距离为 3.00 Å. 与 CO 吸附类似, SO<sub>2</sub> 分子也平行吸附于 o-BN 衬底, 吸附距离为 2.92 Å. 本文定义吸附距离为气体分子和 o-BN 单层之间的最短距离. 对于 H<sub>2</sub>S 吸附, 两个 H 原子朝向 o-BN 单层, 距离减小到 2.49 Å. 与 H<sub>2</sub>S 吸附的情况类似, NO 分子的 N 原子朝向 o-BN 单层, 吸附距离为 2.28 Å. 有趣的是, 由于 NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 气体分子倾向于形成化学吸附, o-BN 表面的 B 原子

和 NO<sub>2</sub> 的 N 原子以及 NH<sub>3</sub> 的 N 原子分别形成化学键, 因此衬底表面呈现凸起. 这之前报道的电荷转移在加速 NH<sub>3</sub> 脱氢催化过程中发挥重要作用非常类似<sup>[47]</sup>. 相应地, NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的吸附距离显著降低至 1.68 Å 和 1.76 Å.

计算表明 6 种气体的吸附能 ( $E_{ad}$ ) 在 -0.151—-0.893 eV 之间. H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 四种气体分子的吸附能和文献<sup>[21]</sup> 报道结果非常吻合. 吸附能为负值表明 o-BN 单层材料上的气体分子吸附过程均为能量有利的放热反应. NO<sub>2</sub> 吸附表现出最小的吸附能 (-0.893 eV), 说明 NO<sub>2</sub> 气体与 o-BN 单层间的吸附最稳定, 相互作用最显著. 通常吸附能为 -0.5 eV 或更低的体系对应着化学吸附<sup>[48-50]</sup>, 这说明 NO 在 o-BN 表面倾向于形成化学吸附. 同时, NO<sub>2</sub> 吸附具有最短的吸附距离和最显著的电荷转移. 研究发现 NH<sub>3</sub> 气体分子也具有非常小的吸附距离和中等的吸附能, 并且 NH<sub>3</sub> 的电荷转移 ( $Q = -0.102 e$ ) 是所有分子吸附中唯一的负值. 因此, NH<sub>3</sub> 气体作为施主将电子注入到单层 o-BN 衬底, 这与氨气分子呈现出弱碱性的物理化学性质是一致的. 其他 5 种气体均是氧化性分子, 它们与 o-BN 衬底发生相互作用后表现为从衬底得到电子, 特别是 NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 表现出较强的氧化性和化学活性, 因此电荷转移非常显著.

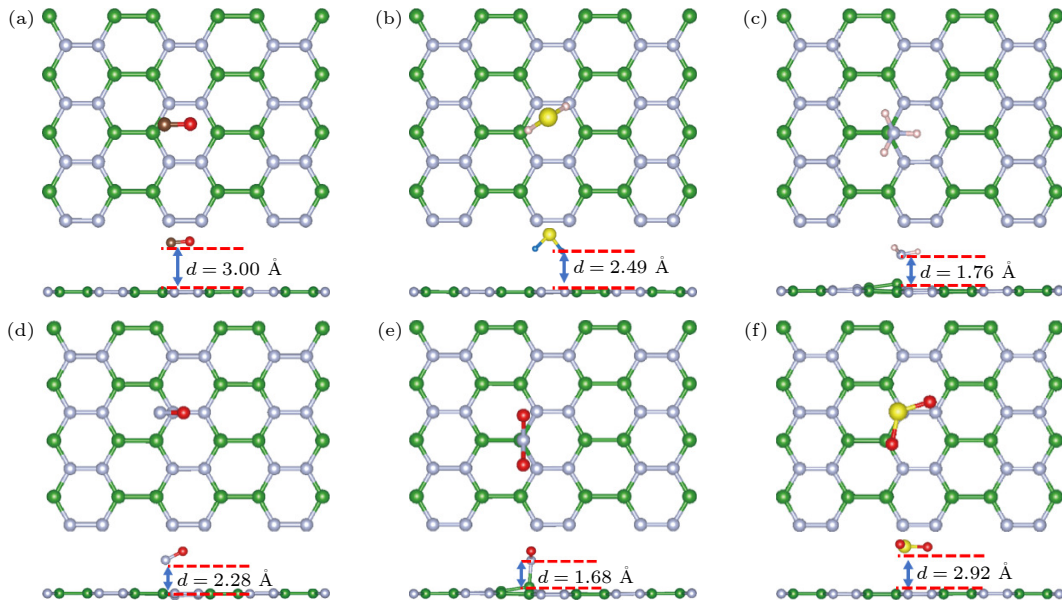


图 4 气体在单层 o-BN 上稳定吸附构象的俯视图和侧视图 (a) CO; (b) H<sub>2</sub>S; (c) NH<sub>3</sub>; (d) NO; (e) NO<sub>2</sub>; (f) SO<sub>2</sub>; 绿色、银色、棕色、红色、白色、黄色球分别表示 B, N, C, O, H 和 S 原子

Fig. 4. Top and side views of the most stable adsorption sites for (a) CO, (b) H<sub>2</sub>S, (c) NH<sub>3</sub>, (d) NO, (e) NO<sub>2</sub> and (f) SO<sub>2</sub> molecules adsorbed on the monolayered BN. The green, silver, brown, red, white, yellow balls indicate B, N, C, O, H and S atoms, respectively.

图 5 展示了气体分子吸附后体系的能带结构. 图 5(a)–(c) 对应的 CO, H<sub>2</sub>S 和 NH<sub>3</sub> 气体分子的吸附结果说明吸附后体系的能隙基本不变, 吸附对  $\alpha$ -BN 单层费米能级附近的能带影响不大, 它们的 VBM 和 CBM 均位于  $\Gamma$  点. 而 NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 这 3 种气体分子具有非常强的氧化性, 它们在 BN 表面的吸附会显著地改变电子结构. 例如, NO 分子较强的化学活性和顺磁性使得吸附后的体系呈现出上下自旋可分辨的子能带特征. 分析认为这是由于一氧化氮中 N 原子的 p 轨道和衬底较强的轨道杂化作用, 这与 Kumar 等<sup>[46]</sup> 研究的 GeBi 单层对一氧化氮分子吸附的结果非常类似. 此外, 一氧化氮与衬底之间强烈的轨道交叠使得导带能带呈现显著的自旋劈裂和能级的下移, 进一步降低了能隙. 二氧化氮是非磁和强氧化性分子, 它的吸附使得体系能隙关闭, 价带子能带穿越了费米能级, 表明该体系已从半导体转变为金属. 表 1 的计算结果揭示了二氧化氮分子吸附具有最短的吸附距离和最大的电荷转移, 而且二氧化氮作为受主从衬底获得电子, 使得体系的费米能级向下移动. 二氧化硫分子的吸附是在费米能级的上方引入了一条平带, 能隙

降低为 0.53 eV; 结合态密度的分析表明这个平带来自吸附分子的杂质带. 此外, 二氧化硫分子吸附也使得价带顶部能级的简并度降低, 特别是在波矢空间的 X 点表现特别明显. 能带的计算结果表明 NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 三种气体分子由于较强的氧化性使得体系费米能级附近的电子结构有较大改变, 揭示了  $\alpha$ -BN 单层对于 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 气体分子吸附非常敏感, 在探测和捕获这几种有毒气体分子有着巨大的应用潜力.

为了直观地展示气体分子吸附引起的电荷转移, 图 6 展示了所有分子气体吸附体系的差分电荷密度. 研究发现, 对于 CO 和 H<sub>2</sub>S 吸附体系, 气体分子和衬底之间的电荷转移没有其他体系显著. 与此形成鲜明对比的是, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 吸附体系电荷转移非常明显. NH<sub>3</sub> 分子不同于其他气体, 它是作为施主向 BN 单层注入电子, 而其他有毒分子的氧化性使得它们扮演受主角色获得电子. 这些结果与表 1 中的数据非常吻合.

图 7 给出的是吸附了不同气体分子的  $\alpha$ -BN 体系的态密度. 未吸附分子的理想  $\alpha$ -BN 单层材料的态密度如图 3(b) 所示. 气体分子在总态密度中

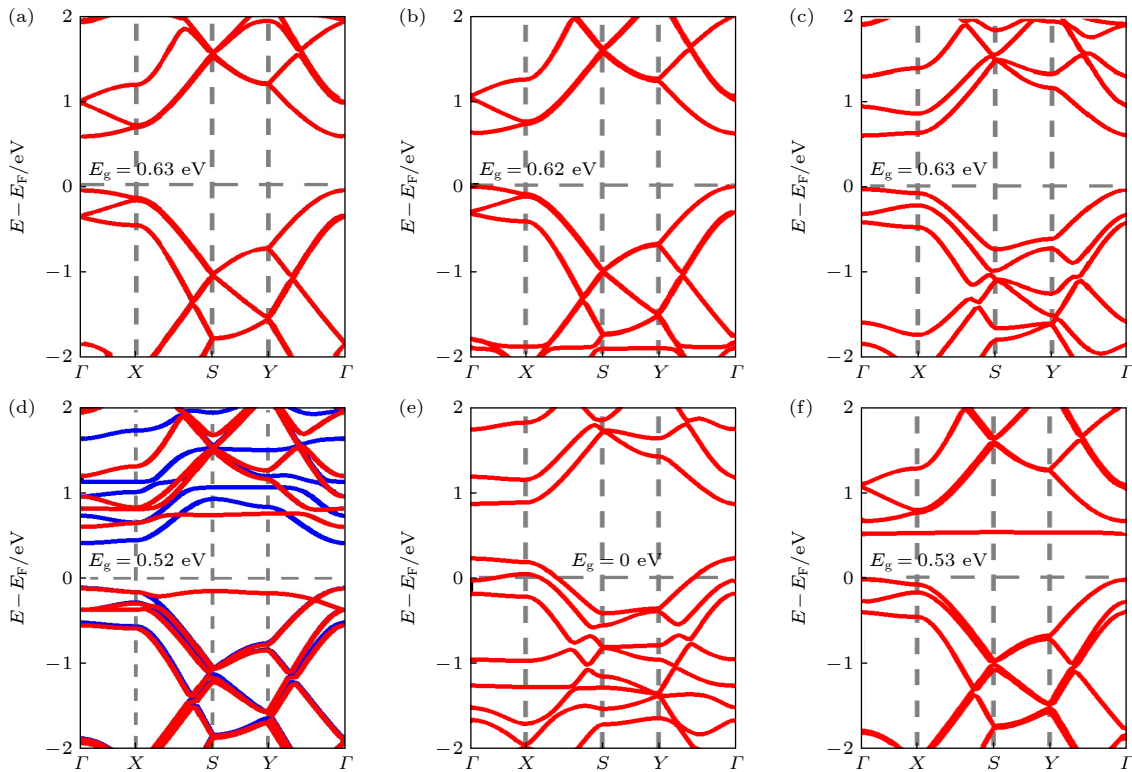


图 5  $\alpha$ -BN 吸附气体后的能带图 (a) CO; (b) H<sub>2</sub>S; (c) NH<sub>3</sub>; (d) NO; (e) NO<sub>2</sub>; (f) SO<sub>2</sub>; (d) 中红色线和蓝色线分别表示自旋向上和向下子能带

Fig. 5. Electronic band structures for (a) CO, (b) H<sub>2</sub>S, (c) NH<sub>3</sub>, (d) NO, (e) NO<sub>2</sub> and (f) SO<sub>2</sub> on  $\alpha$ -BN. The red and blue lines in panel (d) indicate spin up and down, respectively.

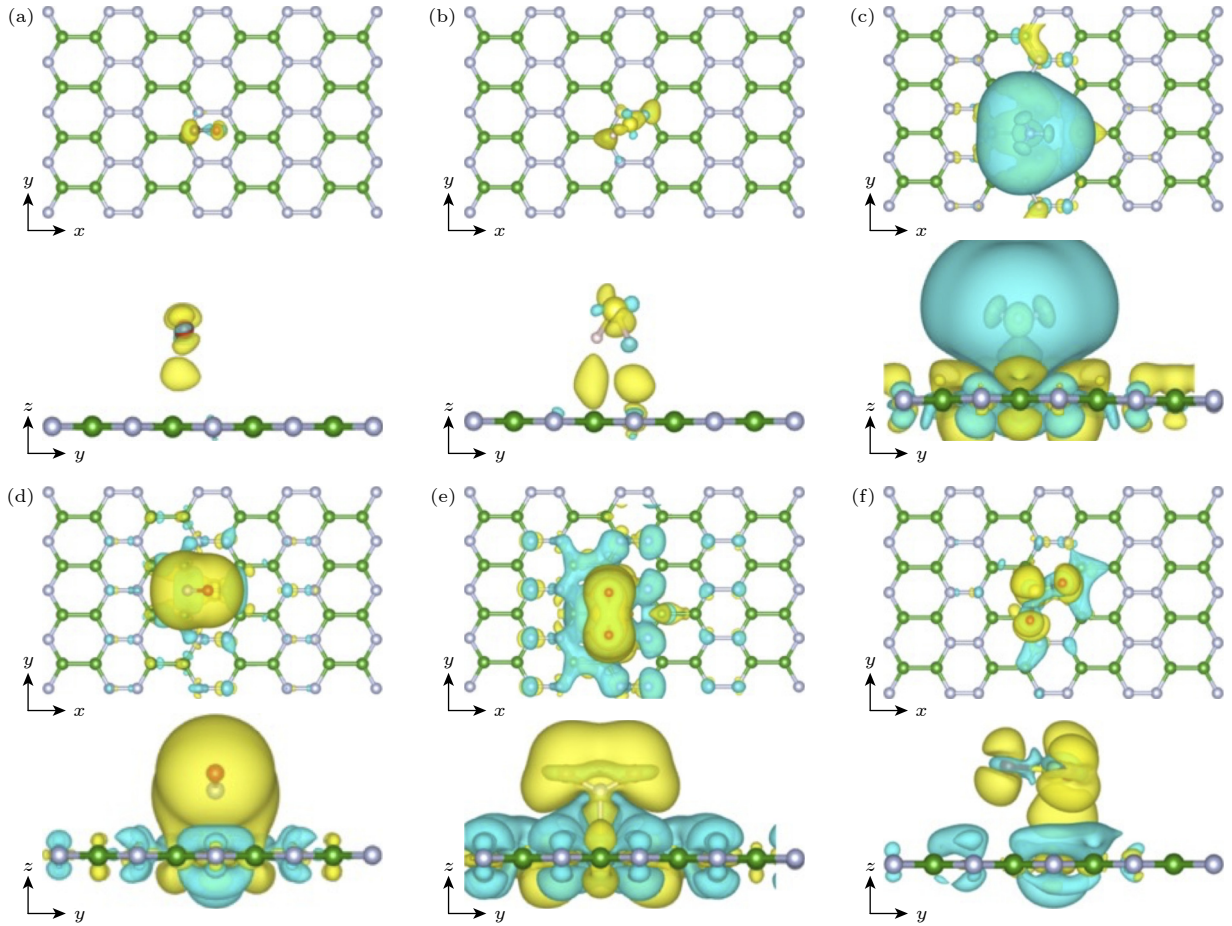


图6  $\alpha$ -BN 单层吸附气体分子的差分电荷密度的俯视图和侧视图 (a) CO; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ; (d) NO; (e)  $\text{NO}_2$ ; (f)  $\text{SO}_2$ ; 其中等值线为  $0.0005 \text{ e-Bohr}^{-3}$ , 黄色和青色分别表示电子聚集和电子耗尽的程度

Fig. 6. Charge density difference contours for (a) CO, (b)  $\text{H}_2\text{S}$ , (c)  $\text{NH}_3$ , (d) NO, (e)  $\text{NO}_2$ , and (f)  $\text{SO}_2$  adsorbed on the  $\alpha$ -BN monolayer ( $0.0005 \text{ e-Bohr}^{-3}$  is set for isosurface value). Yellow and cyan represent electron accumulation and electron depletion, respectively.

的贡献是决定气体分子吸附行为的重要因素<sup>[51,52]</sup>, 而费米能级  $E_F$  附近的电子占据状态对材料的电子性质有重要影响<sup>[53]</sup>. 研究表明 CO,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  气体分子在  $\alpha$ -BN 单层上的吸附均没有磁性特征, 而 NO 吸附后态密度具有自旋极化, 这与氧气吸附单萘分子的情况类似<sup>[54]</sup>. 从图 7(a)—(c) 可以注意到, CO,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  的吸附对  $E_F$  周围电子占据峰没有明显的影响.  $\text{NH}_3$  分子化学吸附所形成的 N—B 键作用影响了  $\alpha$ -BN 衬底的深能级, 而对衬底费米能级附近的影响不显著. 在图 7(d) 中可以观察到 NO 气体分子吸附后体系展示了磁性, 计算表明该体系具有约  $1 \mu_B$  的磁矩. 类似地, 吴洪芬等<sup>[55]</sup> 的研究结果也报道了联苯烯单层与吸附的铁原子形成了稳定的化学键, 由此体系具有了非零磁矩. 此外, Cui 等<sup>[56]</sup> 的研究也证实单个 NO 气体分子吸附引入约  $1 \mu_B$  的磁矩. 徐强等<sup>[11]</sup> 研究发现单

个一氧化氮在黑磷表面的吸附能够诱导  $0.83 \mu_B$  的磁矩, 其磁矩在数值上有所降低; 这是由于一氧化氮分子仅  $1.79 \text{ \AA}$  的吸附距离使得氮原子和衬底的磷原子形成新的化学键. 从图 7(e) 可以看出吸附  $\text{NO}_2$  后, 体系在  $E_F$  位置具有了非零的态密度, 表现出金属性质, 且  $-1.5$  至  $-1 \text{ eV}$  能量范围内,  $\text{NO}_2$  分子出现了明显的占据峰, 对吸附体系的总态密度贡献较大. 图 7(f) 显示  $\text{SO}_2$  气体吸附后, 在  $0.5 \text{ eV}$  附近出现了较强的电子占据峰, 这和图 5(e) 中的  $0.5 \text{ eV}$  附近的杂质带对应. 总体来说, NO,  $\text{NO}_2$  和  $\text{SO}_2$  气体分子对态密度分布产生了显著影响, 这与表 1 中列出的吸附能和转移电子一致, 也和图 5(d)—(f) 结果吻合.

恢复时间  $\tau$  是衡量气体传感器性能的一个重要参数. 根据 (1) 式, 计算了气体在  $300$ — $600 \text{ K}$  的温度范围内的吸附恢复时间, 结果如表 2 所列. 这

些气体分子在  $\alpha$ -BN 上从 300 K 到 600 K 的恢复时间比在 GaAs 单层上的恢复时间短<sup>[21]</sup>. 除  $\text{NO}_2$  外, 其余气体在室温下的吸附时间均小于 1  $\mu\text{s}$ . 可以发现, 恢复时间与工作温度呈反比, 这是因为较高的工作温度提供了额外的热能促进  $\alpha$ -BN 单层衬底上气体分子的脱附. 对于  $\text{NO}_2$  吸附, 计算结果显示当工作温度从 300 K 升高到 600 K,  $\tau$  从 100.13 s 降低到  $3.16 \times 10^{-6}$  s. 这表明单层  $\alpha$ -BN 在高温下的吸附脱附过程具有显著的可重复性.  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  分子室温下的恢复时间分别为  $2.16 \times 10^{-9}$  s 和  $2.42 \times 10^{-7}$  s, 表明单层  $\alpha$ -BN 可以快速响应它们

的吸附. 对于  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{NH}_3$  分子, 它们的恢复时间短于 1 ns, 这表明在脱附之前,  $\alpha$ -BN 单层很难探测和捕获到上述 3 种分子. 综合考虑可发现, 单层  $\alpha$ -BN 材料吸附  $\text{NO}_2$  气体的过程具有相对合适的恢复时间, 因此可以成为室温下探测和捕获  $\text{NO}_2$  气体的优良气体传感器的候选材料.

表 3 总结了气体吸附结构的功函数, 吸附前后体系的功函数差 ( $\Delta\Phi$ ), 以及  $\alpha$ -BN 单层材料吸附气体分子的灵敏度 ( $S$ ). 理想  $\alpha$ -BN 单层材料的功函数为 4.109 eV, 如图 3(c) 所示. 为直观比较不同体系间的功函数差异, 图 8 和图 9 展示了各体系的平

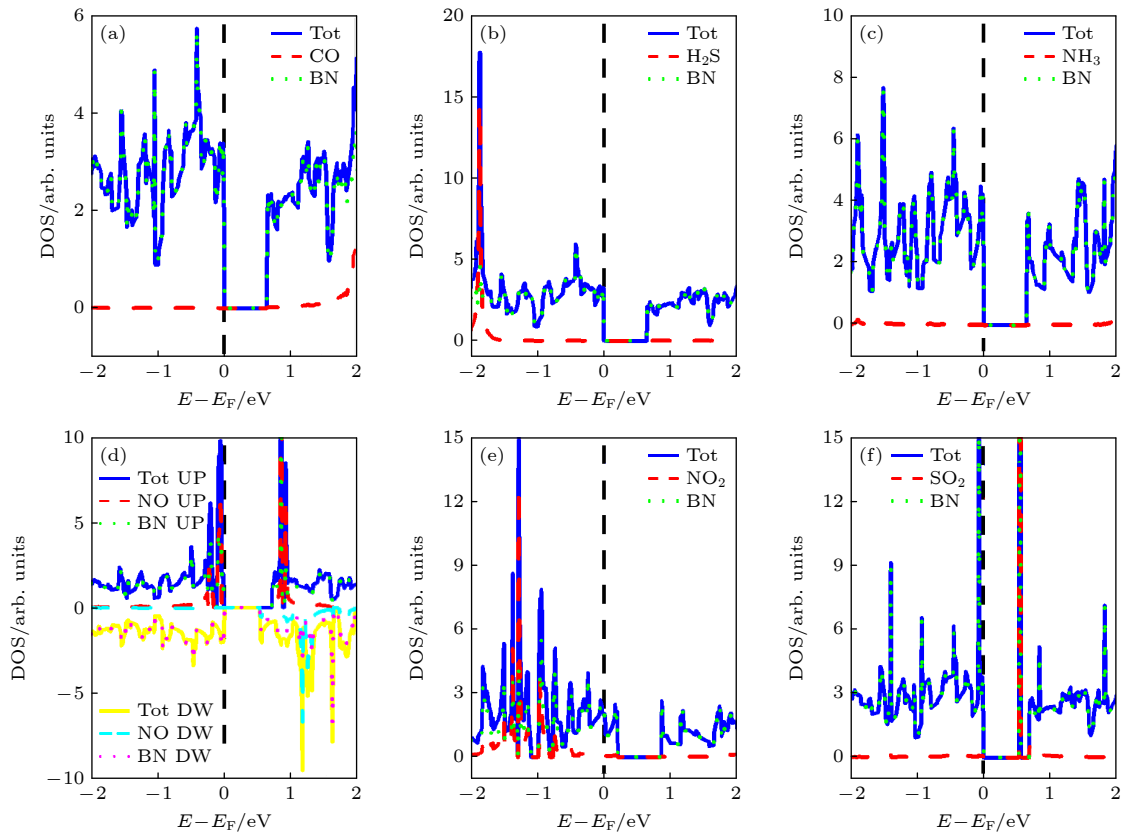


图 7  $\alpha$ -BN 吸附气体后的态密度分布 (a)  $\text{CO}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ; (d)  $\text{NO}$ ; (e)  $\text{NO}_2$ ; (f)  $\text{SO}_2$

Fig. 7. Calculated densities of states (DOS) for the  $\alpha$ -BN monolayer with (a)  $\text{CO}$ , (b)  $\text{H}_2\text{S}$ , (c)  $\text{NH}_3$ , (d)  $\text{NO}$ , (e)  $\text{NO}_2$  and (f)  $\text{SO}_2$  molecules adsorption, respectively.

表 2 气体在 300—600 K 之间吸附后的恢复时间  $\tau$ (s)

Table 2. Recovery time  $\tau$ (s) after gas adsorption ranging from 300 to 600 K.

Gas molecule	Temperature/K			
	300	400	500	600
$\text{CO}$	$3.44 \times 10^{-11}$	$7.99 \times 10^{-12}$	$3.33 \times 10^{-12}$	$1.85 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{S}$	$1.33 \times 10^{-10}$	$2.20 \times 10^{-11}$	$7.49 \times 10^{-12}$	$3.65 \times 10^{-12}$
$\text{NH}_3$	$5.36 \times 10^{-10}$	$6.26 \times 10^{-11}$	$1.73 \times 10^{-11}$	$7.32 \times 10^{-12}$
$\text{NO}$	$2.16 \times 10^{-9}$	$1.78 \times 10^{-10}$	$3.98 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
$\text{NO}_2$	100.13	0.02	$1.00 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-6}$
$\text{SO}_2$	$2.42 \times 10^{-7}$	$6.13 \times 10^{-9}$	$6.76 \times 10^{-10}$	$1.55 \times 10^{-10}$

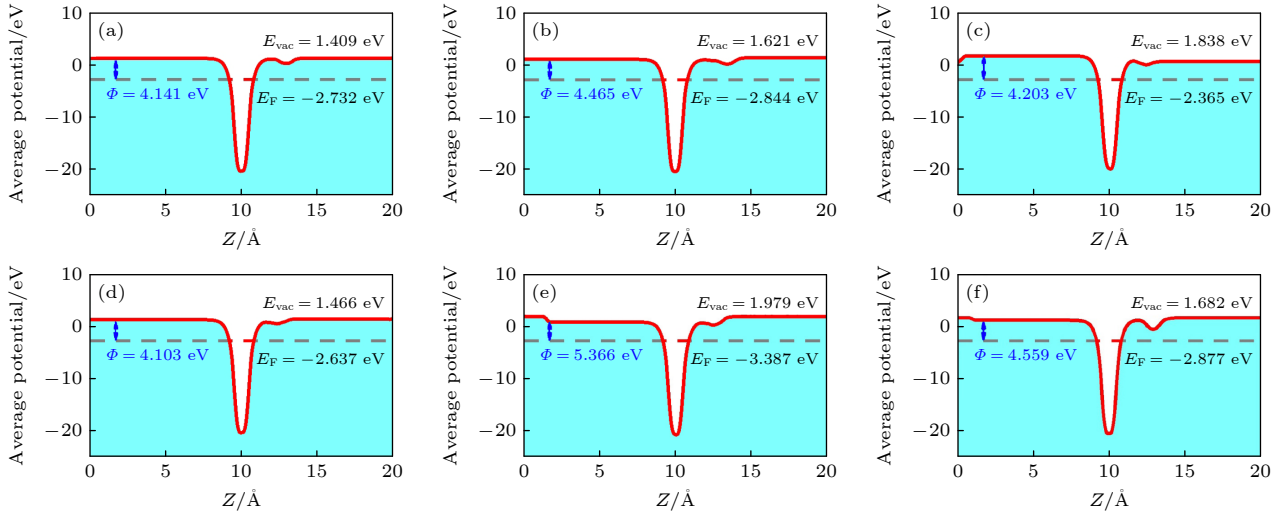

 图 8 吸附不同气体分子后 o-BN 体系的平均静电势分布 (a) CO; (b) H<sub>2</sub>S; (c) NH<sub>3</sub>; (d) NO; (e) NO<sub>2</sub>; (f) SO<sub>2</sub>

Fig. 8. Average potential of the o-BN monolayer with (a) CO, (b) H<sub>2</sub>S, (c) NH<sub>3</sub>, (d) NO, (e) NO<sub>2</sub>, and (f) SO<sub>2</sub> molecules adsorption, respectively.

均静电势能分布和功函数变化. 这里,  $\Delta\Phi$  和  $S$  的计算公式如下:

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{o-BN+gas}} - \Phi_{\text{o-BN}}, \quad (4)$$

$$S = \left| \frac{\Delta\Phi}{\Phi_{\text{o-BN+gas}}} \right| \times 100\%. \quad (5)$$

表 3 气体分子吸附在 o-BN 单层后的功函数  $\Phi$  (eV)、功函数差  $\Delta\Phi$  (eV) 和灵敏度  $S$  (%)

Table 3. Work function  $\Phi$  (eV), work function difference  $\Delta\Phi$  (eV) and sensitivity  $S$  (%) of the gas molecules adsorbed on the o-BN monolayer.

Adsorbed gas	$\Phi$ /eV	$\Delta\Phi$ /eV	$S$ /%
CO	4.141	0.032	0.78
H <sub>2</sub> S	4.465	0.356	8.66
NH <sub>3</sub>	4.203	0.094	2.29
NO	4.103	-0.006	0.15
NO <sub>2</sub>	5.366	1.257	30.59
SO <sub>2</sub>	4.599	0.450	10.95

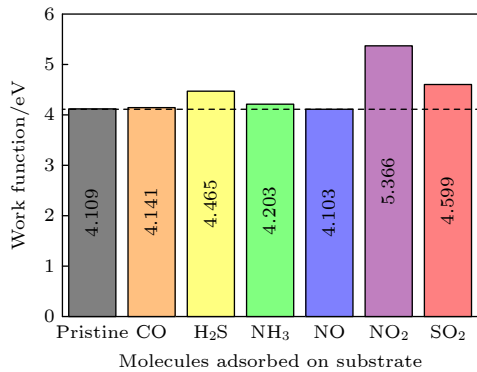


图 9 o-BN 单层材料吸附气体前后的功函数分布

Fig. 9. Calculated work function of the o-BN monolayer with adsorption of different molecules.

图 8 中, 平均静电势分布中 10 Å 处的势阱源于 o-BN 单层材料, 而其右侧较小的势能下降则代表吸附的气体分子. 可以观察到, SO<sub>2</sub> 吸附引起的势能下降最为明显, 而其他几种气体吸附引起的势能降落不太显著. 从图 9 可观察到, CO, NH<sub>3</sub>, NO 分子吸附后体系的功函数非常接近理想的 o-BN 的功函数 (4.109 eV), 根据表 3, 它们的功函数变化值分别为 0.032 eV, 0.094 eV 和 -0.006 eV.

值得注意的是, NO-BN 系统功函数的降低主要是由于 o-BN 单层材料和 NO 分子之间的电荷转移, 使得  $E_F$  增加, 同时诱导偶极矩引起的真空能级发生变化, 从而降低功函数. 相比于其他各体系, 计算出的 NO 吸附灵敏度  $S$  为 0.15%, 达到了最小值. 而 H<sub>2</sub>S-BN, NO<sub>2</sub>-BN 和 SO<sub>2</sub>-BN 系统的功函数明显增大, 特别是 NO<sub>2</sub> 吸附体系的功函数变化达到了 1.257 eV. 功函数的增大表明电子更紧密地被限制在二维 o-BN 纳米材料表面内. 此外, NO<sub>2</sub>-BN 和 SO<sub>2</sub>-BN 体系的灵敏度  $S$  分别为 30.59% 和 10.95%. 研究结果表明 o-BN 单层是检测和捕获 NO<sub>2</sub> 及 SO<sub>2</sub> 气体分子的理想材料, 因此 o-BN 单层在毒性气体传感器领域有较强的应用潜力.

我们还通过计算  $I$ - $V_b$  特性曲线研究了分子吸附后 o-BN 体系的电输运特性, 如图 10 所示. 根据 (3) 式, 对透射系数  $T(E, V_b)$  进行积分可以得到一定偏压下通过电子器件的电流. 图 10(a) 显示, 当偏压  $V_b \geq 0.6$  V 时, 通过理想 o-BN 单层的电流显著增大, 该偏压数值与其能隙相对应. 与理想

o-BN 单层相比, 吸附了 CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 气体分子后, 器件在相同偏压下的电流降低. CO 和 H<sub>2</sub>S 分子吸附对  $I$ - $V_b$  特性的影响非常小, 这与这两种气体分子较小的电荷转移和较大的吸附距离是一致的. Kumar 等 [46] 和 Cui 等 [56] 的研究结果也表明 CO, H<sub>2</sub>S 分子吸附对 GeBi 和 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 单层器件的  $I$ - $V_b$  性能影响非常有限 [46,56]. 二氧化硫分子吸附尽管减小了能隙, 但费米能级上方由于吸附引入的平带并不能改善输运性能. 特别地, NH<sub>3</sub> 的吸附显著降低了 o-BN 体系的载流子输运性能, 分析认为是由于带边较大的定域态阻碍了载流子输运. NO 和 NO<sub>2</sub> 的分子吸附显著提升了 o-BN 电子器件的输运性能, 吸附后器件的电导率显著提高, 这与 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 单层材料对 NO 和 NO<sub>2</sub> 的吸附结果完全一致. 对于 NO 分子吸附, 在 0.45 V 偏压下器件的电流迅速增大. 随着偏压进一步增大, 电流的总体趋势是持续增大, 但在 0.6 V 和 0.9 V 偏压附近也出现了负微分电导现象. 这可能是 NO 气体分子的氧化极限引起的 [57], 氧化效应使电子器件具备了附加阻抗, 在较大偏压下由于氧化极限效应抑制了持续的电荷转移, 因此出现了电流降低和负微分电导. 对于 NO<sub>2</sub> 分子吸附体系, 0.4 V 偏压下电流就呈现显著增加, 在 1 V 偏压下电流从 1700 nA 迅速增大到 6500 nA, 表明吸附气体分子后器件的电输运性能显著增强. 因此, 单层 o-BN 半导体器件对于 NO<sub>2</sub> 气体分子的吸附反应非常灵敏, 这与 SiAs 衬底上吸附 NO<sub>2</sub> 的研究结果一致 [34]. NO<sub>2</sub> 引起的输运性能显著增强是由于该分子吸附具有最大的电荷转移和最小的吸附距离. 因此, 就器件的

电输运性能变化幅度而言, o-BN 单层电子器件对检测有毒气体 NO<sub>2</sub> 分子表现出优异的灵敏度和选择性.

考虑到 o-BN 器件对检测有毒气体 NO<sub>2</sub> 分子表现出的优异的灵敏度和选择性, 进一步研究了单轴应力对 o-BN 材料吸附 NO<sub>2</sub> 气体的影响, 包括吸附能、功函数、吸附距离以及电荷转移量随应力的变化关系, 如图 11 所示. 单轴应力定义为:  $\varepsilon_x = (a - a_0)/a_0$ , 且  $\varepsilon_y = (b - b_0)/b_0$ , 其中,  $a$  ( $a_0$ ) 和  $b$  ( $b_0$ ) 分别表示沿  $x$  轴和  $y$  轴施加应力 (不施加应力) 时体系的晶格常数.

从图 11(a) 可以看出, 沿  $x$  轴或  $y$  轴, 压缩应力对 o-BN 单层材料吸附 NO<sub>2</sub> 的距离影响较为显著, 而拉伸应力对吸附距离的影响不明显. 当  $\varepsilon_x = -4%$ ,  $\varepsilon_y = -4%$  时, 吸附距离分别为 1.56 Å 和 1.63 Å. 随着压缩应力逐渐减小到 0%, 吸附距离也逐渐增大至 1.68 Å. 此后, 拉伸应力增大到 4%, 而吸附距离基本维持在 1.68 Å. 这主要是因为压缩应力对 o-BN 的结构影响较明显, 使其从平面变成了曲面, 而拉伸应力作用后, o-BN 单层始终保持平面结构. 图 11(b) 给出了吸附能随单轴应力的变化曲线, 可以看到, 除了 -4% 和 4% 的应力外, 其他体系的吸附能均为负值, 即该吸附过程均为能量有利的放热过程. 而且无应力作用下的 o-BN 对 NO<sub>2</sub> 分子吸附最稳定, 吸附能绝对值达到最大值 0.893 eV, 同时应力对体系吸附能的调控非常有效. 图 11(c) 显示的是单轴应力对 o-BN 单层吸附 NO<sub>2</sub> 功函数的影响. 沿  $x$  方向, 压缩应力下体系的功函数变化不如拉伸应力显著, 从 5.380 eV 缓慢减小

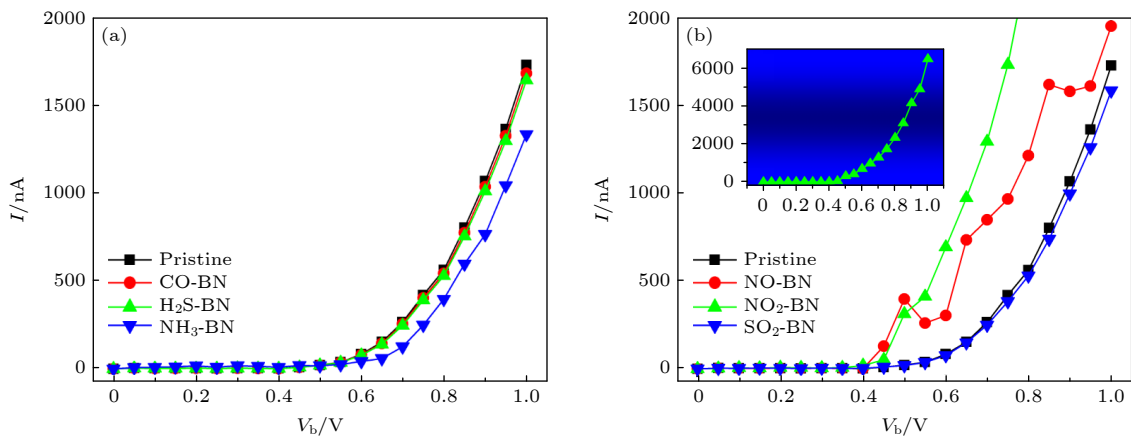


图 10 (a), (b) 气体分子吸附前后 o-BN 单层器件的  $I$ - $V_b$  曲线, 图 (b) 中插图展示了 NO<sub>2</sub> 吸附的 o-BN 单层器件完整的  $I$ - $V_b$  结果  
Fig. 10. Electrical performance of  $I$ - $V_b$  curves of (a) pristine o-BN monolayer device and (b) gas molecule adsorbed o-BN monolayer devices. The inset in panel (b) exhibits the  $I$ - $V_b$  curve of the NO<sub>2</sub> adsorbed o-BN monolayer device.

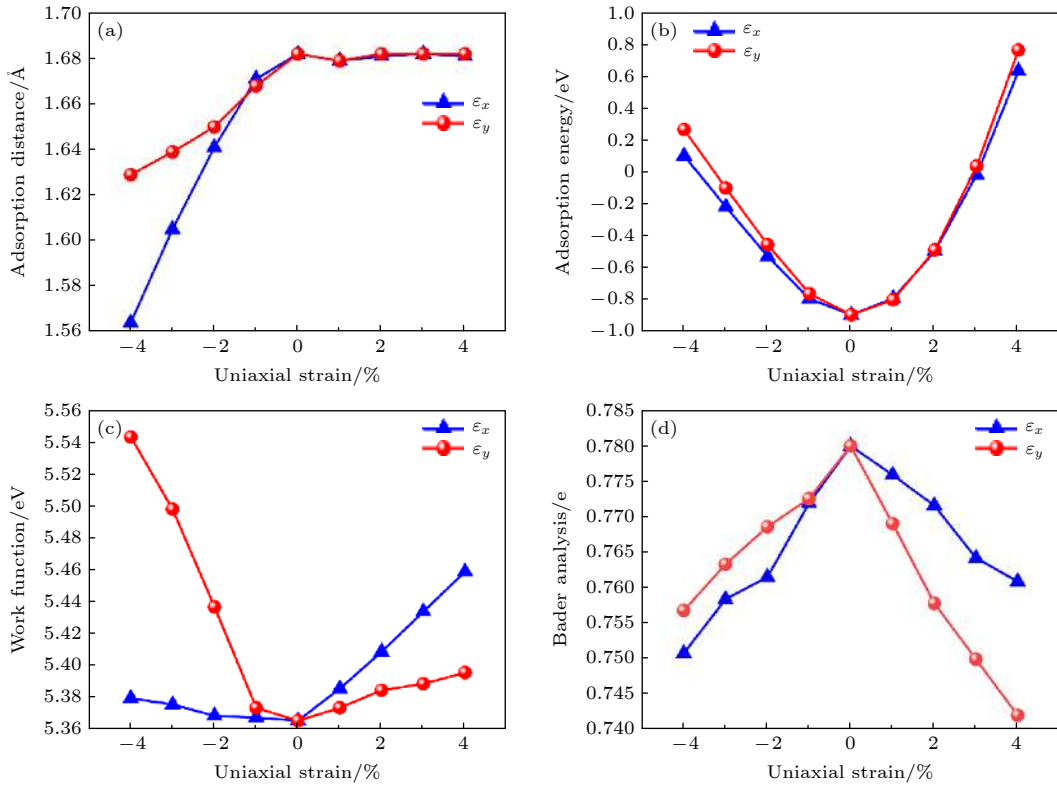


图 11  $\alpha$ -BN 单层对 NO<sub>2</sub> 气体吸附性能随单轴应力的变化 (a) 吸附距离; (b) 吸附能; (c) 功函数; (d) 电荷转移

Fig. 11. Adsorption performance of BN-NO<sub>2</sub> system as a function of uniaxial strain along  $x$  and  $y$  axis, respectively: (a) Adsorption distance; (b) adsorption energy; (c) work function; (d) electron transfer based on Bader analysis.

到 5.366 eV, 而后又快速增大到 5.459 eV. 沿  $y$  方向, 压缩应力施加后体系的功函数变化则更为明显, 从 5.543 eV 快速减小到 5.366 eV, 又缓慢增大到 5.396 eV. 计算结果表明单轴应力可以有效调控体系吸附 NO<sub>2</sub> 气体的功函数. 图 11(d) 的电荷转移显示, 无论是施加压缩应力还是拉伸应力, 体系的电荷转移数都减小, 且最小值为  $x$  方向的 -4% 应力时的 0.751 e 以及  $y$  方向的 4% 应力时的 0.743 e. 电荷转移随应力的变化结果与文献 [34] 报道的 SiAs 吸附 NO<sub>2</sub> 气体相吻合. 电荷转移随应力的计算表明, 如果对  $\alpha$ -BN 器件施加比较小的应力, 其吸附 NO<sub>2</sub> 分子后的输运性能将下降. 通过分析应力下吸附了 NO<sub>2</sub> 分子的  $\alpha$ -BN 单层的吸附性能变化, 发现体系的几何结构、吸附能、功函数以及电荷转移都可以得到有效调控, 也预示了正交相的 BN 单层材料可用来探测和捕获 NO<sub>2</sub> 分子.

## 4 结 论

本文研究了新型正交相  $\alpha$ -BN 单层材料对有毒气体 CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的吸附性

能, 研究结果表明  $\alpha$ -BN 可以作为典型有毒气体传感器的候选材料. 理想的  $\alpha$ -BN 单层是带隙为 0.63 eV 的半导体, NO<sub>2</sub> 分子的吸附距离非常近, 与其形成了化学键, 吸附能为 -0.893 eV. 电荷转移计算表明 NH<sub>3</sub> 分子扮演施主角色向  $\alpha$ -BN 注入电子, 电荷转移数量为 0.102 e. SO<sub>2</sub> 分子吸附体系具有较低的吸附能 ( $E_{\text{ad}} = -0.380$  eV) 和明显的电荷转移量 ( $Q = 0.165$  e). 态密度和能带计算结果揭示了 SO<sub>2</sub> 分子吸附在费米能级上方 0.5 eV 引入了一个杂质态.  $\alpha$ -BN 单层半导体对于 NO<sub>2</sub> 气体的吸附敏感度为 30.59%, 说明它在检测和捕获 NO<sub>2</sub> 分子方面有广阔的应用前景. 本文对吸附不同气体分子的  $\alpha$ -BN 单层半导体电子器件的电输运性能进行了模拟, 发现 NO<sub>2</sub> 吸附可以显著提升器件的输运性能, 增强体系的电导率, 因此  $\alpha$ -BN 单层材料对于探测有毒气体 NO<sub>2</sub> 的吸附表现出优异的灵敏度和选择性. 单轴应力作用于吸附了 NO<sub>2</sub> 的  $\alpha$ -BN 衬底后, 体系的吸附性能可以得到有效的调控. 研究结果为设计以  $\alpha$ -BN 半导体为基础的新型有毒气体传感器提供了理论参考.

## 参考文献

- [1] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [2] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, Jonkman H T, Wees B 2007 *Nature* **448** 571
- [3] Allen M, Tung V, Kaner R 2010 *Chem. Rev.* **110** 132
- [4] Wang G Y, Yu J B, Zheng K, Huang Y X, Li X D, Chen X P, Tao L Q 2020 *IEEE Electron. Device Lett.* **41** 1404
- [5] Ma S X, Li D J, Rao X J, Xia X F, Su Y, Lu Y F 2020 *Adsorption* **26** 619
- [6] Lin L Y, Liu T M, Zhang Y, Sun R, Zeng W, Wang Z C 2016 *Ceram. Int.* **42** 971
- [7] Feng C, Qin H B, Yang D G, Zhang G Q 2019 *Materials* **12** 676
- [8] Ren J, Kong W, Ni J 2019 *Nanoscale Res. Lett.* **14** 1
- [9] Sun X, Yang Q, Meng R S, Tan C J, Liang Q H, Jiang J K, Ye H Y, Chen X P 2017 *Appl. Surf. Sci.* **404** 291
- [10] Shahriar R, Hassan O, Alam M K 2022 *RSC Adv.* **12** 16732
- [11] Xu Q, Duan K, Xie H, Zhang Q R, Liang B Q, Peng Z K, Li W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 157101 (in Chinese) [徐强, 段康, 谢浩, 张秦蓉, 梁本权, 彭祯凯, 李卫 2021 物理学报 **70** 157101]
- [12] Zhang D Z, Pan W J, Tang M C, Wang D Y, Yu S J, Mi Q, Pan Q N, Hu Y Q 2023 *Nano Res.* **16** 11959
- [13] Demirci S, Rad S E, Kazak S, Nezir S, Jahangirov S 2020 *Phys. Rev. B* **101** 125408
- [14] Zhao J, Zeng H, Yao G 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 3771
- [15] Rahimi R, Solimannejad M 2021 *Energy Fuels* **35** 6858
- [16] Khossossi N, Luo W, Haman Z, Singh D, Essaoudi I, Ainane A, Ahuja R 2022 *Nano Energy* **96** 107066
- [17] Ma D W, Lu Z S, Ju W W, et al. 2012 *J. Phys.: Condens. Mat.* **24** 145501
- [18] Zhou Y G, Dong J X, Wang Z G, Xiao H Y, Gao F, Zu X T 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 7588
- [19] Zhou Y G, Zu X T, Yang P, et al. 2010 *J. Phys.: Condens. Mat.* **22** 465303
- [20] Li J, Hu M L, Yu Z Z, Zhong J X, Sun L Z 2012 *Chem. Phys. Lett.* **532** 40
- [21] Xu R H, Kong F, Wan J, Guo J Y 2023 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **161** 107446
- [22] Paghi A, Mariani S, Barillaro G 2023 *Small* **19** 2206100
- [23] Yang S, Jiang C, Wei S H 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 021304
- [24] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [25] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Zhang J N, Ma L, Zhang M, Zhang J M 2020 *Physica E* **118** 113879
- [30] Ma S H, Yuan D Y, Wang Y R, Jiao Z Y 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 8082
- [31] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Karpan V M, Brink J V D, Kelly P J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803
- [32] Zhang J, Yang G, Yuan D, Tian J L, Ma D W 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 074501
- [33] Pohle R, Tawil A, Davydovskaya P, Fleischer M 2011 *Procedia Eng.* **25** 108
- [34] Zhao J, Cui X Y, Huang Q Q, Zeng H 2022 *Appl. Surf. Sci.* **613** 156010
- [35] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [36] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [37] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [38] Huang C S, Murat A, Babar V, Montes E, Schwingenschlög U 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14665
- [39] Kumar V, Roy D R 2019 *Physica E* **110** 100
- [40] Ashori E, Nazari F, Illas F 2014 *Int. J. Hydrogen. Energ.* **39** 6610
- [41] Ayesh A I 2022 *Superlattice Microst.* **162** 107098
- [42] Xu Y, Jiang S X, Yin W J, Sheng W, Wu L X, Nie G Z, Ao Z M 2020 *Appl. Surf. Sci.* **501** 144199
- [43] Xu K, Liao N B, Zheng B R, Zhou H M 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126533
- [44] Zheng Y P, Li E L, Liu C, Bai K F, Cui Z, Ma D M 2021 *J. Phys. Chem. Solids* **152** 109857
- [45] Liu L, Yang Q, Wang Z P, Ye H Y, Chen X P, Fan X J, Zhang G Q 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 575
- [46] Kumar V, Rajput K, Roy D R 2022 *Appl. Surf. Sci.* **606** 154741
- [47] Li X L, Yuan K, He J L, Liu H F, Zhang J B, Zhou Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 017103 (in Chinese) [李小林, 袁坤, 何嘉乐, 刘洪峰, 张建波, 周阳 2022 物理学报 **71** 017103]
- [48] Guo H Y, Zhang W H, Lu N, Zhuo Z W, Zeng X C, Wu X J, Yang J L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6912
- [49] Wang Y S, Song N H, Song X Y, Zhang T J, Yang D P, Li M 2018 *Vacuum* **147** 18
- [50] Yu X F, Li Y C, Cheng J B, Liu Z B, Li Q Z, Li W Z, Yang X, Xiao B 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 13707
- [51] Sajjad M, Montes E, Singh N, Schwingenschlög U 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1600911
- [52] Meng R S, Cai M, Jiang J K, Liang Q H, Sun X, Yang Q, Tan C J, Chen X P 2016 *IEEE Electron. Device Lett.* **38** 134
- [53] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [54] Cui X Q, Liu Q, Fan Z Q, Zhang Z H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 248501 (in Chinese) [崔兴倩, 刘乾, 范志强, 张振华 2020 物理学报 **69** 248501]
- [55] Wu H F, Feng P J, Zhang S, Liu D P, Gao M, Yan X W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 036801 (in Chinese) [吴洪芬, 冯盼君, 张烁, 刘大鹏, 高森, 闫循旺 2022 物理学报 **71** 036801]
- [56] Cui Z, Wu H, Yang K Q, Wang X, Lv Y J 2024 *Sens. Actuators A Phys.* **366** 114954
- [57] Tit N, Othman W, Shaheen A, Ali M 2018 *Sens. Actuators B Chem.* **270** 167

# Theoretical study of adsorption properties and electrical transport performance of toxic gas molecules on novel orthorhombic BN monolayer semiconductor\*

Zhao Jun<sup>1)†</sup> Yao Can<sup>1)</sup> Zeng Hui<sup>2)‡</sup>

1) (*School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*School of Microelectronics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

( Received 8 October 2023; revised manuscript received 13 May 2024 )

## Abstract

The adsorption properties of toxic gases on the surface of low-dimensional nanomaterials are a research hot topic and key issue for developing semiconductor sensors to detect toxic gas molecules. Recently, a novel orthorhombic BN monolayer has attracted extensive attention from researchers. Using first principles calculations, we investigate the adsorption properties of typical toxic gas molecules, such as CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> molecules, on the surface of two-dimensional (2D) orthorhombic BN monolayer adsorption. The calculated adsorption energy show that the adsorptions of the above six molecules on the surface of BN monolayer are energy-favorable exothermic processes. It is found that NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> molecules are of chemical adsorption, while other systems are of physical adsorption, and NO adsorbing system exhibits a spin-polarized electronic band structure. The calculated density of states reveals that the adsorption of NO molecule and SO<sub>2</sub> molecule have significant influences on the electronic structure near the Fermi level. Moreover, the adsorption of the NO<sub>2</sub> molecule on the substrate exhibits remarkable variation of the work function, suggesting that the o-BN monolayer possesses excellent selectivity and sensitivity to NO<sub>2</sub> molecule. In addition, we use first principles combined with non-equilibrium Green's function to simulate the electrical transport properties of monolayered o-BN semiconductor based nanodevice with adsorption of typical toxic gas molecules. The  $I$ - $V_b$  curve shows that the current through the nanodevice is 6500 nA for the NO<sub>2</sub> molecule adsorbing system under 1 V bias voltage. The calculation results reveal that the adsorption of NO<sub>2</sub> molecule on the o-BN monolayer can significantly enhance its electrical transport performance, and the o-BN monolayer possesses excellent sensitivity and selectivity to the NO<sub>2</sub> gas molecule. The work function and the charge transfer can be effectively manipulated by tensile strain, indicating its potential application in anisotropic electronics. Our results indicate that the o-BN monolayer has excellent adsorption performance to toxic gases, showing its practical application in capturing toxic gas molecules as a gas sensor in future.

**Keywords:** adsorption, orthorhombic BN, first-principles, electrical transport, gas sensor

**PACS:** 68.43.-h, 63.20.dk, 72.90.+y, 07.07.Df

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231621

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62174088, 62371238).

† Corresponding author. E-mail: [zhaojun@njupt.edu.cn](mailto:zhaojun@njupt.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zenghui@njust.edu.cn](mailto:zenghui@njust.edu.cn)

新型正交相BN单层半导体有毒气体吸附性能及电输运性能的理论研究

赵俊 姚璨 曾晖

**Theoretical study of adsorption properties and electrical transport performance of toxic gas molecules on novel orthorhombic BN monolayer semiconductor**

Zhao Jun Yao Can Zeng Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 126802 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231621

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231621>

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

金属Sc修饰Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

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

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

物理学报. 2021, 70(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201952>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

V掺杂二维MoS<sub>2</sub>体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别

Detection and identification of gas components based on nano sensor array

物理学报. 2022, 71(18): 180702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220955>