

## 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

梁婷 王阳阳 刘国宏 符汪洋 王怀璋 陈静飞

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

Liang Ting Wang Yang-Yang Liu Guo-Hong Fu Wang-Yang Wang Huai-Zhang Chen Jing-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 080701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202043

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

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

#### 掺杂对金属-MoS<sub>2</sub>界面性质调制的第一性原理研究

First principles investigation of the tuning in metal-MoS<sub>2</sub> interface induced by doping

物理学报. 2017, 66(11): 118201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118201>

#### 空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

#### Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

#### Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>

#### (Cu,N)共掺杂TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

#### 锂离子电池正极材料Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

# 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

梁婷 王阳阳<sup>†</sup> 刘国宏 符汪洋 王怀璋 陈静飞

(中国人民解放军陆军防化学院, 北京 102205)

(2020 年 12 月 2 日收到; 2020 年 12 月 16 日收到修改稿)

以芥子气和沙林为代表的毒剂具有毒性强、扩散快的特点, 是一类杀伤力强、难以防护的化学战剂, 对其快速高效检测是一项具有挑战性的课题. 本文基于第一性原理计算方法研究了 V 掺杂对二维 MoS<sub>2</sub> 气敏性能影响的机理, 发现 V 原子向二维 MoS<sub>2</sub> 的掺杂过程为自发的放热反应, V 原子可以稳定掺杂于二维 MoS<sub>2</sub> 超胞结构中的 S 空位上. 掺杂进入二维 MoS<sub>2</sub> 体系的 V 原子作为施主中心向周围 Mo 原子给出电子, 从而提高了材料的导电能力. 吸附能、吸附距离和吸附过程中的电子转移计算结果表明 V 的掺杂提高了二维 MoS<sub>2</sub> 对气体分子的吸附能力, 增强了吸附质分子与基底表面的电子相互作用, 从而提高了二维 MoS<sub>2</sub> 的气敏性能.

**关键词:** 掺杂, 二维 MoS<sub>2</sub>, 第一性原理计算, 气敏机理

**PACS:** 07.07.Df

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202043

## 1 引言

近年来, 全球范围的化学恐怖袭击事件频发, 对各国人民的生命安全造成巨大威胁<sup>[1,2]</sup>. 化学毒剂的高效快速检测是关系到国家防御和国家安全的重大现实需求. 半导体气敏传感器因具备检测灵敏度高、寿命长、成本低、体积小、响应速度快、稳定性和重复性好等优点, 已成为毒剂检测技术研究的热点<sup>[3-7]</sup>. 过渡金属硫族化合物作为一类新型二维材料<sup>[8-14]</sup>, 由于拥有与石墨烯类似的层状结构、大的比表面积和天然的带隙, 在高灵敏度气敏传感器的研发和应用中表现出巨大潜力, 有望成为满足毒剂检测要求的传感材料. 其中, 对二维 MoS<sub>2</sub> 气敏传感器的研究和应用最为广泛<sup>[15]</sup>. 研究发现元素掺杂能显著提高二维 MoS<sub>2</sub> 气敏性和稳定性<sup>[16-24]</sup>. Si 等<sup>[21]</sup> 研究了钴和铁共掺杂的 MoS<sub>2</sub> 实现了水分解反应. Zhang 等<sup>[22]</sup> 采用水热法合成铬掺杂二硫化钼结果表明能有效改善合金的铁磁性能. Zhao

和 Li<sup>[23]</sup> 研制了基于镍掺杂 MoS<sub>2</sub> 的生物传感器用于肺癌的早期诊断. Koklioti 等<sup>[24]</sup> 做了氮和银掺杂 MoS<sub>2</sub> 用于环境污染物和致癌物质检测的研究.

前期实验研究发现 V 掺杂可显著提高二维 MoS<sub>2</sub> 的气敏性能. 为阐述 V 掺杂 MoS<sub>2</sub> 材料的形成机理和气敏性能的提高机制, 本文基于第一性原理计算方法, 对单层二维 MoS<sub>2</sub> 表面的 S 原子实施 V 原子替位取代, 计算 V 掺杂体系的形成能, 确定掺杂体系的稳定性和 V 原子掺杂前后体系的电子结构; 计算 NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、沙林和芥子气在 V 掺杂前后表面的吸附能、吸附距离和电子转移情况, 从理论上阐明 V 掺杂对二维 MoS<sub>2</sub> 气敏性能提高的机理.

## 2 理论模型和计算方法

本文构筑单层 MoS<sub>2</sub> 气敏材料, 研究该材料在 V 掺杂前后的性质变化. 通过对六方晶系体相 MoS<sub>2</sub> 单胞进行修剪得到二维 MoS<sub>2</sub> 的单晶结构, 然后沿材料基矢 *a* 和 *b* 方向扩展 5 倍建立 5 × 5 × 1

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: 799401505@qq.com

的单层 MoS<sub>2</sub>(0001) 超胞. 在垂直单层 MoS<sub>2</sub> 超胞的 (0001) 晶面的晶向上设置 15 Å 的真空层以屏蔽相邻单层 MoS<sub>2</sub> 材料之间的相互作用. 本文中所有密度泛函理论计算均采用 Vienna *Ab Initio* Package (VASP) 软件进行. 交换-关联函数采用 GGA-PBE 泛函进行处理. 因为掺杂元素 V 为过渡金属, 因此加入电子自旋极化来处理结构中产生的磁性, 以提高计算精度. 单层 MoS<sub>2</sub> 超胞的整体能量收敛性测试过程中, 能量值波动设置小于 0.001 eV, 平面波截断能设置为 400 eV, 布里渊区 *K* 点网格设置为 2 × 2 × 1. 选取 PAW 赝势描述离子实和外层价电子之间的相互作用. 单层 MoS<sub>2</sub> 超胞的几何优化参数设置为: 自洽场迭代收敛判据为 1 × 10<sup>-5</sup> eV; 结构优化的收敛判据为 0.02 eV/Å. 色散相互作用采用 Grimme's DFT-D3 方法来描述.

### 3 计算结果与分析

#### 3.1 V 掺杂前后单层 MoS<sub>2</sub> 体系模拟计算结果分析

使用 2 × 2 × 1 的布里渊区 *K* 点网格设置优化在六方晶系 MoS<sub>2</sub> 的 5 × 5 × 1 超胞结构, 其在

基矢 *a* 和 *b* 方向的长度均为 3.1654 Å, 这与文献报道的结果一致. 对上述优化好的单层 MoS<sub>2</sub> 的 5 × 5 × 1 超胞结构中 S 原子层中的一个 S 原子实施 V 替位掺杂, 位于 S 空穴上的 V 原子与三个相邻的 Mo 原子成键, 稳定地掺杂于二维 MoS<sub>2</sub> 表面. 计算 V 掺杂过程的掺杂能 *E* 以说明 V 掺杂体系的稳定性. *E* 可由下式计算得到:

$$E = E_{V-MoS_2} - E_V - E_{vac}, \quad (1)$$

其中  $E_{V-MoS_2}$ ,  $E_V$  和  $E_{vac}$  分别为 V 掺杂 MoS<sub>2</sub> 超胞、单个 V 原子和表面有 S 空穴的未掺杂 MoS<sub>2</sub> 超胞的能量. 由 (1) 式计算得到 V 掺杂过程的形成能 *E* 为 -6.85 eV. 该数值为负, 说明 V 原子向单层 MoS<sub>2</sub> 超胞中的掺杂过程为自发的放热反应, 这也从理论上证明 V 原子可以稳定掺杂于 MoS<sub>2</sub> 超胞结构中的 S 空位上.

从图 1(a) 所示的能带结构可以看出, 单层 MoS<sub>2</sub> 体系的自旋向上和自旋向下的能带结构几乎完全一样, 费米能级处没有任何能带穿过, 这说明未经 V 掺杂的单层二维 MoS<sub>2</sub> 是无磁性的. 近费米能级处的能带可分为三段: 1.5—5.0 eV 的导带、-7—0 eV 的上价带和 -13 eV 附件的下价带. 此外,

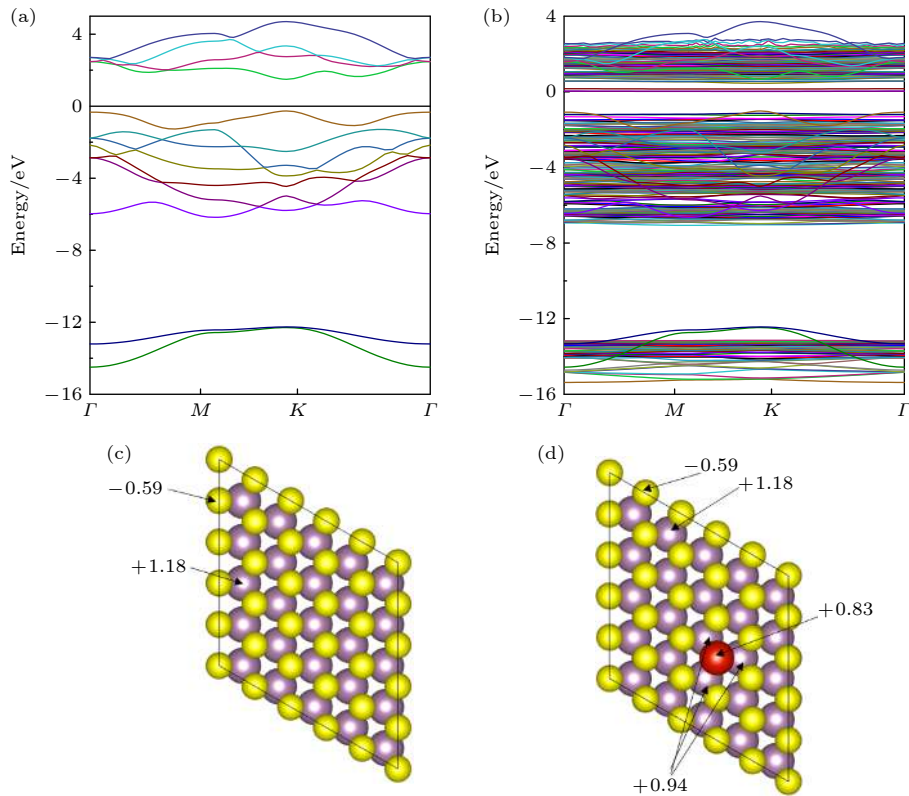


图 1 (a) 单层 MoS<sub>2</sub> 和 (b) V 掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 的能带结构; (c) 单层 MoS<sub>2</sub> 和 (d) V 掺杂单层 MoS<sub>2</sub> 的 Bader 电荷

Fig. 1. Band structure of (a) MoS<sub>2</sub> and (b) V-MoS<sub>2</sub>; Bader charge of (c) MoS<sub>2</sub> and (d) V-MoS<sub>2</sub>.

单层 MoS<sub>2</sub> 体系的费米能级位于价带顶部, 且价带最高点和导带最低点同时位于布里渊区 *K* 点, 带隙宽度为 1.757 eV, 说明二维 MoS<sub>2</sub> 是直接带隙半导体材料. V 掺杂 MoS<sub>2</sub> 体系的能带结构的禁带中出现了杂质能级 (图 1(b)). V 掺杂体系中自旋向上和自旋向下的能带结构能带结构明显不对称, 说明 V 掺杂的单层 MoS<sub>2</sub> 是有磁性的. 此外, V 掺杂体系的能带结构向低能量方向移动, 费米能级接近导带最低点, 体系的电子跃迁变得容易, 说明 V 的掺杂改善了材料的导电性能.

为明确 V 与 MoS<sub>2</sub> 基底之间的电子转移情况, 对 V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 体系的 Bader 电荷进行计算. 理论上, 一个吸附分子如果拥有正值 Bader 电荷, 表示它丢失了电子, 带正电; 一个吸附分子如果拥有负值的 Bader 电荷, 表示它获得了电子, 带负电. 如图 2(d) 所示, V 原子向 Mo 原子发生了明显的电子转移 (+0.83*e*), 这表明掺杂进入二维 MoS<sub>2</sub> 体系的 V 原子作为施主中心向周围 Mo 原子给出电子. 由于二维 MoS<sub>2</sub> 属于 n 型半导体, 所以自由电子数目的增多会提高材料的导电能力.

### 3.2 V 掺杂前后单层 MoS<sub>2</sub> 体系的吸附特性

#### 3.2.1 吸附能

为了明确 V 掺杂对二维 MoS<sub>2</sub> 传感器在 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 沙林和芥子气的气敏响应过程中的作用机制, 这里通过理论计算对上述四种气体在 V 掺杂前后体系表面的吸附能进行了计算. 吸附能数值 (*E*<sub>ad</sub>) 可以由下述公式计算得到, 它反映了气体分子在气敏材料表面吸附的稳定性和反应的难易程度.

$$E_{ad} = E_{gas+sub} - E_{sub} - E_{gas}, \quad (2)$$

其中 *E*<sub>gas+sub</sub> 为 V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 吸附气体小分子后的体系总能量; *E*<sub>sub</sub> 为 V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 基底的能量; *E*<sub>gas</sub> 为气体吸附质分子的能量. 若吸附能数值为负, 则说明气体分子在基底材料表面的吸附为自发进行的放热反应. 表 1 所列为 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 沙林和芥子气四种气体在 V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 表面吸附能的具体数值. 由表 1 可以看出: 1) V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 对四种气体的吸附能均为负值, 说明吸附过程为自发进行的放热反应; 2) 四种气体分子在 V 掺杂二维 MoS<sub>2</sub> 表面的吸附

能数值均大于在未掺杂材料表面的吸附能, 说明 V 的掺杂有利于提高二维 MoS<sub>2</sub> 对上述四种气体分子的吸附能力, 导致吸附质分子与基底表面的电子相互作用增强, 从而使得二维 MoS<sub>2</sub> 的电阻值

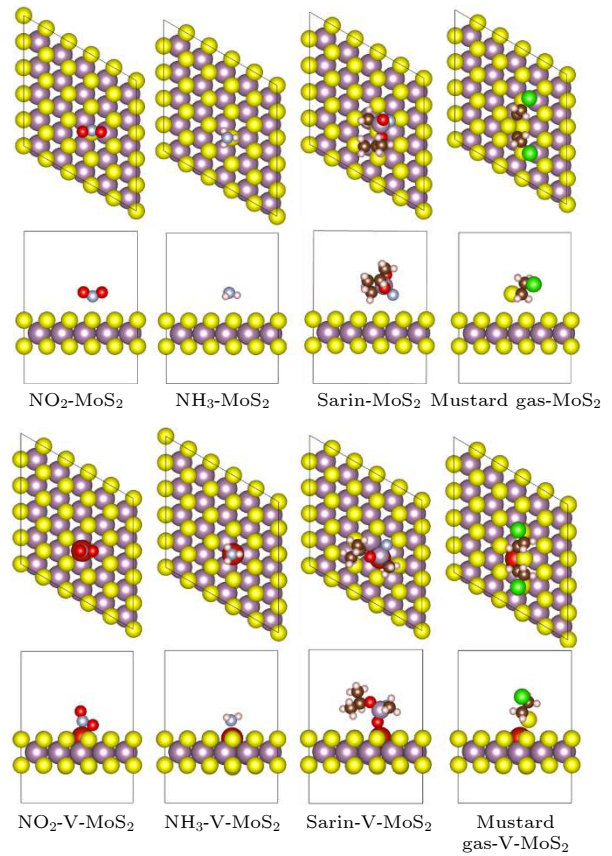


图 2 四种探针分子在 V 掺杂前后 5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub> (0001) 表面最稳定吸附构型的俯视图和侧视图

Fig. 2. Top and side views of the most stable adsorption configurations of the four probe molecules on the 5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub> (0001) surface before and after V doping.

表 1 四种探针分子在 V 掺杂前后二维 MoS<sub>2</sub> 表面的吸附能、吸附距离和 Bader 电荷

Table 1. Adsorption energy, adsorption distance, and Bader charge of four probe molecules on the surface of MoS<sub>2</sub> before and after V doping.

吸附构型	吸附能/eV	吸附距离/Å	Bader 电荷 Δ <i>Q</i> / <i>e</i>
NH <sub>3</sub> -MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-0.128	3.19	0.03
NO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-0.193	2.94	-0.08
Mustard gas-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-0.535	2.86	-0.06
Sarin-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-0.420	2.82	-0.03
NH <sub>3</sub> -V-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-1.597	2.20	0.11
NO <sub>2</sub> -V-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-3.639	1.99	-0.57
Mustard gas-V-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-1.641	2.45	-0.10
Sarin-V-MoS <sub>2</sub> (0001) 5 × 5 × 1	-2.198	2.10	-0.06

发生较大幅度的变化,这也从理论上证明了V的掺杂可以有效提高二维MoS<sub>2</sub>的气敏性能;3)四种气体在未经V掺杂的二维MoS<sub>2</sub>表面的吸附能数值均小于-1 eV,属于物理吸附;而在V掺杂二维MoS<sub>2</sub>样品表面的吸附能数值均介于1—4 eV,属于可逆化学吸附,即该材料具有良好的气敏响应和恢复特性.

### 3.2.2 几何构型和吸附距离

为了更加清晰地展示NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, 沙林和芥子气在单层5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub>(0001)表面的吸附,首先改变气体分子的吸附位置和原子取向,比较不同吸附构型时体系的总能量,得到气体分子在V掺杂前后二维MoS<sub>2</sub>表面的能量最低吸附状态,即最稳定吸附构型,结果如图2所示.吸附距离定义为气体分子和基底材料表面的最短距离.表1中列出了据此定义得到的四种有毒有害气体分子在V掺杂前后二维MoS<sub>2</sub>表面的吸附距离.由表1可以看出,上述四种气体分子在未经V掺杂的MoS<sub>2</sub>表面吸附距离均大于2.8 Å.在V掺杂的MoS<sub>2</sub>表面,四种气体分子的吸附距离均明显缩短,低于2.8 Å.这也从理论上佐证了前述的V的引入可增强二维MoS<sub>2</sub>与待测气体分子之间的吸附作用这一结论.

此外,由于V原子的掺杂,四种气体分子在二维MoS<sub>2</sub>体系表面的最佳吸附位置均发生变化:四种气体分子在未经V掺杂的MoS<sub>2</sub>表面的最佳吸附位置均位于MoS<sub>2</sub>六方孔隙正上方;而在V掺杂的MoS<sub>2</sub>表面,四种气体分子的最佳吸附位置均转移至V原子的正上方.这是因为当V原子掺杂于MoS<sub>2</sub>表面后,V原子表面形成悬挂键,即V的引入造成二维MoS<sub>2</sub>表面产生缺陷位,这些缺陷位为气体分子提供了额外的强吸附位,最终导致四种有毒有害气体分子与二维MoS<sub>2</sub>表面的吸附作用增强,相应传感器的气敏性能提高.

### 3.2.3 吸附过程中的电子转移

如前所述,当气体分子吸附于敏感材料表面时两者之间会发生电子转移,而这种电子转移的数目 $\Delta Q$ 会影响气敏材料的导电性能,进而使传感器对目标气体产生响应.表1中列出了上述四种气体与V掺杂前后单层5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub>(0001)材料发生吸附作用时的Bader电荷.由表1可看出:1)NO<sub>2</sub>、沙林和芥子气分子在V掺杂前后单层5 × 5 × 1

MoS<sub>2</sub>(0001)表面的Bader电荷均为负值,说明这三种分子在气敏响应过程中得到电子,使得敏感材料导带电子浓度降低,空穴浓度增加,造成气敏材料电阻值降低;而NH<sub>3</sub>在V掺杂前后单层5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub>(0001)表面的Bader电荷为正值,说明NH<sub>3</sub>分子在气敏响应过程中失去电子;2)在四种气体中,NO<sub>2</sub>的Bader电荷数值在V掺杂前后均最大,说明NO<sub>2</sub>与二维MoS<sub>2</sub>表面的吸附作用最强,这也是该类气敏材料对NO<sub>2</sub>具有高灵敏度的原因;3)在未经V掺杂的5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub>(0001)表面,四种气体分子的Bader电荷数值均小于0.1e,而在V掺杂的5 × 5 × 1 MoS<sub>2</sub>(0001)表面,四种气体分子的Bader电荷数值均明显增大,说明V的引入增强了气体分子与MoS<sub>2</sub>表面的电子转移相互作用,这也进一步证实了V的掺杂可以有效提高二维MoS<sub>2</sub>的气敏性能.

为了更加直观地展示NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、沙林和芥子气分子在V改性前后二维MoS<sub>2</sub>表面的吸附能力与相应灵敏度之间的关系,分别对体积分数为

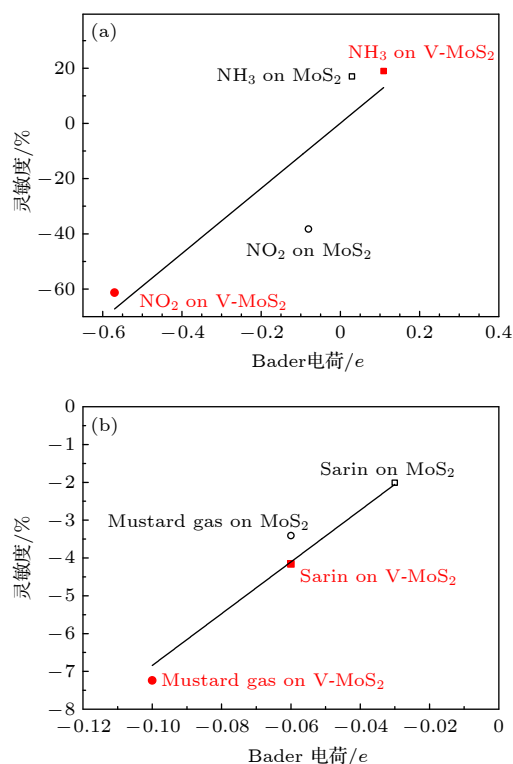


图3 V掺杂前后单层二维MoS<sub>2</sub>气敏元件对(a)体积分数为20 × 10<sup>-6</sup>的NO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>及(b)1 mg/m<sup>3</sup>沙林和芥子气的灵敏度与V掺杂前后材料的Bader电荷之间的关系

Fig. 3. Relationship between sensitivity of MoS<sub>2</sub> gas sensor to (a) NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> of 20 × 10<sup>-6</sup> volum percent, (b) 1 mg/m<sup>3</sup> of sarin and mustard gas and Bader charge before and after V doping.

$20 \times 10^{-6}$  的  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$ ,  $1 \text{ mg/m}^3$  沙林和芥子气在 V 掺杂前后二维  $\text{MoS}_2$  表面吸附时的 Bader 电荷与相应气敏元件在四种气体分子检测中的灵敏度进行关联, 得到图 3. 由图 3 可以看出, 探针分子在 V 掺杂前后二维  $\text{MoS}_2$  表面吸附时的 Bader 电荷与相应气敏元件在四种气体分子检测中的灵敏度之间呈现良好的线性相关, 表明 V 掺杂提高二维  $\text{MoS}_2$  的气敏性能是通过改善气体分子在敏感材料表面的吸附性能来实现的.

## 4 结 论

本文基于第一性原理计算方法, 对单层二维  $\text{MoS}_2$  表面的 S 原子实施 V 原子替位取代, 从理论上阐明了 V 掺杂对二维  $\text{MoS}_2$  气敏性能提高的机理. V 原子向单层  $\text{MoS}_2$  超胞 (0001) 晶面的掺杂能为  $-6.85 \text{ eV}$ , 表明 V 原子向二维  $\text{MoS}_2$  的掺杂过程为自发的放热反应, V 原子可以稳定掺杂于二维  $\text{MoS}_2$  超胞结构中的 S 空位上. Bader 电荷计算结果表明 V 原子向 Mo 原子发生了明显的电子转移 ( $+0.83e$ ), 证明掺杂进入二维  $\text{MoS}_2$  体系的 V 原子作为施主中心向周围 Mo 原子给出电子, 从而提高了材料的导电能力. 吸附能、吸附距离和电子转移计算结果表明  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、沙林和芥子气在二维  $\text{MoS}_2$  表面的吸附过程均为自发进行的放热反应. V 的掺杂提高了二维  $\text{MoS}_2$  对上述四种气体分子

的吸附能力, 导致吸附质分子与基底表面的电子相互作用增强, 从而有效提高二维  $\text{MoS}_2$  的气敏性能.

## 参考文献

- [1] Zheng Z Q 1995 *Public Util.* **9** 41 (in Chinese) [郑祖庆 1995 交通与港航 **9** 41]
- [2] Nie Z Y, Wu B D, Guo L 2016 *J. Int. Pharm. Res.* **43** 114 (in Chinese) [聂志勇, 吴弼东, 郭磊 2016 国际药学研究杂志 **43** 114]
- [3] Kim J, Cote L J, Kim F 2010 *JACS* **132** 8180
- [4] Niu Z Q, Liu L L, Zhang L 2014 *Adv. Mater.* **26** 3681
- [5] Shanmugasundaram A, Ramireddy B, Basak P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6909
- [6] Yuan W J, Liu A R, Huang L 2013 *Adv. Mater.* **25** 766
- [7] Shimizu T, Huang D Y, Yan F 2015 *Chem. Rev.* **115** 6491
- [8] Choi S Y, Kim Y, Chung H S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 3817
- [9] Baek J, Yin D, Liu N 2017 *Nano Res.* **10** 1861
- [10] Ou J Z, Ge W Y, Carey B 2015 *ACS Nano* **9** 10313
- [11] Late D J, Kanawade R V, Kannan P K 2016 *Sens. Lett.* **14** 1249
- [12] Guo H Y, Lan C Y, Zhou Z F 2017 *Nanoscale* **9** 6246
- [13] Li X G, Li X X, Li Z 2017 *Sensor Actuat. B-Chem.* **240** 273
- [14] Abbasi A, Sardroodi J J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **436** 27
- [15] Huang Y X, Guo J H, Kang Y J 2015 *Nanoscale* **7** 19358
- [16] Cui S M, Wen Z H, Huang X K 2015 *Small* **11** 2305
- [17] Late D J, Huang Y K, Liu B 2013 *ACS Nano* **7** 4879
- [18] Liu Y J, Hao L Z, Gao W 2015 *Sensor Actuat. B-Chem.* **211** 537
- [19] Lee K, Gatensby R, Meevov N 2013 *Adv. Mater.* **25** 6699
- [20] Huang H, Feng X, Du C C 2015 *Chem. Commun.* **51** 7903
- [21] Si C D, Wu Y H, Sun Y F 2019 *Electrochim. Acta* **309** 116
- [22] Zhang R F, Du Y B, Han G L 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 552
- [23] Zhao G, Li M 2018 *Appl. Phys. A-Mater.* **124** 751
- [24] Koklioti M A, Bittencourt C, Noifalisse X 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** 3625

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

Liang Ting   Wang Yang-Yang<sup>†</sup>   Liu Guo-Hong   Fu Wang-Yang  
Wang Huai-Zhang   Chen Jing-Fei

(PLA Army Chemical Defense Academy, Beijing 102205, China)

( Received 2 December 2020; revised manuscript received 16 December 2020 )

## Abstract

With their high toxicity and fast diffusion, toxic agents such as mustard gas and sarin are chemical warfare agents that are of high lethality and difficult to protect against. Therefore the high-sensitivity detection of toxic agents has become a focus in research on chemical detection in the world. Two-dimensional (2D) MoS<sub>2</sub> is at the forefront of research because of its unique structure and promising sensing performance. In this study, theoretical calculations based on the first-principles method are carried out to investigate the structural stability, electronic properties, and gas adsorption of 2D MoS<sub>2</sub> before and after V doping in order to explain the gas-sensing mechanism of V-doped 2D MoS<sub>2</sub>. The binding energy of V atom at the S-vacancy is  $-6.85$  eV, indicating that the V atom can be stably doped into the S vacancy of the 2D MoS<sub>2</sub> supercell structure at room temperature due to the strong interaction between the doped V atom and S vacancy of monolayer MoS<sub>2</sub>. The V atom doped into the 2D MoS<sub>2</sub> system gives out electrons to surrounding Mo atoms as a donor center, thus enhancing the electric conductivity of the material. The calculation of adsorption energy indicates that the adsorption process of NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, sarin, and mustard gas on the surface of 2D MoS<sub>2</sub> are all spontaneous exothermic reactions. The doping of V increases the adsorption capacity of 2D MoS<sub>2</sub> for the 4 aforesaid gases, and strengthens the interaction between the electrons of the adsorbate molecules and those of substrate surface, thus effectively enhancing the gas-sensitive property of 2D MoS<sub>2</sub>. This effect occurs due to the strong overlap between the V 3d orbitals and gas molecule orbitals, which promotes the activation of the adsorbed gas molecules. The analysis of Bader charge shows that the charge transfer occurs from V-doped monolayer MoS<sub>2</sub> to the oxidizing gas molecules (NO<sub>2</sub>, sarin, and mustard gas) acting as acceptors. Whereas the direction of charge transfers is reversed for the adsorption of the reducing gas (NH<sub>3</sub>) behaving as donors, in which  $0.11e$  transfer from adsorbed gas to metal V-doped monolayer MoS<sub>2</sub>. Our results suggest that V-doped monolayer MoS<sub>2</sub> is an ideal candidate for low-cost, highly active, and stable gas sensors, which provides an avenue to the design of high active 2D MoS<sub>2</sub>-based gas sensors.

**Keywords:** V-doping, 2 dimensional MoS<sub>2</sub>, first principles calculation, gas-sensing mechanism

**PACS:** 07.07.Df

**DOI:** [10.7498/aps.70.20202043](https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043)

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [799401505@qq.com](mailto:799401505@qq.com)