

Mo 掺杂二维  $\text{VS}_2$  吸附有毒气体的理论研究\*王雪冰<sup>1)</sup> 唐春梅<sup>1)2)3)†</sup> 谢梓涵<sup>1)</sup> 俞瑞<sup>1)</sup> 严杰<sup>1)</sup> 蒋承乐<sup>1)</sup>

1) (河海大学力学与工程科学学院, 南京 210098)

2) (河海大学, 海岸灾害及防护教育部重点实验室, 南京 210098)

3) (南京大学, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2023 年 7 月 30 日收到; 2023 年 8 月 27 日收到修改稿)

$\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、芥子气和沙林是具有代表性的化学毒剂, 它们扩散快、毒性强, 因此实现学术界和工业界对它们的快速检测极为重要. 本文使用密度泛函理论研究发现过渡金属 Mo 原子可以稳定掺杂在二维  $\text{VS}_2$  结构中的 S 空位上, 且掺杂结构与  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、沙林和芥子气之间具有较强的相互作用, 进一步影响  $\text{VS}_2$  对  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、沙林和芥子气的气敏性. 本文通过吸附能、吸附距离、Mulliken 电荷、差分电荷密度、能带图与态密度分析等进一步揭示了影响机理, 并依据电导率、能带等计算结果对 4 种气体进行区分. 因此 Mo 原子掺杂的  $\text{VS}_2$  结构可以有效吸附有毒气体, 该研究可以为实验研究者提供充足的理论依据.

**关键词:**  $\text{VS}_2$ , 密度泛函, 掺杂, 气敏机理**PACS:** 31.15.E-, 31.15.ae, 07.07.Df**DOI:** 10.7498/aps.73.20231236

## 1 引言

众所周知,  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、芥子气、沙林这 4 种有毒气体的泄露对环境与人类健康已经造成了巨大威胁<sup>[1-4]</sup>. 对芥子气 (mustard gas, HD) 和沙林 (sarin) 是两种严重的生化武器毒剂, 少量接触即可引起皮肤烧伤, 稍多会直接致死.  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  是由汽车尾气、煤炭燃烧和石油化工行业产生的两种普通污染物有毒气体, 人体组织中微量  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$  气体的存在会导致严重的呼吸系统疾病, 同时损害人体大脑和其他系统<sup>[5-7]</sup>. 值得注意的是, HD 和 sarin 这两种严重生化武器毒剂的毒性明显强于普通污染物气体  $\text{NO}_2$  和  $\text{NH}_3$ , 杀害数百万人只要数克分量. 因此在存在 HD 和 sarin 的环境下, 需要佩戴呼吸罩、身处密室、环境消毒、接种疫苗、注射

抗生素、使用侦察系统进行全面预防、隔离和保护.

对 HD, sarin,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  等有毒气体分子实现快速检验在国家防御与国家安全方面具有重大意义. 目前, 对有毒气体的检测方法主要有气相检测管、离子迁移谱、火焰光度检测等, 但这些检测手段成本高、操作复杂、选择性差和易被干扰<sup>[8]</sup>. 因此, 制造选择性优异的材料传感器进行有毒气体检测成为最有效的方法. 近年来, 新型材料 SAW-PECH<sup>[9]</sup>、多钒氧簇<sup>[10-12]</sup>、Au/Si 锥纳米结构阵列包覆氧化铜<sup>[13]</sup>等均体现出对各种气体的高灵敏度与高选择性, 成为理想的传感器材料.

目前, 二维纳米材料由于成本低、稳定性好、高比表面积和强捕获能力引起了研究者的广泛关注, 因此被视为极具潜力的气体传感器材料<sup>[8,14]</sup>. 例如, Zhao 等<sup>[15]</sup>使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算揭示了  $\text{C}_3\text{N}$  纳米片对  $\text{NO}_2$  具

\* 南京大学国家微结构重点实验室开放课题 (批准号: M35036) 和河海大学海岸灾害及防护教育部重点实验室 (批准号: 202214) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [tcnmj@163.com](mailto:tcnmj@163.com)

有中等吸附强度和 0.62 s 的短恢复时间, 表现出良好的敏感性和选择性, 同时也被非平衡格林函数计算所证明. 梁婷等<sup>[16]</sup>使用 V 原子替代掺杂 MoS<sub>2</sub> 上的 S 原子, 能够有效增强对有毒气体的吸附, 成为优秀的传感器材料, 分析可知其增强作用主要得益于 Mo—V 相互作用. 因此, 构建 Mo—V 键成为调节二维材料有效吸附气体的重要途径. 2018 年, Fabian<sup>[17]</sup>首次实验合成了二维材料 VS<sub>2</sub>. 本文建立了 Mo 原子掺杂的 VS<sub>2</sub> 二维结构, 计算有毒气体 NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HD 和 sarin 在 Mo 原子掺杂前后的 VS<sub>2</sub> 二维结构表面的吸附能、吸附距离、电子转移和态密度等, 从理论上深入研究 Mo 原子掺杂给 VS<sub>2</sub> 结构吸附 4 种有毒气体性能的影响机理, 为毒性气体的有效检测传感器的研发提供必要的及强有力的理论支撑.

## 2 计算方法

本文中所有的计算均采用 Material Studios 的 Dmol<sup>3</sup> 模块完成<sup>[18]</sup>. 构建了单层 VS<sub>2</sub> 的 4×4×1 超胞, 并且在垂直超胞的晶面上设置 30 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m) 的真空层, 以屏蔽相邻层之间的相互作用. 主要采用 PBE (Perdew-Burke Ernzerh)<sup>[19,20]</sup> 泛函和广义梯度近似 (generalized-gradient approximation, GGA)<sup>[21]</sup> 分别用于描述交换相关相互作用和处理相对论效应, 选择截止半径为 4.6 Å 的双数值正极化基组. 此外, 采用 4×4×1 的 *k* 点进行几何优化和电子性质计算, 使用基于 Grimme 的 DFT-D<sup>[22]</sup> 进行范德瓦耳斯弱相互作用修正. 总能量、力和位移的收敛标准分别为 1.0×10<sup>-5</sup> Ha, 0.002 Ha/Å 和 0.005 Å<sup>[15]</sup>.

为验证计算方法的正确性, 本文首先对 NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的分子结构进行优化. 计算得到 NO<sub>2</sub> 分子中的 O—N 键键长为 1.211 Å, O—N—O 键角为 132.934°, 与报道的 1.209 Å 与 133.548° 相差无几<sup>[23]</sup>. NH<sub>3</sub> 的 N—H 键长为 1.029 Å, H—N—H 键角为 104.460°, 接近于文献<sup>[24]</sup> 中的 1.024 Å 和 104.900°, 因此本文所采用的计算方法是可信赖的.

## 3 计算结果与分析

### 3.1 几何结构与稳定性

利用六方晶系 VS<sub>2</sub>(001) 切面构建 4×4×1 超胞结构, 如图 1(a) 所示. 使用一个 Mo 原子替代掺杂单层 VS<sub>2</sub> 结构中上方 S 原子层中的一个 S 原子, 与中间层的 3 个 V 原子成键, 形成掺杂结构 Mo-VS<sub>2</sub>, 如图 1(b) 所示. Mo—V 键长 (3.34—3.80 Å) 小于两个原子半径之和 (3.61 Å), 同时, 图 1(c) 中的差分电荷密度图显示电荷均分布在 Mo 原子与 V 原子之间的中心位置, 因此 Mo—V 键也体现共价性. 未掺杂 Mo 原子前的 V 原子的 Mulliken 电荷为 -0.110*e*, 掺杂位置 S 原子的 Mulliken 电荷为 0.063*e*, 而在掺杂 Mo 原子之后与 Mo 原子成键的 3 个 V 原子 Mulliken 电荷变为 -0.069*e* 到 -0.016*e*, Mo 原子的 Mulliken 电荷变为了 0.168*e*, 证明了 Mo 原子与 V 原子之间存在部分电荷转移, 表明 Mo—V 键具有一定的离子性. 因此, Mo—V 键既具有一定的离子性, 又具有一定的共价性.

首先计算了 Mo 原子在单层 VS<sub>2</sub> 中的掺杂能 (doping energy, *E*<sub>dop</sub>) 来判断体系的稳定性, 如果掺杂能为负说明是放热反应, 则形成的结构较为稳定<sup>[16]</sup>. 掺杂能计算公式为

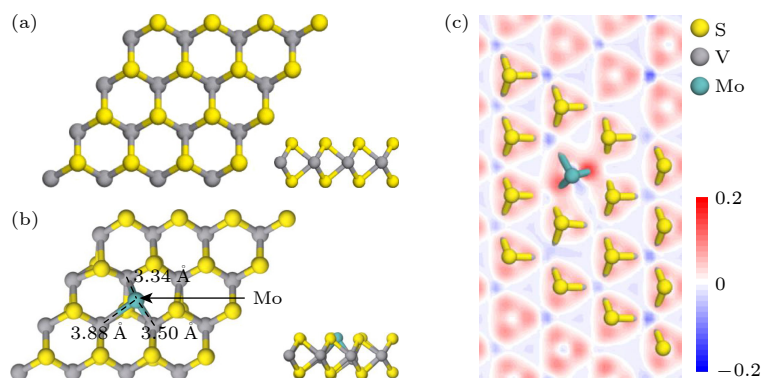


图 1 (a) VS<sub>2</sub>(001) 表面; (b) 掺杂结构 Mo-VS<sub>2</sub>; (c) Mo-VS<sub>2</sub> 结构的差分电荷密度图

Fig. 1. (a) Structure of VS<sub>2</sub>(001); (b) doping structure of Mo-VS<sub>2</sub>; (c) differential charge density map of Mo-VS<sub>2</sub>.

$$E_{\text{dop}} = E_{\text{Mo-VS}_2} - E_{\text{Mo}} - E_{\text{vac}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{Mo-VS}_2}$ ,  $E_{\text{Mo}}$  和  $E_{\text{vac}}$  分别为 Mo 掺杂的二维  $\text{VS}_2$ 、单个 Mo 原子和未掺杂  $\text{VS}_2$  的总能量. 计算得到 Mo 原子在  $\text{VS}_2$  结构中的掺杂能为  $-7.48$  eV, 说明该掺杂过程为自发的放热过程, 从理论上证明了 Mo 原子可以稳定掺杂在  $\text{VS}_2$  结构中, 形成稳定的 Mo—V 键. 为进一步证明结构的稳定性, 对 Mo- $\text{VS}_2$  进行了 10 ps 动力学过程模拟, 其总能量的波动范围处在 0.04 eV, 因此 Mo- $\text{VS}_2$  结构具有较好的稳定性.

图 2(a), (b) 给出了单层  $\text{VS}_2$  结构和 Mo 原子掺杂二维  $\text{VS}_2$  的能带结构来分析体系的导电性能. 由图 2(a) 可知, 单层  $\text{VS}_2$  能带结构中的费米能级处有能带穿过, 说明单层  $\text{VS}_2$  结构为金属材料, 与文献 [25] 报道一致. 由图 2(b) 可知, 单个 Mo 原子掺杂单层  $\text{VS}_2$  结构的能带带隙为 0.018 eV, 因此, Mo- $\text{VS}_2$  为 P 型半导体, 其电阻率主要取决于空穴浓度的变化.

### 3.2 气体的吸附性质

为了更加清晰地展示 4 种毒性气体分子  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、sarin 和 HD 在单层 Mo- $\text{VS}_2$  表面的吸附状态, 首先改变 4 种分子在单层  $\text{VS}_2$  表面上方的吸附位置和原子取向, 并比较能量的大小来确定 4 种分子在 Mo- $\text{VS}_2$  表面最佳的吸附状态. 根据 Mo- $\text{VS}_2$  的结构特性, 表面有 3 个不等价位, 即 Mo 原子上方、六元环中心位上方和 Mo—V 键上方. 由于 V 原子距离 S, Mo 原子层较远, 气体对接到表面后无法与其相互作用, 只能与 Mo 和 S 原子进行直接的相互作用, 即将气体分子放在 Mo—V 键上方与放在六元环中心位上方时等效, 因此仅选

取 Mo 原子上方与六元环中心位上方的位置进行气体吸附. 同样根据结构的晶格矢量方向, 选取了沿长轴与短轴两种方向进行放置气体分子. 理论上, 当分子沿长轴方向时有着更大的弛豫空间, 因此容易处在更加稳定的状态, 这也在之后的计算中得到了验证.

1) 对于  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$ , 它们的初始位置分别位于 Mo 原子上方平行于基底 (图 3(a))、位于六元环中心位上方平行于基底 (图 3(b))、位于 Mo 原子上方垂直于基底 (图 3(c))、位于六元环中心位上方垂直于基底 (图 3(d)), 优化结构的能量见表 1. 从表 1 可以看出, 当  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  位于 Mo 原子上方且平行于表面时 (图 3(a)) 体系的能量最低.

2) 对于 HD 分子, 分别放置于短轴和长轴方向, C 原子和 S 原子分别位于 Mo 原子上方, 如图 4(a)—(d) 所示, 由表 1 中的能量发现位于长轴方向且 S 原子位于 Mo 原子上方 (图 4(c)) 的结构能量偏低, 接着将沿长轴方向的 HD 分子进行 3 次  $90^\circ$  的旋转, 如图 4(e)—(g) 所示, 并尝试将分子长轴垂直于表面的状态 (图 4(h)), 依据表 1 中给出的能量值得到结论: 当 S 原子位于 Mo 原子上方且 S, C 原子构成平面与表面平行结构 (图 4(c)) 时, 最为稳定.

3) 基于 HD 分子的结论, 判定 sarin 分子沿着长轴方向放置的结构更稳定, 但吸附的位置更复杂, 分别选 sarin 分子的 H, C, F, O 原子放在 Mo 原子上方 (图 5(a)—(d)). 由表 1 中的能量可知: 与 P, C 成键的 O 原子位于 Mo 原子上方时 (图 5(d)) 能量最低, 然后, 继续对该结构的 sarin 分子沿长轴方向进行 4 次  $90^\circ$  的旋转, 同时也尝试使 sarin 分子的“长边”与表面垂直的状态, 如图 5(a)—(d)

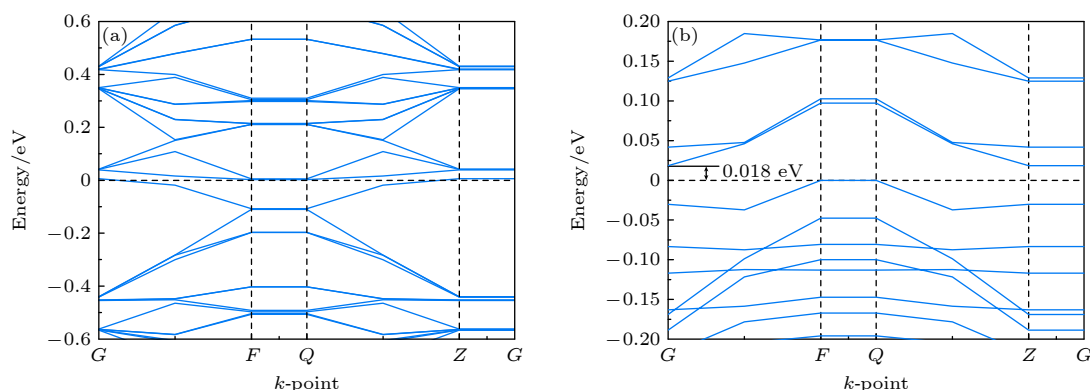


图 2 (a)  $\text{VS}_2$  的能带图; (b) Mo- $\text{VS}_2$  的能带图

Fig. 2. (a) Energy band diagram of  $\text{VS}_2$ ; (b) energy band diagram of Mo- $\text{VS}_2$ .

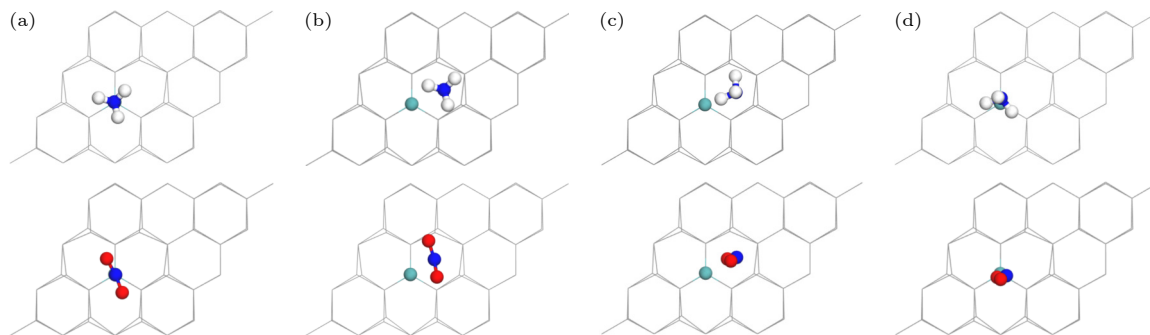


图 3 (a)  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  分子位于 Mo 原子上方与表面平行; (b)  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  分子位于六元环中心位上方与表面平行; (c)  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  分子位于六元环中心位上方与表面垂直; (d)  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  分子位于 Mo 原子上方与表面垂直

Fig. 3. (a)  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  molecules are located above the Mo atom and parallel to the surface; (b)  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  molecules are located above the center of the six-membered ring and parallel to the surface; (c)  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  molecules are located above the center of the six-membered ring and perpendicular to the surface; (d)  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}_2$  molecules are located above the Mo atom and perpendicular to the surface.

表 1 4 种分子吸附在不同位置时与最低稳定结构之间的能量差  $\Delta E$

Table 1. Energy difference between the four molecules adsorbed at different positions and the lowest stable structure ( $\Delta E$ ).

| Structure     | Site | $\Delta E/\text{eV}$ | Structure | Site | $\Delta E/\text{eV}$ | Structure | Site | $\Delta E/\text{eV}$ |
|---------------|------|----------------------|-----------|------|----------------------|-----------|------|----------------------|
| $\text{NH}_3$ | a    | 0.000                | HD        | 1    | 0.858                | Sarin     | 1    | 1.021                |
|               | b    | 0.348                |           | 2    | 0.859                |           | 2    | 1.285                |
|               | c    | 0.369                |           | 3    | 0.000                |           | 3    | 0.974                |
|               | d    | 0.012                |           | 4    | 0.892                |           | 4    | 0.000                |
| $\text{NO}_2$ | a    | 0.000                |           | a    | 0.902                |           | a    | 3.163                |
|               | b    | 0.455                |           | b    | 0.557                |           | b    | 1.217                |
|               | c    | 0.354                |           | c    | 1.552                |           | c    | 0.128                |
|               | d    | 0.011                |           | d    | 1.461                |           | d    | 3.843                |

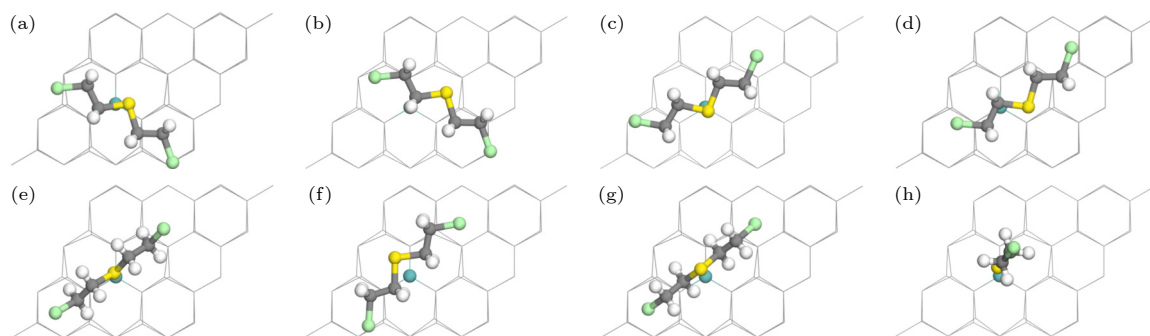


图 4 (a), (c) S 原子位于 Mo 原子的上方; (b), (d) C 原子位于 Mo 原子的上方; (a), (b) HD 分子沿表面短轴; (c), (d) HD 分子沿表面长轴; (e) 对结构 (c) 沿长轴旋转  $90^\circ$ ; (f) 对结构 (c) 沿长轴旋转  $180^\circ$ ; (g) 对结构 (c) 长轴旋转  $270^\circ$ ; (h) HD 分子长轴垂直于表面

所示. 依据表 1 得到结论: 未经旋转的结构, 即与 P, C 成键的 O 原子位于 Mo 原子上方时的结构 (图 5(d)) 能量最低.

图 6 给出了气体分子在基底上的最短吸附距离. 由图 6(a)—(d) 可知,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , sarin 和 HD 这

4 种气体在  $\text{VS}_2$  表面的吸附距离均大于  $2.8 \text{ \AA}$ , 而在 Mo- $\text{VS}_2$  表面 4 种气体的吸附距离均明显减小. 这也说明了在二维  $\text{VS}_2$  结构中引入 Mo 原子可以有效增强  $\text{VS}_2$  对有毒气体  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , sarin 和 HD 的吸附.



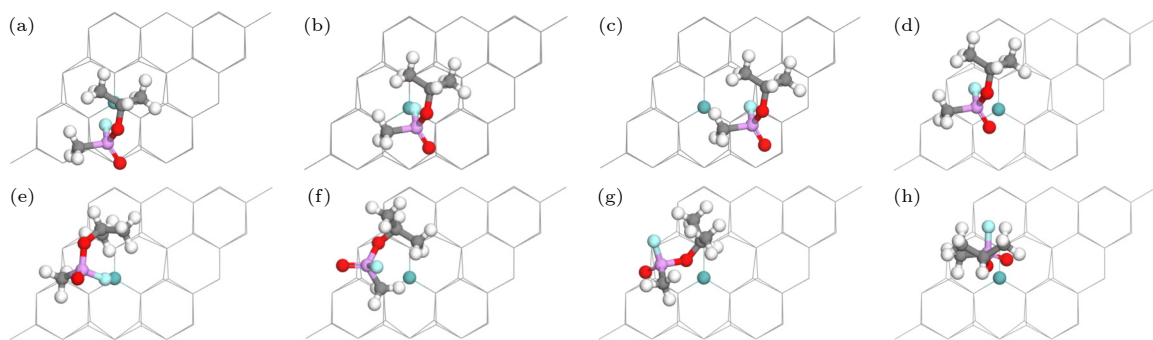


图 5 (a) C 原子在 Mo 原子的上方; (b) F 原子在 Mo 原子的上方; (c) H 原子在 Mo 原子的上方; (d) 与 P, C 成键的 O 原子在 Mo 原子的上方; (e) 对结构 4 旋转 90°; (f) 对结构 4 旋转 180°; (g) 对结构 4 旋转 270°; (h) sarin 分子“长边”垂直于表面

Fig. 5. (a) C atom is above the Mo atom; (b) F atom is above Mo atom; (c) H atom is above Mo atom; (d) O atom bonded with P and C is above the Mo atom; (e) rotate structure 4 by 90°; (f) rotate structure 4 by 180°; (g) rotate structure 4 by 270°; (h) the “long side” of the sarin molecule is perpendicular to the surface.

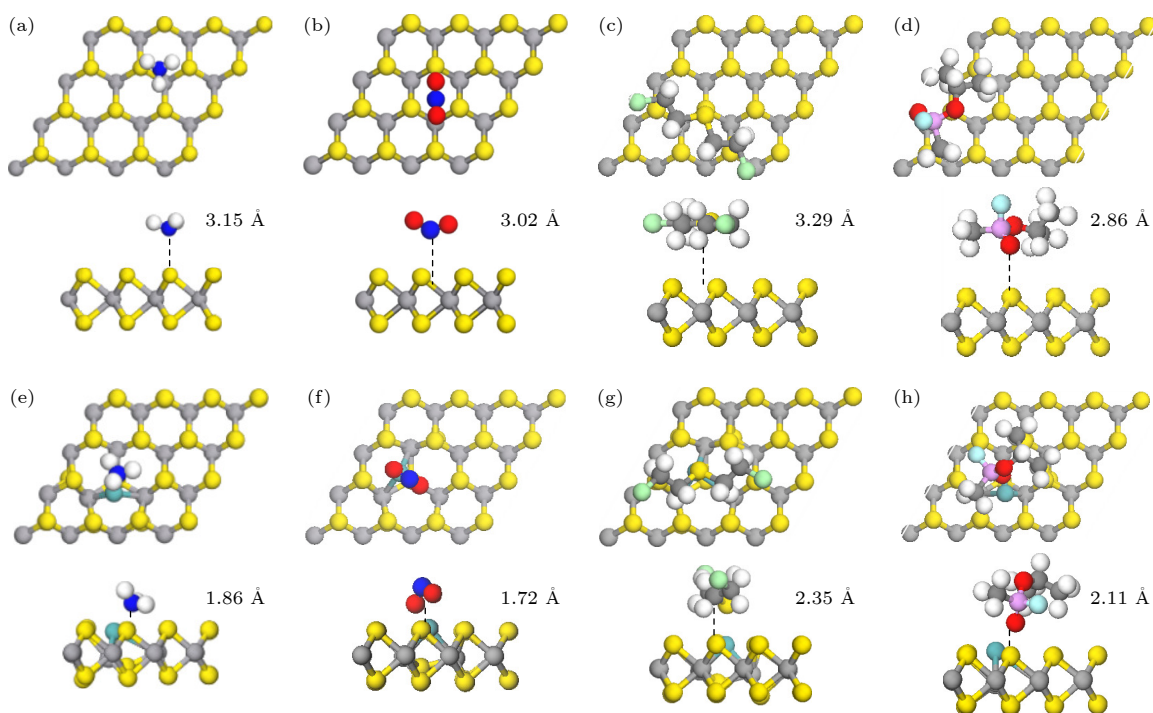


图 6 4 种气体在 Mo 掺杂前后的表面吸附构型 (a)  $\text{NH}_3@VS_2$ ; (b)  $\text{NO}_2@VS_2$ ; (c)  $\text{HD@VS}_2$ ; (d)  $\text{sarin@VS}_2$ ; (e)  $\text{NH}_3@Mo-VS_2$ ; (f)  $\text{NO}_2@Mo-VS_2$ ; (g)  $\text{HD@Mo-VS}_2$ ; (h)  $\text{sarin@Mo-VS}_2$ .

Fig. 6. Adsorption configurations of four kinds of gas before and after Mo doping: (a)  $\text{NH}_3@VS_2$ ; (b)  $\text{NO}_2@VS_2$ ; (c)  $\text{HD@VS}_2$ ; (d)  $\text{sarin@VS}_2$ ; (e)  $\text{NH}_3@Mo-VS_2$ ; (f)  $\text{NO}_2@Mo-VS_2$ ; (g)  $\text{HD@Mo-VS}_2$ ; (h)  $\text{sarin@Mo-VS}_2$ .

为了明确单个 Mo 原子掺杂对  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , sarin 和 HD 在二维  $\text{VS}_2$  结构上吸附性能的影响, 基于 (2) 式分别计算了它们在  $\text{Mo-VS}_2$  和  $\text{VS}_2$  表面上的吸附能 (adsorption energy,  $E_{\text{ad}}$ ) [26]:

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

其中,  $E_{\text{gas+sub}}$  为  $\text{Mo-VS}_2$  结构吸附 4 种有毒气体之后的总能量,  $E_{\text{sub}}$  为单层  $\text{VS}_2$  结构的总能量,  $E_{\text{gas}}$  为单个气体分子的总能量. 吸附能的大小可以反映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. 若吸附能为正值, 则说明气体在基底材料表面的吸附为自发进行的放热反应 [15].

表 2 列出了 4 种气体在  $\text{VS}_2$  和  $\text{Mo-VS}_2$  表面上的吸附能. 可以得到: 1) 4 种气体分子在  $\text{Mo-VS}_2$  表面的吸附能大于在  $\text{VS}_2$  表面的吸附能, 说明  $\text{Mo-VS}_2$  表面对气体的吸附性能明显提升; 2)  $\text{Mo-VS}_2$  结构对 4 种气体的吸附能均在 1—4 eV 内, 属于可逆化学吸附 [16], 说明吸附过程放热, 形成较稳定的结构, 进一步说明  $\text{Mo-VS}_2$  表面对 4 种气体具有良好的气敏响应和恢复特性.

表 2 4 种有毒气体在单层 VS<sub>2</sub> 结构和 Mo 原子掺杂结构表面的  $E_{ad}$ , 吸附分子的 Mulliken 电荷 ( $Q_{molecule}$ ) 和 Mo 原子的 Mulliken 电荷 ( $Q_{Mo}$ ) 和恢复时间 ( $\tau$ )

Table 2. Four toxic gases in monolayer VS<sub>2</sub> structure and Mo atom doped structure surface  $E_{ad}$ , adsorbed molecule Mulliken charge ( $Q_{molecule}$ ) and Mo atom Mulliken charge ( $Q_{Mo}$ ) and recovery time ( $\tau$ ).

| structure                           | $E_{ad}/\text{eV}$ | $Q_{molecule}/e$ | $\tau/\text{s}$        | $Q_{Mo}/e$ |
|-------------------------------------|--------------------|------------------|------------------------|------------|
| NH <sub>3</sub> @Mo-VS <sub>2</sub> | 2.59               | 0.207            | $7.01 \times 10^{30}$  | 0.16       |
| NH <sub>3</sub> @VS <sub>2</sub>    | 0.18               | 0.035            | $1.19 \times 10^{-10}$ | —          |
| NO <sub>2</sub> @Mo-VS <sub>2</sub> | 2.86               | -0.342           | $3.03 \times 10^{35}$  | 0.139      |
| NO <sub>2</sub> @VS <sub>2</sub>    | -0.06              | -0.101           | $9.14 \times 10^{-15}$ | —          |
| HD@Mo-VS <sub>2</sub>               | 2.19               | 0.302            | $1.15 \times 10^{24}$  | -0.004     |
| HD@VS <sub>2</sub>                  | 0.65               | 0.084            | $8.36 \times 10^{-4}$  | —          |
| sarin@Mo-VS <sub>2</sub>            | 1.95               | 0.205            | $1.06 \times 10^{20}$  | 0.292      |
| sarin@VS <sub>2</sub>               | 0.50               | -0.015           | $3.73 \times 10^{-5}$  | —          |

### 3.3 电子性质与作用机理

然而, VS<sub>2</sub> 纳米片传感器还应具有可重复使用的特性, 这可以通过恢复时间 ( $\tau$ ) 来评估. 基于过渡态理论,  $\tau$  可表示为 [27,28]

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp \left( \frac{-E_{ad}}{K_B T} \right), \quad (3)$$

其中, 尝试频率  $\nu_0$  为  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [29],  $E_{ad}$  为吸附能,  $K_B$  为玻尔兹曼常数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) [30],  $T$  为温度, 这里取室温 298 K. 通过数据不难发现, Mo-VS<sub>2</sub> 表面的恢复时间相比 VS<sub>2</sub> 表面均较大, 并且相差至少 20 个数量级, 恢复时间均大于  $10^{20} \text{ s}$ , 这也与其化学吸附特性相符合.

众所周知, 当气体分子吸附于材料表面时会发生电子转移, 而这种电子转移会影响材料的导电性, 而导电性是材料作为传感器的重要指标. 通过计算 Mo-VS<sub>2</sub> 的 Mulliken 电荷可知, 掺杂在 VS<sub>2</sub> 表面上的 Mo 原子的 Mulliken 电荷为  $0.167e$ , 因此会在 Mo 原子周围产生极化电场, 进一步有效吸附 4 种有毒气体分子. 由表 2 中 4 种气体分子和 Mo 原子的 Mulliken 电荷可知: 1) HD, NH<sub>3</sub>, sarin 气体在 Mo 掺杂的表面的 Mulliken 电荷均为正值, 即失去电子, 而 Mo-VS<sub>2</sub> 表面得到电子, 空穴浓度降低, 电阻值增大; 而 NO<sub>2</sub> 的 Mulliken 电荷为负值, 即其在吸附过程中得到电子, 使 VS<sub>2</sub> 表面电阻降低. 2) HD, NH<sub>3</sub> 和 sarin 气体在 VS<sub>2</sub> 表面吸附时的 Mulliken 电荷均小于  $0.1e$ , 而在 Mo-VS<sub>2</sub> 表

面吸附时 Mulliken 电荷数值明显增大, 说明 Mo 的掺杂确实能够促进二维结构与气体分子之间的相互作用, 从而提高 VS<sub>2</sub> 对 4 种有毒气体分子的气敏性能.

图 7 为 4 种吸附构型的差分电荷密度图, 红色表示失去电荷, 蓝色表示得到电荷. 如图所示, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 和 sarin 分子均具有明显的电荷丢失, 并在 Mo 原子表面富集, HD 具有同样的特征, 但是并不显著. 这一结果与 Mulliken 电荷的结果基本一致, 同时表明 Mo-VS<sub>2</sub> 对有毒气体的吸附能力相比 VS<sub>2</sub> 有了显著提升.

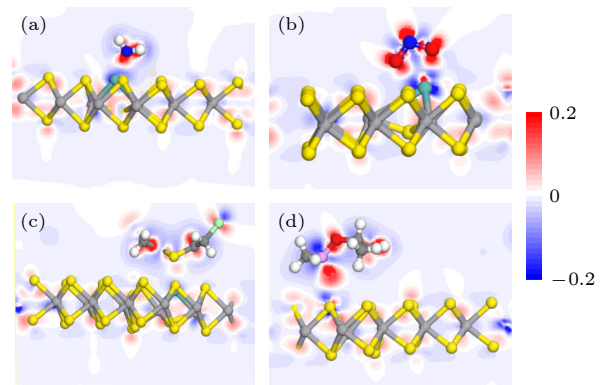


图 7 差分电荷密度图 (a) NH<sub>3</sub>@Mo-VS<sub>2</sub>; (b) NO<sub>2</sub>@Mo-VS<sub>2</sub>; (c) HD@Mo-VS<sub>2</sub>; (d) sarin@Mo-VS<sub>2</sub>

Fig. 7. Differential charge density map: (a) NH<sub>3</sub>@Mo-VS<sub>2</sub>; (b) NO<sub>2</sub>@Mo-VS<sub>2</sub>; (c) HD@Mo-VS<sub>2</sub>; (d) sarin@Mo-VS<sub>2</sub>.

图 8 给出了 4 种有毒气体分子在 Mo-VS<sub>2</sub> 结构表面吸附结构的能带图, 可知 NO<sub>2</sub> 吸附体系的带隙仅为 0.01 eV, 而另外 3 种有毒气体分子吸附结构的能隙大于未吸附结构, 说明气体吸附结构的导电性能降低, 与 Mulliken 电荷分析所得结论一致. 其中, NH<sub>3</sub> 吸附结构的能带带隙最大为 0.07 eV, 由此不难得出, Mo-VS<sub>2</sub> 对 NH<sub>3</sub> 的响应最为敏感.

图 9 为 4 种气体吸附前后 Mo-VS<sub>2</sub> 的总态密度 (TDOS) 图, 其中 NO<sub>2</sub>@Mo-VS<sub>2</sub> 的 TDOS 与 Mo-VS<sub>2</sub> 相比变化最大, 因此 Mo-VS<sub>2</sub> 对 NO<sub>2</sub> 气体相互作用最明显, 表现最敏感. 而其他气体的 DOS 与 Mo-VS<sub>2</sub> 相比变化并不很大, 因此对 NH<sub>3</sub>, sarin 与 HD 之间的相互作用稍弱, 与吸附能的计算结果相吻合.

作为传感器材料, 一个重要的特性即能够区分出不同的气体. 基于以上研究结果, 我们也给出区分这 4 种气体的一种思路. 1) 对于 NO<sub>2</sub> 气体,

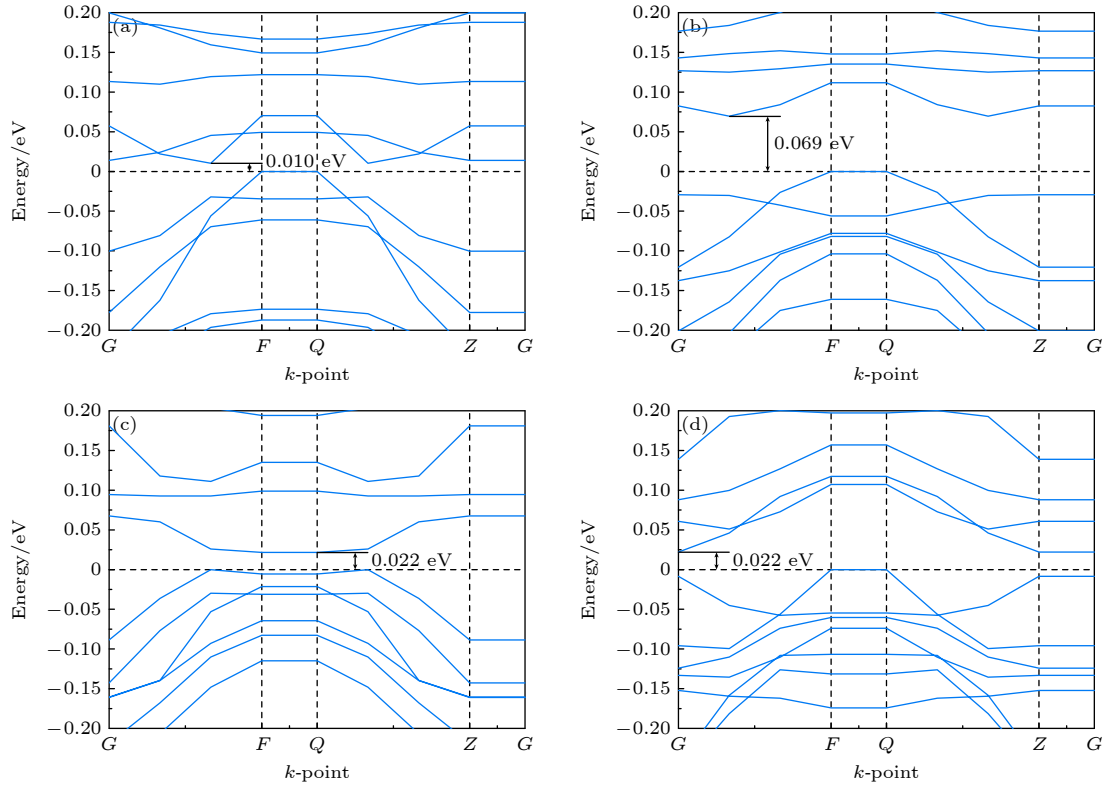

 图 8 各体系的能带图 (a)  $\text{NO}_2@Mo\text{-VS}_2$ ; (b)  $\text{NH}_3@Mo\text{-VS}_2$ ; (c)  $\text{HD@Mo-VS}_2$ ; (d)  $\text{sarin@Mo-VS}_2$ 

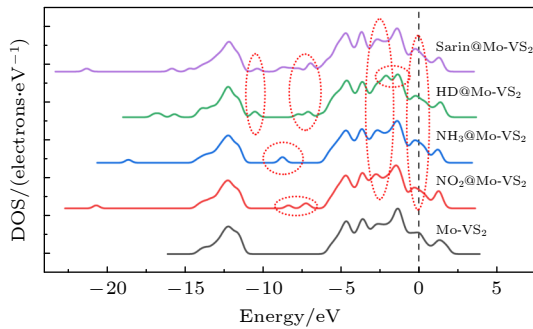
 Fig. 8. Energy band diagram of different system: (a)  $\text{NO}_2@Mo\text{-VS}_2$ ; (b)  $\text{NH}_3@Mo\text{-VS}_2$ ; (c)  $\text{HD@Mo-VS}_2$ ; (d)  $\text{sarin@Mo-VS}_2$ .

 图 9  $\text{Mo-VS}_2$  与  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{sarin}$  吸附构型的态密度图

 Fig. 9. DOS diagram of  $\text{Mo-VS}_2$  adsorption configuration with  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HD}$  and  $\text{sarin}$ .

由于其吸附时会使表面的电导率增加, 而其余 3 种气体使表面电导率降低, 根据此结论可以区分  $\text{NO}_2$ ; 2) 根据吸附后的能带图 (图 8) 可知,  $\text{NH}_3@Mo\text{-VS}_2$  结构的能隙最大为 0.069 eV, 因此在常温下表现为半导体特性, 而其余 3 种气体表现为金属特性, 因此可以区分  $\text{NH}_3$  气体; 3) 由于  $\text{HD}$  与  $\text{sarin}$  气体均具有较强的毒性, 因此可以不做区分。

## 4 结 论

本文使用密度泛函理论方法计算得知  $\text{Mo}$  原

子在单层  $\text{VS}_2$  结构中的掺杂能为 -7.48 eV, 表明  $\text{Mo}$  向  $\text{VS}_2$  的掺杂过程为放热过程. 吸附能、吸附距离、Mulliken 电荷、弛豫时间及能带图表明  $\text{Mo-VS}_2$  表面对  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{sarin}$  和  $\text{HD}$  的气敏性均有显著提高, 同时吸附分子结构的导电性能改变较为明显, 由 DOS 图显示对  $\text{NO}_2$  气体最为敏感. 本文通过吸附能、吸附距离、Mulliken 电荷, 差分电荷密度, 能带图与态密度分析等进一步揭示了影响机理, 并依据电导率、能带图等计算结果对这 4 种气体进行了区分. 因此,  $\text{Mo}$  原子替代掺杂的单层  $\text{VS}_2$  结构有望成为新型的气敏传感器材料。

## 参考文献

- [1] Guthrie F 1860 *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **113** 266
- [2] Niemann A 1860 *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **113** 288
- [3] Meyer V 1886 *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **19** 3259
- [4] Sadeghi M 2015 *Basic and Clinical Toxicology of Mustard Compounds* (New York: Springer International Publishing) pp1-27
- [5] Qin Y, Zhang Z 2020 *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* **116** 113737
- [6] Jia X, Zhang H, Zhang Z, An L 2019 *Superlattice Microst.* **134** 106235
- [7] Lundberg J O, Weitzberg E, Gladwin M T 2008 *Nat. Rev.*

- Drug Discov.* **7** 156
- [8] Basharnavaz H, Habibi-Yangjeh A, Kamali S H 2019 *Mater. Chem. Phys.* **231** 264
- [9] Liu W W, Yu J H, Pan Y 2005 *Chem. Sensors* **4** 52 (in Chinese) [刘卫卫, 余建华, 潘勇 2005 化学传感器 **4** 52]
- [10] Hill C L 1995 *Coord. Chem. Rev.* **143** 407
- [11] Müller A, Peters F, Pope M T 1998 *Chem. Rev.* **98** 239
- [12] Long D L, Burkholder E, Cronin L 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 105
- [13] Xu W S 2021 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [徐望胜 2021 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [14] Ali M, Tit N 2019 *Surf. Sci.* **684** 28
- [15] Zhao Z, Yong Y, Hu S, Li C, Kuang Y 2019 *AIP Adv.* **9** 125308
- [16] Liang T, Wang Y Y, Liu G H, Fu W Y, Wang H Z, Chen J F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 080701 (in Chinese) [梁婷, 王阳阳, 刘国宏, 符汪洋, 王怀璋, 陈静飞 2021 物理学报 **70** 080701]
- [17] Fabian A 2018 arXiv. 1803.07999 [cond-mat. mtrl-sci]
- [18] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756e64
- [19] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244e9
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865e8
- [21] Krasnov P O, Ding F, Singh A K, Yakobson B I 2007 *Phys. Chem. C* **111** 17977e80
- [22] Delley B J 1990 *Chem. Phys.* **92** 508e17
- [23] Liu Z C, Gui Y G, Xu L N, Chen X P 2022 *Surf. Interfaces* **30** 101883
- [24] Shi Z Y, Zhang J Q, Zeng W, Zhou Q 2023 *Langmuir* **39** 4125
- [25] Eric B I, Chris A M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035120
- [26] Zhang B O, Wang Z, Huang H, Zhang L, Gu M, Cheng Y, Wu K, Zhou J, Zhang J 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 8586
- [27] Xiong H H, Zhang H H, Gan L 2020 *J. Phys. E* **126** 114463
- [28] Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, Liu C H, Zeng J, Zhang H L, Peng Y 2009 *Nanotechnology* **20** 185504
- [29] Peng S, Cho K, Qi P, Dai H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 271
- [30] Chen L, Xiong Z, Cui Y, Luo H, Gao Y 2021 *Appl. Surf. Sci.* **542** 148767



# Theoretical research of toxic gases adsorbed by Mo-doped two-dimensional VS<sub>2</sub> structure\*

Wang Xue-Bing<sup>1)</sup>   Tang Chun-Mei<sup>1)2)3)†</sup>   Xie Zi-Han<sup>1)</sup>  
 Yu Rui<sup>1)</sup>   Yan Jie<sup>1)</sup>   Jiang Cheng-Le<sup>1)</sup>

1) (*College of Mechanics and Engineering Sciences, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

2) (*Key Laboratory of Coastal Disaster and Protection, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

3) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 30 July 2023; revised manuscript received 27 August 2023 )

## Abstract

As is well known, the leakage of four toxic gases, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, mustard gas and sarin greatly threaten the environment and human health. Among of them, mustard gas and sarin are two serious chemical and biological weapons agents, and exposure to a small amount can cause skin burns and immediate death. NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> are two common toxic pollutants produced by automobile exhaust, coal combustion and petrochemical industry. The presence of trace amounts of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> gas in human tissues can cause serious respiratory diseases and damage human brain and other systems. Thus, it is very important to realize the rapid detection of NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, mustard gas and sarin in academia and industry. In this study, we use density functional theory to investigate the ability of a transition metal Mo doped two-dimensional VS<sub>2</sub> structure to detect the four representative toxic gases. The results reveal that Mo atom doping has a significant effect on the stability and gas-sensitivity of the VS<sub>2</sub> structure. The Mo atom can be successfully doped on the S-vacancy in the two-dimensional VS<sub>2</sub> structure. Compared with the undoped structure VS<sub>2</sub>, the doped structure Mo-VS<sub>2</sub> has strong interaction with NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, sarin, and mustard gas, realizing effective adsorption of them. The presence of Mo atom in the VS<sub>2</sub> lattice changes the electronic structure of VS<sub>2</sub>, also modifies its band gap and density of states. The interaction between the Mo-VS<sub>2</sub> structure and the target analytes depends strongly on the nature of the gas molecule. The binding energy values for NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, mustard gas, and sarin on the Mo-VS<sub>2</sub> are significantly higher than those on the pristine VS<sub>2</sub>, indicating stronger interaction between the Mo-VS<sub>2</sub> structure and these gases. Our calculations show that the Mo atom in VS<sub>2</sub> changes its electrical resistance after being exposed to the gases, which can be used to distinguish different gases. Moreover, differences in charge redistribution within the Mo-VS<sub>2</sub> structure upon being exposed to different gases can be used to explain their differential gas-sensitivity. Our results can provide sufficient theoretical basis for experimental researchers to design and optimize the performances of sensors in practical applications.

**Keywords:** VS<sub>2</sub>, density functional theory, adulteration, gas-sensitive mechanism

**PACS:** 31.15.E-, 31.15.ae, 07.07.Df

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231236

\* Project supported by the National Key Laboratory of Microstructure, Nanjing University, China (Grant No. M35036) and the Key Laboratory of Coastal Disaster and Protection, Hohai University, Ministry of Education of China (Grant No. 202214).

† Corresponding author. E-mail: [tcnmj@163.com](mailto:tcnmj@163.com)

## Mo掺杂二维 $\text{VS}_2$ 吸附有毒气体的理论研究

王雪冰 唐春梅 谢梓涵 俞瑞 严杰 蒋承乐

## Theoretical research of toxic gases adsorbed by Mo-doped two-dimensional $\text{VS}_2$ structure

Wang Xue-Bing Tang Chun-Mei Xie Zi-Han Yu Rui Yan Jie Jiang Cheng-Le

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 013101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231236

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231236>

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

#### V掺杂二维 $\text{MoS}_2$ 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  $\text{MoS}_2$

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

#### 基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

#### 稳态Cu-Zr二十面体团簇电子结构的密度泛函研究

Electronic structures of stable Cu-centered Cu-Zr icosahedral clusters studied by density functional theory

物理学报. 2018, 67(13): 132101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180296>

#### 基于密度泛函理论的外电场下 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 的结构及其激发特性

Structure and excitation characteristics of  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2020, 69(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191455>

#### 超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

#### 胆红素分子激发态性质的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the excited-state properties of Bilirubin molecule

物理学报. 2020, 69(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200518>