

二维材料 WTe_2 用于气体传感器的性能研究*

艾雯¹⁾ 胡小会^{1)2)†} 潘林¹⁾²⁾ 陈长春¹⁾²⁾ 王一峰¹⁾²⁾ 沈晓冬¹⁾²⁾

1) (南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211816)

2) (南京工业大学, 江苏省先进无机功能复合材料协同创新中心, 南京 211816)

(2019年4月29日收到; 2019年7月17日收到修改稿)

二维过渡金属硫族化合物由于具有大的比表面积、高的载流子迁移率以及快速响应等特性, 在高性能气体传感器应用方面具有显著优势. 本文通过密度泛函理论计算, 研究了 CO , CO_2 , NH_3 , NO , NO_2 气体分子在单层 WTe_2 表面的吸附构型、吸附能、电荷转移、电学及磁学特性. 结果表明, N 基气体分子的吸附能小于 C 基气体分子的吸附能, 说明 WTe_2 对 N 基气体分子的吸附更敏感. 电荷分析结果表明, NH_3 气体分子吸附在 WTe_2 表面时表现为给电子体, 而其他四种气体分子都表现为得电子体. 能带结构方面, 与 CO , CO_2 , NH_3 气体分子相比, 磁性气体分子 NO 和 NO_2 的吸附在费米能级附近引入了杂质能带, 杂质能带主要来源于 O 原子和 N 原子的 p 轨道. 此外, NO 和 NO_2 气体分子分别诱导了 $0.99 \mu_B$ 和 $0.80 \mu_B$ 的磁矩. 本文的研究结果为实验上制备基于 WTe_2 的超灵敏气体传感器提供理论指导.

关键词: 过渡金属硫族化合物, 密度泛函理论, 气体传感器

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190642

1 引言

检测污染环境的气体分子, 对环境污染监测、农业和公共卫生具有重要意义^[1], 这促使科学家们开发具有高灵敏度、快速响应、高选择性、高可靠性、快速回收等优点的新型纳米材料. 二维层状纳米材料由于大的比表面积^[2-8]、高的载流子迁移率^[9-12]和低功耗, 是构建纳米尺度传感器的理想材料^[13]. 自石墨烯发现以来^[14], 基于石墨烯的气体传感器得到了广泛的研究^[15,16], 但石墨烯固有的零带隙特性限制了气体传感器的响应灵敏度. 过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 由于具有适中的带隙和较高的载流子迁移率, 是制备超灵敏气体传感器的理想半导体材

料^[17-19]. 例如, MoS_2 具有高比表面积、优异的选择性、快速响应等突出优点^[20-24], 是一种灵敏度和选择性更高的气敏材料. 实验研究表明, 单层和多层 MoS_2 纳米片对环境气体分子非常敏感, 特别是对 NO , NO_2 和 NH_3 气体分子^[25-27].

WTe_2 有着与 MoS_2 相似的电学特性, 具有相当高的载流子迁移率, 能够提供较好的响应速度, 具有良好的传感性能, 这促使我们进一步探索 WTe_2 材料在超灵敏气体传感器方面的应用. 最近研究报道通过溶液相的快速化学转化方法成功制备出单层或多层 WTe_2 薄膜^[28], 该合成技术可以精确控制薄膜原子层数, 这使得大规模合成单层 WTe_2 成为可能. 迄今为止, 关于 WTe_2 的气体传感器的研究还未有报道. 因此, 本文通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算, 研究

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604047, 51672127)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20160694) 和江苏高校优势学科建设工程 (PAPD) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaohui.hu@njtech.edu.cn

了 CO, CO₂, NH₃, NO, NO₂ 气体分子在单层 WTe₂ 上的吸附性能. 首先考虑了气体分子吸附在 WTe₂ 表面可能的吸附位点, 通过比较吸附能确定其最佳的吸附构型. 然后进行了差分电荷密度计算, 从电荷转移的角度解释了气体分子吸附在 WTe₂ 表面的吸附机理. 最后研究了气体吸附对单层 WTe₂ 电学性能和磁学性能的影响. 研究表明, WTe₂ 在超灵敏气体传感器方面具有广阔的应用前景.

2 计算方法

本文使用基于 DFT 的计算软件包 VASP(vienna ab initio simulation package)^[29,30] 进行计算. 利用投影缀加波 (projector augmented-wave potentials, PAW) 方法描述电子与离子的相互作用^[31,32]. 采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 的广义梯度近似函数 (generalized gradient approximation, GGA) 来描述电子交换关联能^[33]. 选取 Grimme^[34] 和 Bučko 等^[35] 提出的 DFT-D2 方法来修正气体分子与 WTe₂ 单分子层之间的范德瓦尔斯相互作用力. 真空层取 15 Å, 来避免周期性边界结构中层与层之间的相互作用. 为了避免相邻气体分子之间的相

互作用, 计算模型选取 4 × 4 的单层 WTe₂ 超胞, 确保相邻气体分子之间的距离大于 12 Å^[20,36]. 平面波的截断能设定为 500 eV, 选取 9 × 9 × 1 的 *k* 点网格矢进行几何优化和自洽计算. 当作用在所有原子上的力小于 0.01 eV/Å 时, 认为迭代收敛, 计算成功. 采用 Bader 分析计算单层 WTe₂ 与吸附气体分子之间的电荷转移^[37]. 其中, 对磁性分子 NO 和 NO₂ 的吸附计算均考虑了自旋极化.

3 结果与讨论

首先, 为了确保计算结果的正确性, 计算单层 WTe₂ 的晶格常数, 结构优化后的单层 WTe₂ 晶格常数为 3.55 Å, 这与以前的研究结果一致^[38–41]. 对于每个吸附的气体分子, 考虑了四个不同的吸附位点来获得最稳定的吸附模型 (如图 1(a) 所示): 1) H 位点: 六边形中心的上方; 2) Tw 位点: W 原子的上方; 3) Tt 位点: Te 原子的上方; 4) B 位点: W 和 Te 原子键之间的上方. CO, CO₂, NH₃, NO 和 NO₂ 气体分子吸附在 WTe₂ 表面的最稳定构型如图 1 所示. 从图中可以看出, 对于 CO, CO₂, NH₃ 和 NO₂ 分子, 最稳定的吸附位置均位于 H 位点. 对于 CO 气体分子在 WTe₂ 表面的吸附, CO 的分子

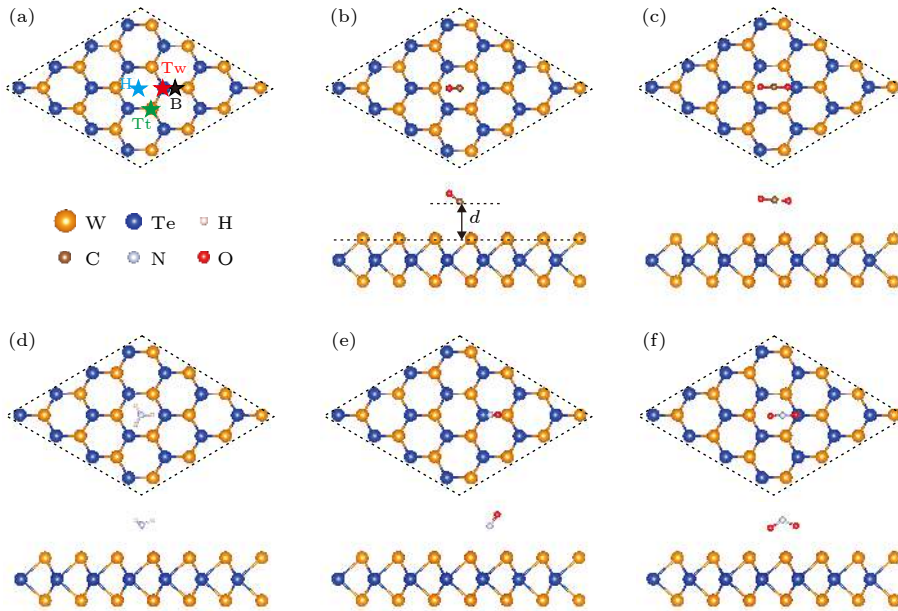


图 1 (a) 四个不同的吸附位点示意图; (b) CO, (c) CO₂, (d) NH₃, (e) NO 和 (f) NO₂ 吸附在单层 WTe₂ 表面最稳定构型的俯视图和侧视图; 吸附距离 *d* 的定义如 (b) 所示

Fig. 1. (a) Schematic diagram of four different adsorption sites; the top view and side view of the most favorable configurations of monolayer WTe₂ with (b) CO, (c) CO₂, (d) NH₃, (e) NO, and (f) NO₂ adsorption; the definition of adsorption distance *d* is shown in (b).

键倾斜于 WTe_2 表面, 其中 C 原子靠近 WTe_2 表面并且位于六元环的中心位置, 吸附距离为 3.13 Å. 当 CO_2 吸附在 WTe_2 表面时, C 原子位于六元环的中心位置, 两个碳氧键几乎平行于 WTe_2 表面, 其中一个 O 原子靠近 WTe_2 表面, 吸附距离为 3.22 Å. 由于这两种碳基气体分子具有惰性化学活性, 并且吸附距离大于 3 Å, 因此, 碳基气体分子与 WTe_2 表面的作用力属于弱范德华相互作用力. 对于 NH_3 气体分子在 WTe_2 表面的吸附, N 原子靠近 WTe_2 表面并且位于六元环的中心, 三个 H 原子分别指向六元环中相邻近的 W 原子, 吸附距离为 2.79 Å. 同时, NO_2 吸附在 WTe_2 表面后, 两个 O 原子相比于 N 原子更靠近 WTe_2 表面, 其中一个 O 原子位于 Te 原子的正上方, 而 N 原子位于六元环的中心位置, 吸附距离为 2.76 Å. 然而, NO 气体分子在 WTe_2 表面的吸附位于 W 和 Te 原子键之间的上方 (B 位点), NO 的分子键倾斜于 WTe_2 表面, 其中 N 原子靠近 WTe_2 表面, 吸附距离为 2.66 Å. 计算结果表明, N 基气体分子的吸附距离明显小于 CO 和 CO_2 气体分子的吸附距离, 所有气体分子在 WTe_2 表面的吸附均表现为物理吸附.

我们进行了吸附能的计算, 来预测不同气体分子在 WTe_2 表面的吸附强度. 吸附能定义为

$$E_a = E_{\text{total}} - (E_{\text{WTe}_2} + E_{\text{gas}}), \quad (1)$$

其中 E_{total} 是分子吸附在 WTe_2 表面体系的总能量, E_{WTe_2} 为单层 WTe_2 的能量, E_{gas} 为气体分子的能量. 根据这一定义, E_a 为负值时表明吸附过程为放热反应, 其中 E_a 的绝对数值越大表明吸附强度越强. 计算结果如图 2 所示, CO 气体分子吸附在 WTe_2 表面的吸附强度最低, 其吸附能的大小为 -0.117 eV, 而 NO_2 气体分子吸附在 WTe_2 表面的吸附强度最高 (-0.366 eV). CO_2 , NO 和 NH_3 气体分子吸附在 WTe_2 表面的吸附能大小分别为 -0.175, -0.238, -0.225 eV. 结果表明, N 基气体分子在 WTe_2 表面的吸附能明显小于 CO 和 CO_2 在 WTe_2 表面的吸附能, 这与图 2 中的吸附距离有着很好的关联性, 一般来说, 气体分子在 WTe_2 表面的吸附距离越小, 其对应的吸附能也越小. 这说明 WTe_2 对 N 基气体分子的吸附更为敏感, 与基于二硫化钨和石墨烯的气敏传感器的研究结果相似 [36,42]. 同时, 与以往石墨烯的研究结果相比 (CO, NH_3 , NO 和 NO_2 气体分子在石墨烯表面的吸附能

分别为 0.014, 0.031, 0.029, 0.067 eV)^[42], WTe_2 表面气体分子的吸附能绝对值远大于石墨烯表面气体分子的吸附能, 这表明 WTe_2 的气体吸附性能明显优于石墨烯.

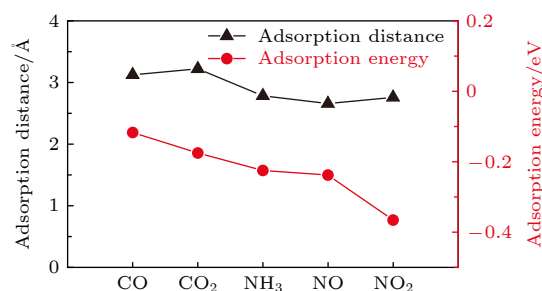


图 2 CO, CO_2 , NH_3 , NO, NO_2 气体分子与单层 WTe_2 之间的吸附距离和吸附能

Fig. 2. Adsorption distance and adsorption energy for CO, CO_2 , NH_3 , NO, and NO_2 on WTe_2 monolayer.

为了深入了解电荷密度的重新分布, 以及吸附气体分子与 WTe_2 之间的相互作用, 计算了差分电荷密度 (如图 3 所示), 差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{gas}/\text{WTe}_2} - \rho_{\text{gas}} - \rho_{\text{WTe}_2}, \quad (2)$$

其中 $\rho_{\text{gas}/\text{WTe}_2}$, ρ_{gas} 和 ρ_{WTe_2} 分别代表气体分子吸附在 WTe_2 表面体系、孤立的气体分子和本征单层 WTe_2 的电荷密度. 同时采用 Bader 分析方法计算了 CO, CO_2 , NH_3 , NO, NO_2 气体分子与 WTe_2 之间的电荷转移量, 进一步评估 WTe_2 表面吸附气体分子后的电荷转移. 计算结果表明 (如图 3(a) 和图 3(b) 所示), 当 CO 和 CO_2 吸附在 WTe_2 表面时, 从 WTe_2 转移到 CO 和 CO_2 气体分子上的电荷量较小 (分别为 0.027 e 和 0.036 e), 这说明 WTe_2 与 C 基气体分子之间的相互作用较弱. 然而, 对于 N 基气体分子在 WTe_2 表面的吸附, 可以观察到 NH_3 , NO 和 NO_2 气体分子和 WTe_2 之间的电荷转移量明显增加 (分别为 0.013 e, 0.107 e 和 0.376 e, 如图 3(c)—图 3(e) 所示), 这表明 N 基气体分子与 WTe_2 之间的相互作用较强, 其中 NO_2 气体分子吸附在 WTe_2 表面后的电荷转移量最高. 图 3 所示的电荷转移量与图 2 所示的吸附能 (吸附强度) 显示出明显的关联性, 即电荷转移量越大, 相应的吸附体系的吸附强度越强 (吸附能越小), 这与 MoS_2 气体传感器的研究结果相似 [36]. 因此, 从电荷转移的角度, 可以进一步理解气体分子吸附在单层 WTe_2 表面的作用机理.

此外, 从图 3 中可以进一步看出, 对于大多数

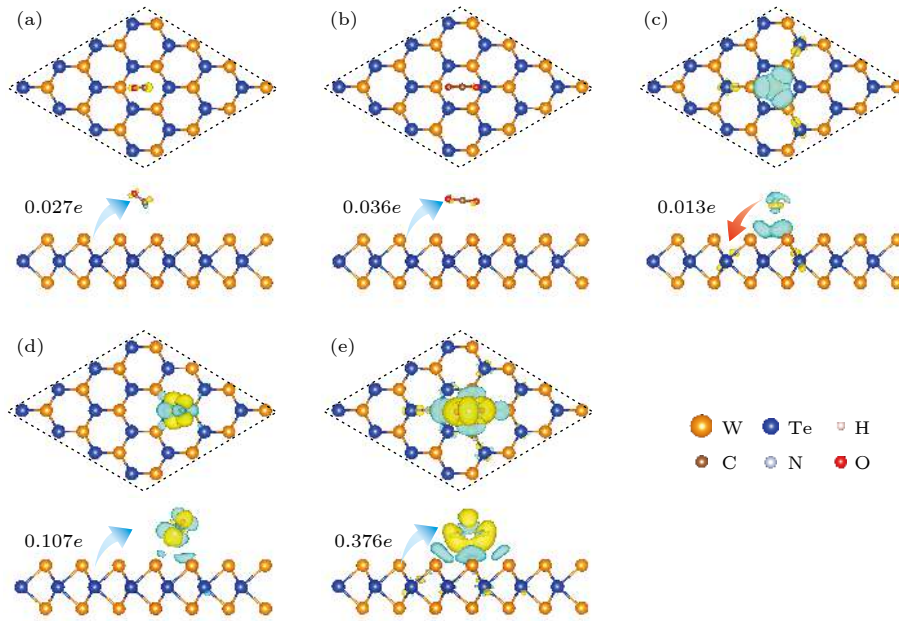


图 3 (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃, (d) NO 和 (e) NO₂ 气体分子与单层 WTe₂ 之间的差分电荷密度. 等值面取 $6.0 \times 10^{-4} e/\text{\AA}^3$, 电子积累 (损耗) 分别用黄色 (蓝色) 表示, 同时标注了电荷转移的方向 (用箭头表示) 和电荷转移量

Fig. 3. The charge difference between WTe₂ monolayer and gas molecules for (a) CO, (b) CO₂, (c) NH₃, (d) NO and (e) NO₂. The isosurface is taken as $6.0 \times 10^{-4} e/\text{\AA}^3$. The electron accumulation (depletion) is indicated by yellow (blue) color. The direction (indicated by an arrow) and value of the charge transfer are shown.

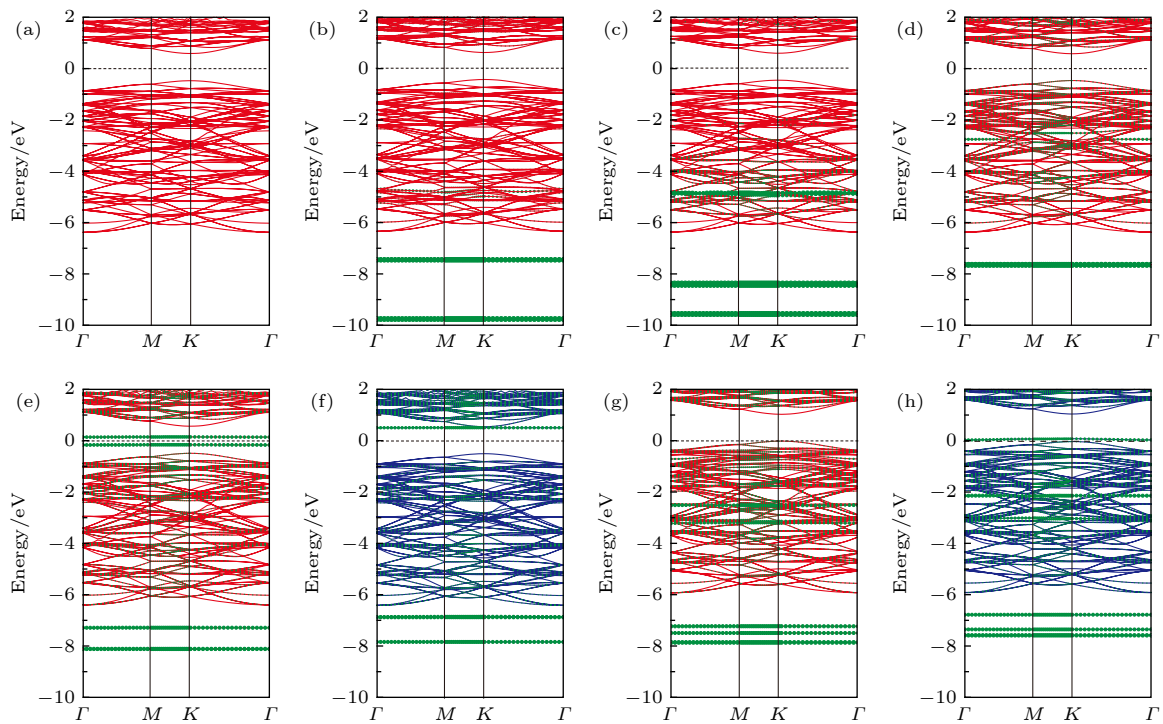


图 4 (a) 本征 WTe₂ 的能带结构图; (b) CO, (c) CO₂ 和 (d) NH₃ 吸附在单层 WTe₂ 表面的能带结构图; (e), (f) NO 和 (g), (h) NO₂ 吸附在单层 WTe₂ 表面的能带结构图. 其中蓝线和红线分别表示自旋向上和自旋向下的能带结构, 橄榄色的点线表示吸附气体分子的投影能带结构

Fig. 4. (a) The band structure of pristine WTe₂; band structure of (b) CO, (c) CO₂ and (d) NH₃ adsorbed on WTe₂ monolayer; band structure of (e), (f) NO and (g), (h) NO₂ adsorbed on WTe₂ monolayer, the blue and red lines represent the band structure of spin-up and spin-down, respectively. The olive dots represent the projected band structure of the adsorbed gas molecules.

气体分子 (CO, CO₂, NO, NO₂) 在 WTe₂ 表面的吸附, 电荷均从 WTe₂ 表面转移到气体分子上, 表

现为得电子体, 而 NH₃ 气体分子吸附后, 电荷从 NH₃ 气体分子转移到 WTe₂ 表面, 表现为给电子

体. 这种现象类似于气体分子吸附在石墨烯和 MoS_2 表面的情况 [36,42]. 对于 n 型 WTe_2 来说, 导带中已经存在一些电子. 当 CO , CO_2 , NO , NO_2 气体分子吸附在 WTe_2 表面, 电子从 WTe_2 转移到气体分子上, 会导致 WTe_2 的电阻增大, 因而电流减小. 综上, 气体分子吸附在 WTe_2 表面后的电荷转移引起 WTe_2 体系电阻的变化, 同时电荷转移量反映出 WTe_2 对不同气体分子的吸附性能, 这进一步解释了 WTe_2 吸附 N 基气体分子具有较低的吸附能.

接下来研究气体吸附对单层 WTe_2 电学性能的影响. 首先计算本征单层 WTe_2 的能带结构, 其带隙为 1.05 eV, 这与以往的研究结果一致 [38–41]. 能带结构的计算结果如图 4 所示. 当 CO 和 CO_2 气体分子吸附在 WTe_2 表面时, WTe_2 的价带和导

带没有明显的变化 (如图 4(a)—图 4 (c) 所示), 表明 CO 和 CO_2 气体分子与 WTe_2 之间的相互作用较弱, 这与它们高的吸附能 (低的吸附强度) 相对应. 并且由图 5(a) 和图 5(b) 的分态密度可知, 能带结构图中的杂质能带主要由 O 原子和 C 原子的 p 轨道组成. 而当 NH_3 气体分子吸附在 WTe_2 表面后, 从图 4(d) 可知, 在费米能级下方的 -3 和 -8 eV 处形成了杂质能带, 结合分态密度图 (图 5(c)) 可知, 这些杂质能带主要由 N 原子的 p 轨道所贡献. 虽然 CO , CO_2 和 NH_3 这三种气体分子吸附在 WTe_2 表面后, 在能带结构中引入了杂质能带, 但未改变费米能级附近的能带结构, 带隙仍为 1.05 eV, 这表明 CO , CO_2 和 NH_3 气体分子在 WTe_2 表面的吸附没有影响 WTe_2 的电子结构.

另一方面, 当磁性气体分子 NO 和 NO_2 吸附

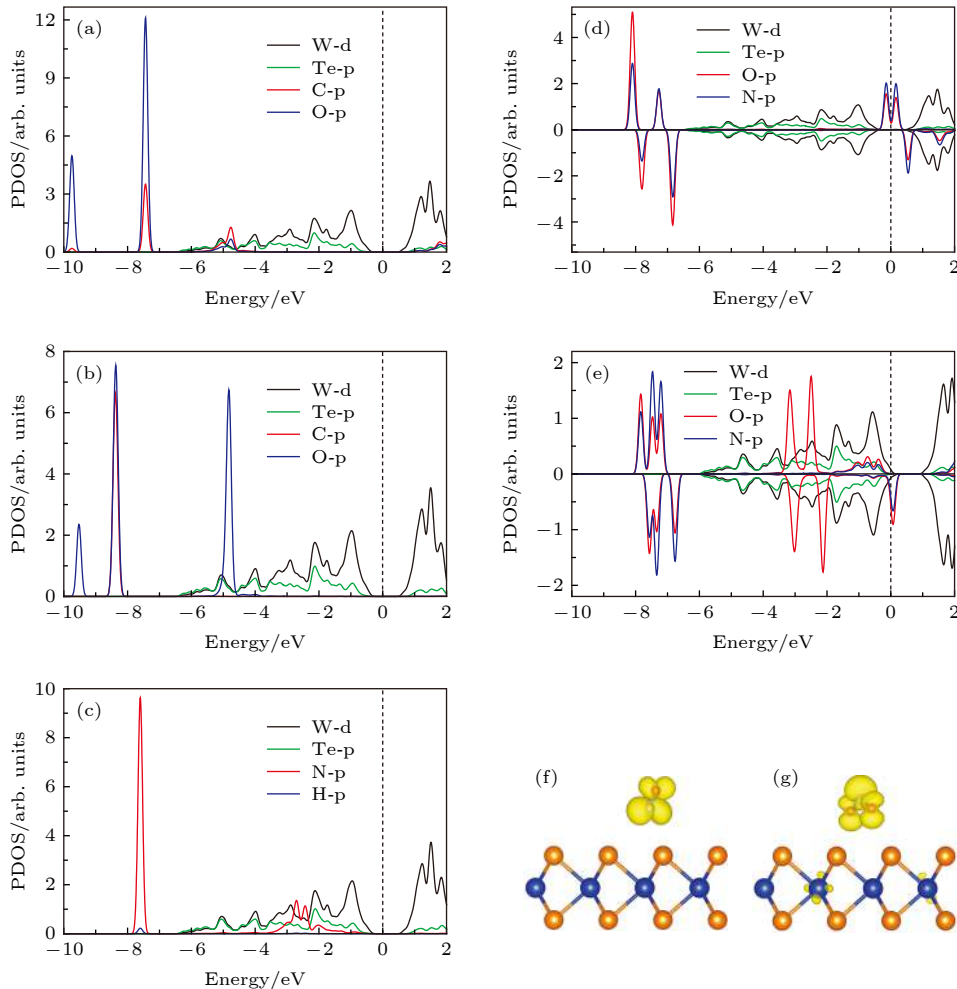


图 5 (a) CO , (b) CO_2 , (c) NH_3 , (d) NO 和 (e) NO_2 分别吸附在单层 WTe_2 上的分态密度图; (f) NO 和 (g) NO_2 吸附在 WTe_2 表面的自旋密度分布图

Fig. 5. The density state of (a) CO , (b) CO_2 , (c) NH_3 , (d) NO and (e) NO_2 adsorbed on WTe_2 monolayer, respectively. The spin density distribution of (f) NO and (g) NO_2 adsorbed on WTe_2 monolayer.

在 WTe_2 表面后, 我们在费米能级附近观察到一些杂质能带 (如图 4(e) 和图 4(f) 所示), 表明 WTe_2 与 NO 和 NO_2 气体分子之间的相互作用较强. 具体来说, NO 气体分子在 WTe_2 表面吸附后, 在费米能级附近的 -0.15 和 0.15 eV 处引入两条自旋向上的杂质能带, 并且在 0.54 eV 处引入一条自旋向下的杂质能带 (见图 4(e) 和 4(f)). 从图 5(d) 的分态密度图可知, 这些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. NO_2 气体分子的吸附在费米能级上方的 0.08 eV 处引入一条自旋向下的杂质能带 (图 4(h)), 这主要是由 N 原子和 O 原子的 p 轨道贡献的 (图 5(e)). 同时, NO_2 气体分子在 WTe_2 表面吸附后, 能带结构中的费米能级向价带顶移动, 表明形成了空穴掺杂, 如图 4(g) 和 4(f) 所示. 此外, NO 和 NO_2 气体分子在 WTe_2 表面吸附可以分别诱导 $0.99 \mu_B$ 和 $0.80 \mu_B$ 的磁矩, 并且从自旋密度分布图可以看出 (图 5(f) 和 5(g)), 自旋极化电子主要位于 NO 和 NO_2 气体分子上. 综上, 磁性气体分子 NO 和 NO_2 吸附在 WTe_2 表面后, 在费米能级附近引入了杂质能带, 并且 NO 和 NO_2 气体分子的吸附使体系具有了磁矩.

4 结 论

通过 DFT 计算, 研究了不同气体分子 (CO , CO_2 , NH_3 , NO, NO_2) 吸附在单层 WTe_2 表面的吸附模型、吸附能、电荷转移以及电子结构. 研究结果表明, 所有的气体分子在 WTe_2 表面的吸附均表现为物理吸附, CO 和 CO_2 吸附在 WTe_2 表面的吸附能大于 NH_3 , NO 和 NO_2 吸附在 WTe_2 表面的吸附能, 说明 WTe_2 对 N 基气体分子的检测更加敏感. 差分电荷密度结果表明, CO , CO_2 , NO, NO_2 气体分子吸附在 WTe_2 表面时, 电荷从 WTe_2 转移到气体分子上, 表现为得电子体. NH_3 吸附在 WTe_2 表面时, 电荷从气体分子转移到 WTe_2 表面, 表现为给电子体. 电子结构方面, 与本征 WTe_2 相比, CO , CO_2 和 NH_3 气体分子吸附在 WTe_2 表面时, WTe_2 费米能级附近的价带和导带没有明显的变化. 磁性气体分子 NO 和 NO_2 吸附在 WTe_2 表面时, 在费米能级附近引入了杂质能带, 杂质能带主要是由 N 原子和 O 原子的 p 轨道贡献的. 此外, NO 和 NO_2 气体分子吸附

在 WTe_2 表面时, 分别产生了 $0.99 \mu_B$ 和 $0.80 \mu_B$ 的磁矩, 自旋极化电子主要局域在 NO 和 NO_2 气体分子上. 本文不仅有助于进一步理解气体分子吸附在单层 WTe_2 表面的电荷转移机理, 而且表明 WTe_2 可以作为一种优越的气体传感材料, 为实验上制备基于 WTe_2 的高灵敏气体传感器提供了理论指导.

感谢南京工业大学高性能计算中心的计算支持.

参考文献

- [1] Kong J, Franklin NR, Zhou C 2000 *Science* **287** 622
- [2] Abbas A N, Liu B, Chen L, Ma Y, Cong S, Aroonyadet N, Köpf M, Nilges T, Zhou C 2015 *ACS Nano* **9** 5618
- [3] Yang A, Wang D, Wang X, Zhang D, Koratkar N, Rong M 2018 *Nano Today* **20** 13
- [4] Liu X, Ma T, Pinna N, Zhang J 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1702168
- [5] Ko K Y, Park K, Lee S, Kim Y, Woo W J, Kim D, Song J G, Park J, Kim H 2018 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **10** 23910
- [6] Ko K Y, Song J G, Kim Y, Choi T, Shin S, Lee C W, Lee K, Koo J, Lee H, Kim J, Lee T, Park J, Kim H 2016 *ACS Nano* **10** 9287
- [7] Ma Y, Kou L, Li X, Dai Y, Heine T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 035442
- [8] Hu Z, Wu Z, Han C, He J, Ni Z, Chen W 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3100
- [9] Zhao Y, Qiao J, Yu Z, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Wang X, Ji W, Chai Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604230
- [10] Bandurin D A, Tyurnina A V, Geliang L Y, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [11] Zhang S, Guo S, Chen Z, Wang Y, Gao H, Gomez-Herrero J, Ares P, Zamora F, Zhu Z, Zeng H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 982
- [12] Zhang S, Xie M, Li F, Yan Z, Li Y, Kan E, Liu W, Chen Z, Zeng H 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 1666
- [13] Perkins F K, Friedman A L, Cobas E, Campbell P M, Jernigan G G, Jonker B T 2013 *Nano Lett.* **13** 668
- [14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [15] Yuan W, Shi G 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10078
- [16] Mousavi H 2011 *Commun. Theor. Phys.* **56** 373
- [17] Tang X, Du A, Kou L 2018 *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8** e1361
- [18] Kuc A, Heine T, Kis A 2015 *MRS Bull.* **40** 577
- [19] Zhou L, Kou L, Sun Y, Felser C, Hu F, Shan G, Smith S C, Yan B, Frauenheim T 2015 *Nano Lett.* **15** 7867
- [20] Kou L, Du A, Chen C, Frauenheim T 2014 *Nanoscale* **6** 5156
- [21] Huang Y, Guo J, Kang Y, Ai Y, Li C M 2015 *Nanoscale* **7** 19358
- [22] Xie T, Xie G, Su Y, Hongfei D, Ye Z, Jiang Y 2016 *Nanotechnol.* **27** 065502
- [23] Rao C N, Gopalakrishnan K, Maitra U 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 7809
- [24] Liu P F, Zhou L, Frauenheim T, Wu L M 2016 *Nanoscale* **8**

- 4915
- [25] Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J, Yan A, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P 2013 *ACS Nano* **7** 4879
- [26] Lee K, Gatensby R, McEvoy N, Hallam T, Duesberg G S 2013 *Adv. Mater.* **25** 6699
- [27] Yao Y, Tolentino L, Yang Z, Song X, Zhang W, Chen Y, Wong C P 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3577
- [28] Giri A, Yang H, Jang W, Kwak J, Thiyagarajan K, Pal M, Lee D, Singh R, Kim C, Cho K 2018 *Chem. Mater.* **30** 2463
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [31] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [35] Bučko T, Hafner J, Lebegue S, Ángyán J G 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 11814
- [36] Yue Q, Shao Z, Chang S, Li J 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 425
- [37] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [38] Ding Y, Wang Y, Ni J, Shi L, Shi S, Tang W 2011 *Physica B* **406** 2254
- [39] Kang J, Tongay S, Zhou J, Li J, Wu J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 012111
- [40] Hu X, Kou L, Sun L 2016 *Sci. Rep.* **6** 31122
- [41] Hu X, Wang Y, Shen X, Krasheninnikov A V, Sun L, Chen Z 2018 *2D Mater.* **5** 031012
- [42] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125416

Sensing performance of two-dimensional WTe₂-based gas sensors*

Ai Wen¹⁾ Hu Xiao-Hui^{1)2)†} Pan Lin¹⁾²⁾ Chen Chang-Chun¹⁾²⁾
Wang Yi-Feng¹⁾²⁾ Shen Xiao-Dong¹⁾²⁾

1) (*College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

2) (*Jiangsu Collaborative Innovation Center for Advanced Inorganic Function Composites,
Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

(Received 29 April 2019; revised manuscript received 17 July 2019)

Abstract

Since the discovery of graphene, graphene-based gas sensors have been widely studied, but the inherent zero band gap of graphene limits the response sensitivity of gas sensors. Transition metal dichalcogenides (TMDs) are ideal materials for designing nanoscaled highly-sensitive gas sensors due to their moderate band gaps, large surface-to-volume ratios and high carrier mobilities. Tungsten ditelluride (WTe₂), as an important member of TMDs family, has outstanding advantages such as high specific surface area, excellent selectivity, and fast response. The WTe₂ has quite a high carrier mobility and thus can provide a great response speed for gas sensor compared with graphene, which motivates us to further explore WTe₂ as a promising sensing material. Recent studies have reported that monolayered and multilayered WTe₂ films have been successfully synthesized, and the precise control of the number of atomic layers of monolayered WTe₂ has been achieved. In this work, by density functional theory calculation, we examine the most stable adsorption configuration, adsorption energy, charge transfer, electrical and magnetic properties for each of the gas molecules (CO, CO₂, NH₃, NO and NO₂) adsorbed on WTe₂ monolayer. The results show that all the adsorptions of these gas molecules are physical adsorptions, and the adsorption energy of nitrogen-based gas is smaller than that of carbon-based gas, indicating that WTe₂ is more sensitive to the adsorption of N-based gas molecules. The adsorption of NH₃ behaves as a charge donor with electron obtained from WTe₂ monolayer. The adsorption of CO, CO₂, NO, and NO₂ are charge acceptors, which accept charges from the WTe₂ monolayer. Moreover, compared with the adsorption of CO, CO₂ and NH₃ gas molecules, the adsorption of NO and NO₂ gas molecules introduce impurity states near the Fermi level, which are mainly contributed by the N p orbital and O p orbital. In addition, the adsorption of NO and NO₂ induce magnetic moments of 0.99 μ_B and 0.80 μ_B , respectively. The results obtained in this work not only conduce to further understanding the charge transfer mechanism of gas molecules adsorbed on WTe₂ monolayer, but also indicate the promising prospects of developing WTe₂-based ultra-sensitivity gas sensing nanodevices.

Keywords: transition metal dichalcogenides, density functional theory, gas sensors

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

DOI: [10.7498/aps.68.20190642](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604047, 51672127), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160694), and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD), China.

† Corresponding author. E-mail: xiaohui.hu@njtech.edu.cn