

文章编号: 2095-4980(2019)03-0509-06

基于第一性原理的单层 SnSe₂ 二维薄膜的气敏效应

官德斌^{1,2}, 杨芳¹, 余堃¹, 杨希¹, 刘建¹, 肖丹²

(1.中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2.四川大学 化学学院, 四川 成都 610041)

摘要: 为探索 SnSe₂ 二维薄膜材料的气敏特性, 采用分子力场方法系统地研究了 SnSe₂ 二维单层材料对 H₂, CO, NH₃ 及 NO₂ 等 4 种典型气体分子的最优吸附位置和吸附能力, 并基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法计算了吸附前后的键长键角变化率、能带结构、态密度及电荷差分密度等参数, 分析了吸附前后的电子结构变化与气敏效应之间的内在关联。计算结果发现, 吸附 H₂ 和 CO 未能对 SnSe₂ 单层的能带结构和电子结构产生改变, 而 NO₂ 和 NH₃ 却在导带底(CBM)和价带顶(VBM)之间分别产生了新的杂质能级, 并使费米能级发生位移, 从而改变 SnSe₂ 单层电子结构。电荷差分密度分析进一步表明 SnSe₂ 二维单层未能对 H₂ 和 CO 产生响应, 而对 NH₃ 和 NO₂ 却有明显的气敏效应, 其中对 NO₂ 有良好的敏感性能和选择性。

关键词: 密度泛函理论; SnSe₂ 单层; 二维薄膜; 气敏效应

中图分类号: TN304.2

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201903.0509

Gas sensing properties on SnSe₂ single atom layer: first principle study

GUAN Debin^{1,2}, YANG Fang¹, YU Kun¹, YANG Xi¹, LIU Jian¹, XIAO Dan²

(1.Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621999, China;

2.Chemical College, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610041, China)

Abstract: For exploring the gas sensitivity of SnSe₂ single atom 2D layer, geometry optimization and energy calculation were carried out to search out the best adsorptive site and sorption capacity for SnSe₂ single layer adsorbed respectively with H₂, CO, NH₃ and NO₂ gas molecules. The parameters are calculated based on the first principle method such as Density Functional Theory(DFT) including bond length and its angle, band structure, total density of state, electronic density and charge difference density. The relationship between the electronic structure changes and the gas sensing was studied. The result reveals that H₂ and CO cannot change the electronic structure of SnSe₂ single layer, but fresh impurity level is generated because of adsorption of NO₂ and NH₃. This new level locates between Conduction Band Minimum(CBM) and Valence Band Maximum(VBM) and pushes the 509 Fermi level down to VBM by NH₃, or up to CBM by NO₂ in shallow level. The charge difference density show that nothing changed by H₂ and CO adsorbed on SnSe₂ single layer, but some electrons gathering occurred locally on sorption site in the layer adsorbed by NO₂, and electrons shifted to surface atom after adsorbing NH₃. It is distinct that SnSe₂ 2D single layer has the obvious gas sensitivity for NO₂ and NH₃ and the good selectivity for NO₂ as well.

Keywords: Density Functional Theory; SnSe₂ single layer; 2D thin film; gas sensing

传感器是物联网的重要感知节点, 其中气体传感器越来越广泛地应用于环境监测、安全预警以及材料老化示踪等领域。传统气敏材料大多以金属氧化物(Metal Oxide, MOX)厚膜为主, 普遍存在工作温度高、响应速度慢以及稳定性较差等缺点。近年来, IV-VI 族化合物因其自然储量丰富, 晶体结构多样化, 且具有禁带宽度较窄及带隙可调等特点, 在半导体领域日益受到关注, 尤其是在场效应晶体管和光电器件上表现出优良性能, 但在气体敏感能力方面尚未得到充分开发^[1]。SnSe₂ 是 IV-VI 族中具有层状特殊构造的化合物^[2], 其晶体结构属

收稿日期: 2018-09-04; 修回日期: 2018-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NSFC61701459)

于经典的 CdI_2 型, 即 $\text{X}-\text{M}-\text{X}-\cdots-\text{X}-\text{M}-\text{X}$, 其层内原子间以共价键结合, 而层间则以 Vander Waal's 弱相互作用而堆叠。

SnSe_2 的层状堆叠结构决定其可通过机械剥离或者化学蚀解的方法获得亚纳米尺度的单层二维薄膜^[3]。与石墨烯不同的是, SnSe_2 单层具有约 0.976 eV 的间接带隙和 1.62 eV 的直接带隙, 是一种禁带宽度相对较窄且可调的 n 型半导体, 令其展现出许多优异的光电磁性能, 成为近年来的热点^[4]; SnSe_2 薄膜还具有极大的比表面和较高的表面电子迁移率, 在气体分子的吸附与传感上具有独特的优势^[5-6]。

尽管石墨烯在气体吸附上也很有优势, 但由于其半金属性与零带隙特征, 故需要借助大量掺杂或者构造缺陷来打开带隙才可能产生气敏效应, 但其化学稳定性也受到挑战^[7]。但 IV-VI 族化合物则不存在类似问题^[8-9], 通常, SnSe_2 单层亚纳米薄膜可以在保持性质稳定的前提下对气体进行长期稳定的响应^[10]。已有的实验研究表明, 通过超声液相剥离的 SnSe_2 少层薄膜对湿度、 NH_3 以及 SO_2 等气体分子有良好的吸附特性和电子转移特性, 初步展现其优良的气敏传感性能^[11]。然而, 目前对于 SnSe_2 二维单层薄膜的气敏性能和反应机理缺乏系统的理论研究^[12]。为此, 本文基于密度泛函(DFT)的第一性原理, 对 SnSe_2 单层二维薄膜的气体吸附、电子结构以及载流子输运能力进行了较系统的研究, 从理论上揭示了亚纳米尺度下的 SnSe_2 二维薄膜对 $\text{NO}_2, \text{CO}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}$ 以及 H_2 等气体的气敏特性和响应机理^[13]。

1 理论建模与计算方法

1.1 模型构建及基本参数

SnSe_2 晶体为正交晶系的六方八面体结构, 晶格内为层状结构, 层间距为 3.26 Å, 其晶格参数为 $a=3.811$ Å, $b=6.137$ Å, $\mu\approx 2.5$ 。在(0 0 -1)方向上进行切取表面, 该表面与单层恰好平行。以完整单层($\text{Se}-\text{Sn}-\text{Se}$)为厚度(约 23.07 Å)构建 SnSe_2 单层晶胞并在两侧各增加约 20 Å 的真空层, 以消除层间相互作用。利用对称性构建(3×3×1)超胞, 模拟单层化的 SnSe_2 二维模型, 对模型结构进行充分弛豫, 消除内部残余应力, 达到能量最小化^[14]。

构造 $\text{NO}_2, \text{NH}_3, \text{CO}$ 及 H_2 等气体分子模型, 将其放置到 SnSe_2 的任意一侧并与单层表面保持合适的距离($d\approx 2\sim 3$ Å), 进行充分弛豫。气体分子初始位置可由分子力场计算得到大致结果, 以减少结构优化的不确定性, 提高收敛性。 $\text{Se}-\text{Sn}-\text{Se}$ 单层具有良好的对称性和稳定性, 无悬键及高势能, 实际计算表明无需在反侧增加赝势氢。利用长程弱相互作用的算法对加载气体分子的单层进行结构优化和能量优化, 并确定其最佳吸附位置和吸附能。

1.2 计算原理与方法

本文基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理进行模拟计算, 采用的软件包(或计算模块)包括 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 及 ATK(Atomistix ToolKit) 等。由于气体分子与 SnSe_2 单层表面原子之间的吸附主要是为长程弱相互作用, 故采用 DFT-D 色散校正密度泛函方法进行计算, 电子交换关联函数为广义梯度近似 (General Gradient Approximation, GGA) 下的 PBE 泛函并且采用超软赝势 (Ultrasoft), 平面波截断能为 280~380 eV^[14]。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的高对称 K 点, K 点网格取值为 $7\times 7\times 1$ 。自治收敛精确度为 0.5×10^{-6} eV/atom, 原子最大受力偏差为 0.01 eV/Å, 最大承受压力为 0.001 Gpa, 最大位移量为 0.000 5 Å, 最高迭代次数为 200 次。对 SnSe_2 层进行冻结并对晶格约束, 故采用两点最速下降法作为表面吸附模型的结构优化算法。吸附初始预测采用基于分子力场方法的 Adsorption 计算模块。

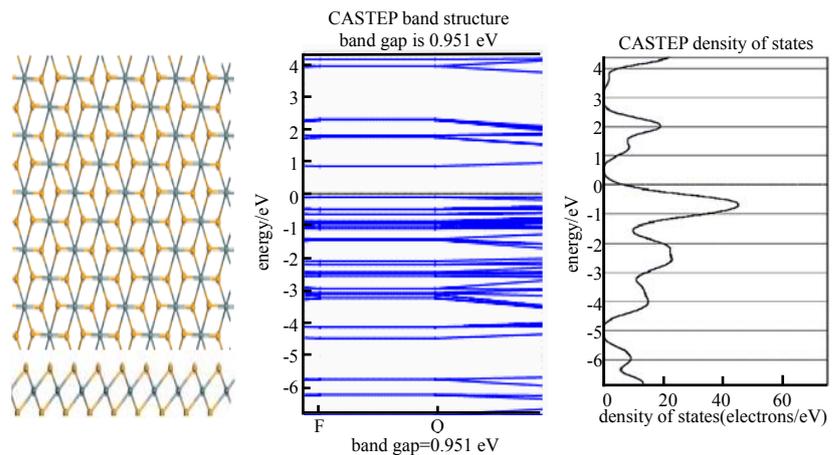


Fig.1 2D single-layer film of SnSe_2 and its eigenstate band structure and density of states
图 1 SnSe_2 二维单层薄膜及其本征态能带和态密度

2 结果分析与讨论

2.1 SnSe₂ 二维单层结构及吸附位点

由于SnSe₂晶体内部的层间作用力为范德华力，其原子作用距离为3.776 Å，这种层间弱相互作用在理论上较易剥离为类似石墨烯结构的理想单层。二维单层的能带结构如图1所示，与未剥离的SnSe₂晶体近似，带隙为0.951 eV。未经缺陷构造或未经掺杂的SnSe₂单层具有完美的周期性结构。

不同的气体分子在SnSe₂单层的表面有不同的吸附特性。气体分子因其极性与电荷性质不同，则与二维表面原子的相互作用力不同，导致在表面的吸附位点与吸附能都有较大的差异。本文先用基于分子力场的吸附器(Adsorption Locator)粗略研究了H₂、CO、NO₂、NH₃等几种气体的吸附特性，主要是模拟气敏体系在退火过程中二维单层对气体分子的吸脱附平衡状态并从中找到理想吸附位点。图2表明，H₂和NH₃的吸附位点大多居于穴位上方，其最强吸附位点在Sn⁴⁺穴位(Hollow Site)的正上方，而CO和NO₂的吸附位点则多数分布于Sn-Se桥位(Bridge Site)上方。气体分子的电荷中心与SnSe₂单层表面的电子结构决定吸附点的空间大致位置，而电荷中心与几何中心的重叠度决定了吸附位点的局域偏移量。

在物理吸附过程中，气体分子主要通过3种弱相互作用吸附在材料表面，即范德华力、库仑力及氢键。吸附位置通常是这几种矢量的合力平衡点。表1给出了气体分子在最优吸附点的键长变化、键角变化和吸附能，其中NO₂的吸附能最大，而H₂的吸附能最小；CO的吸附能与NO₂处于同等量级水平，而NH₃的吸附能与H₂相当量级。NO₂的键长键角受到基底的影响最大，发生较明显的伸缩和夹角舒张，而CO由于是直线型极性分子，弛豫过程中基底对其影响不大。由于吸附阶段是气敏响应的前提，而吸附水平是气敏能力的保证，故NO₂和CO在SnSe₂二维单层上更容易被物理吸附，而NH₃次之，H₂则最弱。

表1 气体分子在最优位点的吸附水平
Table1 Adsorption levels of gas molecules at optimal sites

gas adsorbate	bond length change/%	bond angle change/%	adsorption energy/(kcal/mol)
H ₂	-4.00	0	-1.946 8
CO	0	0	-40.992 3
NH ₃	4.30	0.13	-5.885 5
NO ₂	8.97	10.52	-72.671 6

2.2 气敏机理的第一性原理计算

2.2.1 能带结构分析

SnSe₂二维单层吸附气体分子前后，其能带结构(Band Structure)及态密度(Density of State, DOS)均发生了变化。由于侧重于比较费米能级附近的能带变化而非精确带隙计算，故本文未采用杂化泛函(HSE06)计算，而是使用GGA-PBE进行比较法评估。图3反映了SnSe₂吸附不同气体后的能带结构变化。本文先对单层结构的导带底和价带顶进行了对齐调整，以便对比吸附前后其能带结构的精细变化。从图3(a)~(b)可以看出，SnSe₂单层在吸附H₂和CO气体分子的前后，其能带结构几乎未发生任何变化，说明仅仅是发生了吸附而已，并未产生新能级；但是在SnSe₂单层吸附了NO₂及NH₃后，在其带隙内明显产生了新能级，这是NO₂及NH₃分子对SnSe₂单层的表面产生了掺杂效应，增加了杂质能级。图3(c)中，由于吸附NH₃产生的杂质能级位于靠近价带顶(VBM)一侧；图3(d)中则因吸附NO₂分子产生了一条靠近导带底(CBM)的杂质能级。

由于NO₂是典型的电子受体，当SnSe₂表面吸附NO₂时，引起局部电荷密度向NO₂方向偏移，在表面形成等效于浅施主能级的杂质能级。由于SnSe₂是n型半导体，则NO₂强烈的拉电子效应显然会降低其表面自由电子或载流子的浓度，这将导致表面电阻率升高；随着SnSe₂二维单层表面吸附的NO₂分子的增多(即加大气体浓度)，这种削减表面载流子的效应将增强，表现为SnSe₂二维单层的总体电阻进一步降低，这个过程构成了SnSe₂对NO₂的气敏响应机理。对于NH₃分子而言，作为电子供体将会导致SnSe₂二维单层吸附位点的电荷密

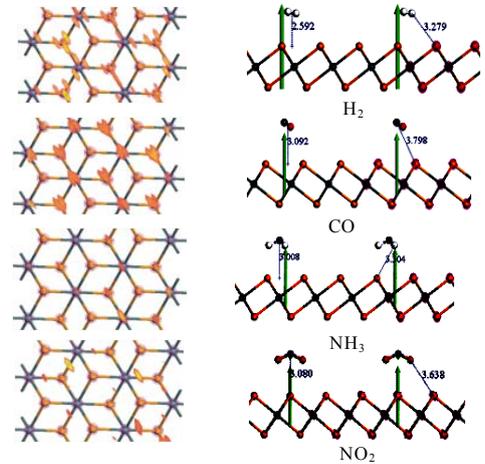


Fig.2 Adsorption sites and interaction distances of gas molecules on the surface of SnSe₂ monolayer
图2 气体分子在SnSe₂单层表面的吸附位点及作用距离

度局域化增高,产生浅受主能级。受主能级的出现意味着局部载流子浓度增加,表现为电阻率下降即电导率升高。随着表面吸附 NH_3 分子增多(气体浓度增大),载流子增量效应会引起表面电阻下降,从而形成 SnSe_2 对 NH_3 的气敏响应机理。上述计算结果刚好印证部分实验结果。

为了更好地考察 SnSe_2 二维单层吸附气体分子前后的电子特性,本文计算了 SnSe_2 吸附上述 4 种气体前后的总态密度(Total Density of State, TDOS),如图 4 所示。

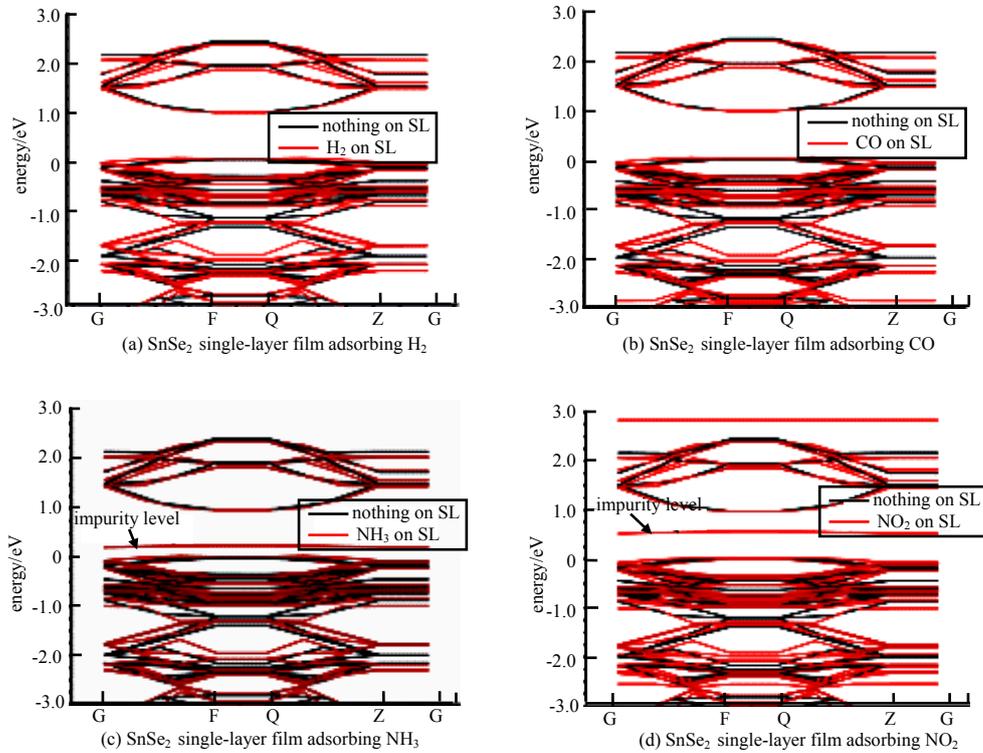


Fig.3 Band structure change of SnSe_2 single-layer film adsorbing different gases

图 3 SnSe_2 单层薄膜吸附不同气体的能带结构变化

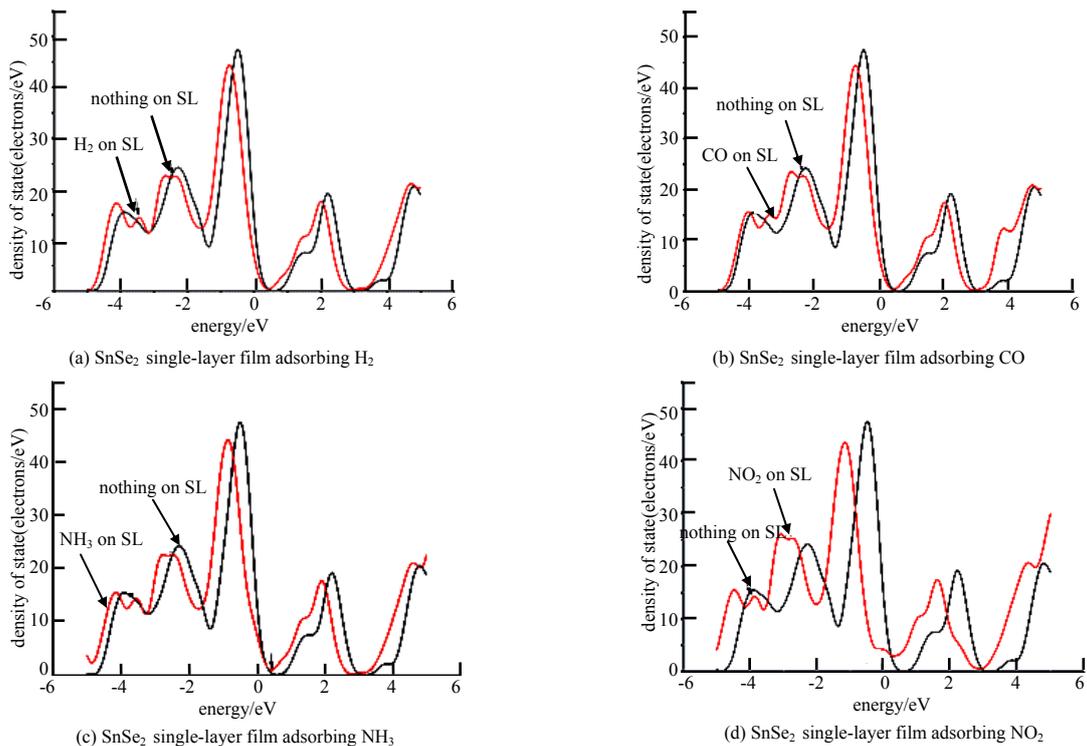


Fig.4 Variation of density of states of SnSe_2 monolayer film adsorbing different gases

图 4 SnSe_2 单层薄膜吸附不同气体的态密度变化

SnSe₂ 单层上的 4 种被吸附气体都导致了费米能级($E_0=E_f$)向高能量部分的偏移, 即向导带底靠近的趋势, 并且都在价带深能级处引起若干新的能级。然而, H₂ 和 CO 偏移时很小, 并且在 VBM 和 CBM 附近均没有产生杂质能级, 因此无法改变载流子的浓度或性质。相反, NO₂ 不仅引起了新的浅能级, 而且导致费米能级较大幅度的位移, 由价带顶移向导带底; 显然杂质能级使得带隙变窄, 或者说气体分子显著地影响了基底的能带结构。对于 NH₃ 分子, 受主能级的积分使得带隙位置的态密度有所抬高。上述计算结果与能带结构分析严格对应。

2.2.2 电子密度及电荷差分密度分析

为更清楚地展示吸附前后 SnSe₂ 单层的电子密度及其变化, 图 5 给出了不同气体分子吸附前后的电子密度以及电荷差分密度。其中, 电荷差分密度($\Delta\rho$)能更直观地展示气体分子对单层表面电荷密度分布的影响。文中等值线水平均设定为 0.1, 以保证电子云在色差及显示上的一致性。显然, 4 种气体中, 被吸附的 NO₂ 电子云与单层最接近, 局部有重叠, 说明其相互作用力较其他 3 种吸附气体更强些(图 6(a))。从电荷差分密度来看, NO₂ 与单层的接触位点有明显的红晕, 显示了电子聚积状态, 而单层内部的 Sn 的外层电子则明显往表面 Se 原子方向增补, 造成 Se-Sn 桥位的电子云密度有增量, 这是 NO₂ 吸电子效应造成了分子与单层基底之间的电子转移; NH₃ 因为是电子供体, 有斥电子效应, 导致了单层中心的 Sn 的电荷密度增加, 电子云显示为蓝色变绿色。H₂ 和 CO 未明显引起局域化的电子聚积, 但是 H₂ 引起了 SnSe₂ 单层的电荷向表面偏移, 显示为均匀的颜色。简言之, NO₂ 造成 SnSe₂ 单层表面的局部电子聚积, NH₃ 则造成单层内部电子密度的增加, 这两种作用恰好相反, 但都构成了气敏响应的可能性。

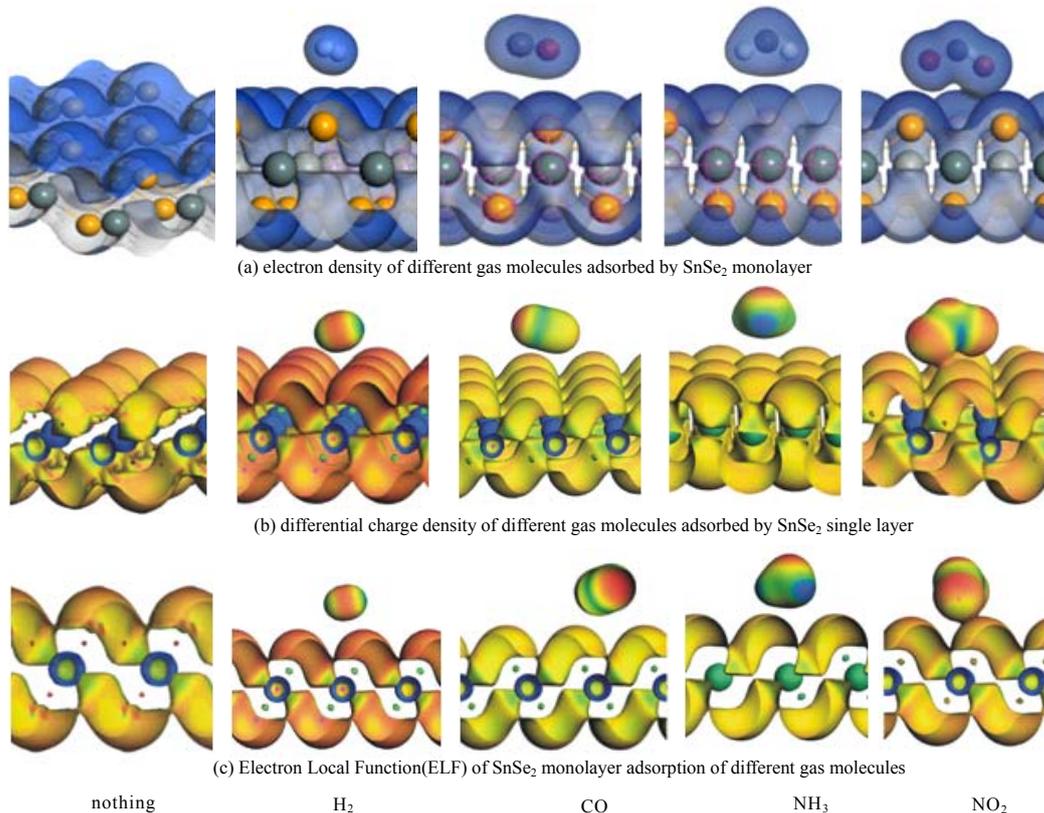


Fig.5 Electron density, charge differential density and ELF after adsorbing different gases

图 5 吸附不同气体的电子密度及电荷差分密度

3 结论

基于第一性原理的 DFT 方法, 针对 SnSe₂ 二维单层吸附 H₂, CO, NH₃ 及 NO₂ 等 4 种不同气体分子前后的键长、键角、吸附位点及吸附能变化, 发现 NO₂ 和 CO 的吸附能力最强; 然而, 随后对能带结构变化以及态密度的研究发现, 虽然 SnSe₂ 单层对 CO 有较强的吸附能力, 但并未能改变其电子结构; 尽管 NH₃ 在 SnSe₂ 二维表面的吸附较弱, 但却在表面诱发产生了受主能级, 可实现随 NH₃ 浓度升高而电阻下降的气敏响应; NO₂ 作为电子受体吸附在 SnSe₂ 表面, 在基底吸附点局域性地诱发了浅施主杂质能级, 但由于 NO₂ 分子为电子受体, 故载流子浓度反而减少, 这一效应实现了随 NO₂ 浓度升高而电阻升高的气敏响应; 由此可见, 对于 n 型半导体性质的 SnSe₂

二维单层,对 NO_2 与 NH_3 起到的气敏效应是相反的,但其内在机理却是自洽的。综上所述, SnSe_2 二维单层对 H_2 和 CO 未发现有气敏效应,而对 NO_2 和 NH_3 有明显的气敏响应能力,尤其对 NO_2 表现出更优的气敏性能和选择性。

参考文献:

- [1] 周兴,翟天佑. 二维材料新起之秀:IV-VI 族半导体[J]. 中国激光, 2017,44(7):0703006-01-15. (ZHOU Xing,ZHAI Tianyou. Fresh blood of two-dimensional materials:Group IV-VI semiconductors[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017,44(7):0703006-01-15.
- [2] ABDEL-HADY D,SOLIMAN H,EL-SHAZLY A,et al. Electrical properties of SnSe_2 thin film[J]. Vacuum, 1999,52(4):375-381.
- [3] SARITHA K,PHANEENDRA Reddy G,RAMAKRISHNA Reddy K T. Studies on physical properties of SnSe_2 thin films grown by a two-stage process[J]. Materials Today:Proceeding 3, 2016,3(10):4128-4133.
- [4] SU Yang,EBRISH MONA A,OLSON Eric J,et al. SnSe_2 field-effect transistors with high drive current[J]. Applied Physics Letters, 2013,103(26):263104-01-03.
- [5] POPESCU M,SAVA F,LÖRINCZI A,et al. Structure, properties and gas sensing effect of SnSe_2 films prepared by pulsed laser deposition method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007,353(18-21):1865-1869.
- [6] WU Jinjie,HU Zhili,JIN Zehua,et al. Spiral growth of SnSe_2 crystals by chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016(3):600383-01-08.
- [7] PEYGHAN A A,MORADI M. First-principle study of methanol adsorption on Ni(Pd)-decorated grapheme[J]. Journal of Iranian Chemical Society, 2015,12(5):751-756.
- [8] HU Fafei,TANG Hongyu,TAN Chunjian,et al. Nitrogen dioxide gas sensor based on monolayer SnS :a first-principle study[J]. IEEE Electron Device Letters, 2017,38(7):983-986.
- [9] SHOKRI A A,SALAMI N. Gas sensor based on MoS_2 monolayer[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2016,263(29):378-385.
- [10] TOMESCU A,SIMION C E. Conduction mechanism involved in sensing mechanism of SnSe_2 [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2007,9(6):1895-1897.
- [11] PAWAR M,KADAM S,LATE D J. High-performance sensing behavior using electronic ink of 2D SnSe_2 nanosheets[J]. Chemistry Select, 2017,2(14):4068-4075.
- [12] BARRIOS-SALGADO E,NAIR M T S,NAIR P K. Thin film of n-type SnSe_2 produced from chemically deposited p-type SnSe [J]. Thin Solid Films, 2016(598):149-155.
- [13] GUO Shiyong,YUAN Lu,LIU Xuhai,et al. First principle study of SO_2 sensors based on phosphorene and its isoelectronic counterparts:GeS,GeSe, SnS , SnSe [J]. Chemical Physics Letters, 2017(686):83-87.
- [14] HUANG Yucheng,ZHOU Danmei,CHEN Xi,et al. First-principles study on doping of SnSe_2 monolayers[J]. Chem Phys Chem, 2016,17(3):375-379.

作者简介:



官德斌(1974-),男,四川省彭州市人,博士,副研究员,主要研究方向为气体传感、敏感材料与微系统传感技术.email:gdb@caep.cn.

杨芳(1989-),女,安徽省安庆市人,硕士,助理研究员,主要研究方向为敏感材料技术。

杨希(1985-),男,四川省仁寿县人,博士,副研究员,主要研究方向为微纳气体敏感材料、传感器技术。

余堃(1971-),女,四川省隆昌县人,本科,副研究员,主要研究方向为气体分析技术。

刘建(1977-),男,四川省汶川县人,硕士,副研究员,主要研究方向为材料模拟技术。

肖丹(1964-),男,广西省桂林市人,教授,博士生导师,主要研究方向为电化学分析及生物传感器技术。