

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ДВУМЕРНЫМИ ДИХАЛЬКОГЕНИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

М.А. АГАМАЛЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: misha.aghamalyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 января 2022 г.)

Двумерные дихалкогениды переходных металлов широко используются в газовых сенсорах. В данной работе исследовано взаимодействие молекулы CO_2 с $\text{MX}_2\text{-H}$ и $\text{MX}_2\text{-T'}$ (где $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, а $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$), с использованием методов первых принципов. Энергии адсорбции, перенос заряда, и функция локализации электронов рассчитаны для различных адсорбционных структур. В результате было показано, что при адсорбции CO_2 на все исследуемые структуры происходит физическая адсорбция. Двумерные материалы $\text{WSe}_2\text{-H}$ и $\text{WSe}_2\text{-T'}$ предложены для использования в качестве чувствительных материалов в импеданс газовых сенсорах, так как энергия адсорбции CO_2 на эти материалы имеет низкие значения.

1. Введение

Диоксид углерода (CO_2) это газ в нормальных условиях, который не имеет запаха и цвета, но опасен для здоровья человека при больших концентрациях [1]. Оно широко используется в индустрии для производства монооксида углерода, карбоновых кислот, мочевины и т.д. [2]. CO_2 является продуктом при сгорании ископаемого топлива, производстве аммиака [1]. Такое широкое применение CO_2 приводит к необходимости создания чувствительных газовых сенсоров, которые будут чувствовать молекулы CO_2 в течении цикла производств или при мониторинга жилых помещений [2,3].

Для детектирования диоксида углерода в химических газовых сенсорах в качестве чувствительных материалов в основном используются полупроводниковые металл оксиды как SnO_2 , ZnO , Cu_2O , In_2O_3 и т.д. [4–6]. Но постоянное развитие технологий приводит к нужде более чувствительных сенсоров, работающих при комнатных температурах. Одним из методов реализации таких сенсоров является использование двумерных материалов, как графена, нитрида бора, дихалкогенидов переходных металлов в качестве чувствительного слоя [7–10]. Основные характеристики таких двумерных материалов являются большое соотношение поверхности и объема, которое приводит к повышению количество адсорбционных центров, высокое подвижность зарядов и механическое устойчивость [11].

Полупроводниковые двумерные дихалкогениды переходных металлов (MX_2 , где $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, а $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) могут иметь разные кристаллические структуры [12]. Самым стабильным считается структура $\text{MX}_2\text{-H}$ с гексагональной кристаллической системой (Рис. 1), которая многократно была синтезирована экспериментально [13,14]. Триклинная структура $\text{MX}_2\text{-T'}$ считается метастабильной (Рис. 1), однако недавно оно было экспериментально получено [14]. В газовых сенсорах, чистый и легированный (Co , Ru , Pt) $\text{MX}_2\text{-H}$ используется для детектирования CO , NO , NO_2 , NH_3 [7,11,15]. В литературе также упоминается использование WS_2 и MoS_2 для детектирования CO_2 [10,11,15–17], однако нету исследований адсорбционных свойств 2D $\text{MX}_2\text{-T'}$ материалов. В данной работе теоретически исследованы адсорбционные свойства двумерных $\text{MX}_2\text{-H}$ и $\text{MX}_2\text{-T'}$ по отношению CO_2 .

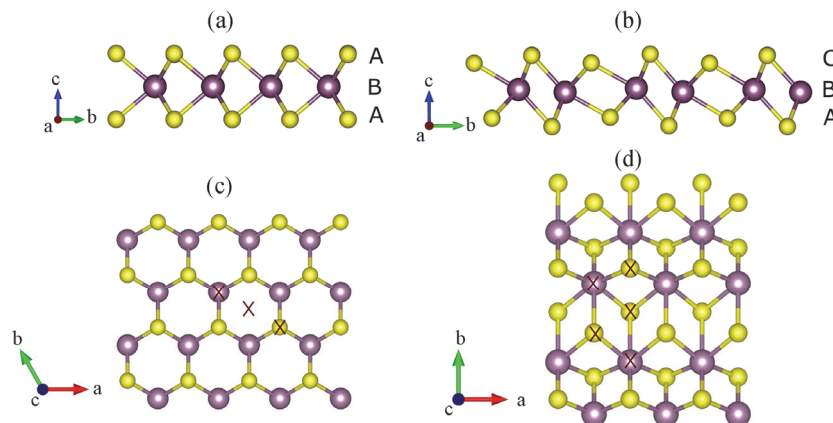


Рис.1. Структуры $\text{MX}_2\text{-H}$, $\text{MX}_2\text{-T'}$ и адсорбционные точки (где $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, а $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$). Крестом отмечены точки адсорбции, маленькими кружками атомы халкогенидов, а большими атомы металлов. (a) Вид сбоку и укладка ABA $\text{MX}_2\text{-H}$ структуры, (b) Вид сбоку и укладка ABC $\text{MX}_2\text{-T'}$ структуры, (c) вид сверху $\text{MX}_2\text{-H}$ и точки адсорбции, (d) вид сверху $\text{MX}_2\text{-T'}$ и точки адсорбции.

2. Теории и методы расчетов

Энергия адсорбции, перенос заряда и вид связей молекулы с двумерным материалом являются основные величины, которые теоретически рассчитываются для исследования адсорбционных свойств двумерного материала. Энергия адсорбции E_{ads} рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{ads} = E_{system} - E_{2D} - E_{molecule}.$$

Здесь E_{system} – полная энергия системы с молекулой CO_2 и 2D MX_2 , E_{2D} – полная энергия 2D материала, а $E_{molecule}$ – полная энергия молекулы, которые были рассчитаны с использованием первых принципов на основе теории функционала плотности [18,19]. Вычислительные расчеты проводились с помощью программного пакета Vienna ab initio simulation package (VASP) [20,21]. Структурная оптимизации проводилась с функционалом обменно-корреляционного обобщен-

ного градиентного приближении (GGA) [22], предложенного Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22]. Суперячейки были сконструированы таким образом, что периодические изображения адсорбированной молекулы были отделены друг от друга не менее чем 9 Å в каждом измерении, а периодические изображения пластин были разделены вакуумом в 15 Å, в результате элементарная ячейка MX₂-H была увеличена 3×3 раза, а MX₂-T' 3×2 раза. Интегрирования в обратном пространстве был реализован по схеме Г-центрированного Monkhorst-Pack [23] с сеткой 3×3×1 *k*-точек зоны Бриллюэна, а граничная энергия была выбрана 600 eV. Для изучения связей и вида адсорбции были рассчитаны функции локализации электронов, плотность состояний и был сделан Bader – анализ носителей заряда [24]. Кристаллические структуры были визуализировали с помощью программного обеспечения VESTA [25].

3. Обсуждение результатов

Структуру двумерного MX₂-H можно представить как трехслойную структуру с АВА укладкой, где первый слой состоит из атомов халкогенов, второй слой из металлов, а третий из халкогенов [14]. Для расчета адсорбционной энергии на MX₂-H структурах были выделены точки адсорбции, на халкогениде, на металле, в центре гексагональной структуры (крестом отмечены на Рис.1с). В отличие от MX₂-H двумерный MX₂-T' имеет АВС укладку, что приводит увеличению элементарной ячейки [14]. Количество адсорбированных точек тоже увеличивается до 6-и (Рис.1d). На каждом адсорбционной точке рассчитаны три начальные адсорбционные структуры. В первой CO₂ параллельно ординате *x*, вторая ординате *y*, а третья ординате *z*.

После оптимизации адсорбционных структур, энергии адсорбции были рассчитаны. В Таблице 1 приведены самые низкие энергии адсорбции для каждого материала. Расчеты показывают, что самую низкую энергию (–0.18 eV) имеет материал WSe₂-H, на котором CO₂ садится на атом металла параллельно

Табл.1. Энергии адсорбции, расстояние CO₂ от двумерного материала, перенос заряда, рассчитанный с помощью Bader анализа

Двумерный материал	Энергия адсорбции, eV	Расстояние между молекулой и двумерным материалом, Å	Перенос заряда (e) рассчитанный с помощью Bader анализа
WSe ₂ -H	–0.18	3.08	–0.03
WSe ₂ -T'	–0.17	2.51	–0.04
WS ₂ -H	–0.16	2.98	–0.02
MoS ₂ -T'	–0.15	2.59	–0.03
WS ₂ -T'	–0.14	2.79	–0.02
MoSe ₂ -H	–0.13	3.16	–0.03
MoSe ₂ -T'	–0.12	2.57	–0.04
MoS ₂ -H	–0.11	3.04	–0.02

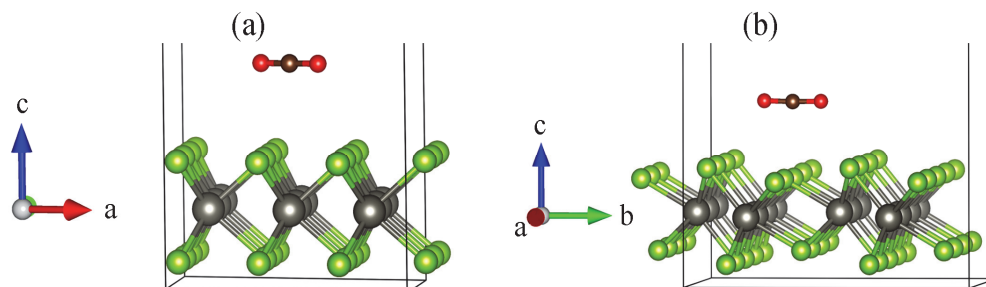


Рис.2. Физсорбированная CO_2 молекулы на двумерные материалы (a) $\text{WSe}_2\text{-H}$ (b) $\text{WSe}_2\text{-T'}$.

ординате x (Рис.2).

Адсорбция CO_2 на двумерных материалах $\text{WSe}_2\text{-T'}$, $\text{WS}_2\text{-H}$ и $\text{MoS}_2\text{-T'}$ имеют -0.17 eV, -0.16 eV и -0.15 eV соответственно. Оптимизированные структуры приведены на Рис.2. Энергия адсорбции на остальных структурах больше чем в выше указанных структурах. Все двумерные материалы имеют отрицательную энергию адсорбции, что означает адсорбция молекулы энергетически выгодна. Чтобы понять вид адсорбции, перенос заряда из молекулы к двумерному материалу было рассчитано с помощью Bader анализа (Таблица 1). Переведенный заряд для всех материалов равен $-0.03e$, что означает адсорбция физическая. Это подтверждает, большое (~ 3 Å) расстояние между молекулой и материалом, а также рассчитанная функция локализации (Рис.3). Из Рис.3 видно, что между молекулой и двумерным материалом действует сила Ван дер Вальса.

Несмотря на то, что на всех исследуемых двумерных халкогенидов переходных металлов CO_2 физсорбируется, $\text{WSe}_2\text{-H}$ и $\text{WSe}_2\text{-T'}$ имеют самые низкие энергии адсорбции, поэтому эти материалы могут применяться в газовых импеданс сенсорах. Принцип работы этих сенсоров заключается в измерении импеданса при физсорбции газов [15].

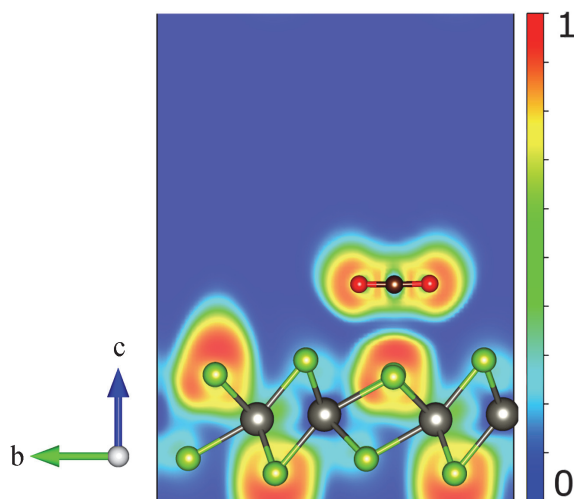


Рис.3. Функция локализации электронов в случае адсорбции CO_2 на $\text{WSe}_2\text{-T'}$.

4. Заключение

В данной работе было изучено взаимодействие молекул диоксида углерода с двумерным халкогенидами переходных металлов с помощью теории функционала плотности. Были изучены структуры $\text{MX}_2\text{-H}$ и $\text{MX}_2\text{-T'}$ где $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, а $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$. Адсорбционные энергии, Bader- анализ заряда и функция локализации электронов показали, что для всех структур имеет место физическая адсорбция. Самые низкие энергии адсорбции имеют материалы $\text{WSe}_2\text{-H}$ и $\text{WSe}_2\text{-T'}$, которые могут применяться в газовых импеданс сенсорах.

Автор благодарен своему научному руководителю Владимиру Арутюняну и коллеге Айку Захаряну за помощь в течение исследования. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21AA-2F036.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Yu, L.X.L. Chen.** Environ. Sci. Technol., **42**, 6961 (2008).
2. **M. Noei.** Vacuum, **131**, 194 (2016).
3. **J. Ye, C. Liu, Q. Ge.** J. Phys. Chem. C, **116**, 7817 (2012).
4. **V.M. Aroutiounian.** Lith. J. Phys., **55**, 319 (2015).
5. **V. Aroutiounian.** Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 1145 (2007).
6. **H. Zakaryan, V. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **52**, 227 (2017).
7. **Z. Zheng, H. Wang.** Chem. Phys. Lett., **721**, 33 (2019).
8. **Y. Yao, Z. Li, T. Wang, K. Lu, P. Zhang, W. Zhang, J. Yin.** Mater. Res. Express, **6**, 095078 (2019).
9. **F. Liu, Y. Zhou, D. Liu, X. Chen, C. Yang, L. Zhou.** Vacuum, **139**, 143 (2017).
10. **E. Lee, Y.S. Yoon, D.J. Kim.** ACS Sensors, **3**, 2045 (2018).
11. **Y. Zeng, S. Lin, D. Gu, X. Li.** Nanomaterials, **8**, 851 (2018).
12. **S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis.** Nat. Rev. Mater., **2**, 17033 (2017).
13. **X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan.** Chem. Soc. Rev., **44**, 8859 (2015).
14. **C. Mattevi, M.S. Sokolikova.** Chem. Soc. Rev., **49**, 3952 (2020).
15. **M. Donarelli, L. Ottaviano.** Sensors, **18**, 3638 (2018).
16. **G. Neri.** Chemosensors, **5**, 21 (2017).
17. **J. Ni, W. Wang, M. Quintana, F. Jia, S. Song.** Appl. Surf. Sci., **514**, 145911 (2020).
18. **P. Hohenberg, W. Kohn.** Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
19. **W. Kohn, L.J. Sham.** Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
20. **G. Kresse, J. Furthmüller.** Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996).
21. **G. Kresse, D. Joubert.** Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
22. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.** Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
23. **H.J. Monkhorst, J.D. Pack.** Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
24. **W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman.** J. Phys. Condens. Matter, **21**, 084204 (2009).
25. **K. Momma, F. Izumi.** J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).

ԱԾԽԱԾՆԻ ԵՐԿՕՔՍԻՐԻ ԵՎ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂ
ԵՐԿՀԱԼԿՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ՄԿԶԲՈՒՆՔՆԵՐՈՎ

Մ.Ա. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ

Երկչափ անցումային մետաղների դիհալկոգենիդները լայնորեն կիրառվում են գազային սենսորներում: Այս հետազոտության շրջանակներում առաջինային սկզբունքների մեթոդներով ուսումնասիրվել է CO_2 -ի մոլեկուլների փոխազդեցությունը $\text{MX}_2\text{-H}$ և $\text{MX}_2\text{-T'}$ -ի հետ (որտեղ $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ և $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$): Ադսորբցիոն էներգիաները, փոխանցված լիցքերը և էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիան հաշվարկվել են տարբեր ադսորբցիոն կառուցվածքների համար: Ցույց է տրվել, որ CO_2 մոլեկուլի և բոլոր ուսումնասիրված 2D նյութերի փոխազդեցության ժամանակ տեղի է ունենում ֆիզիսորբցիա: Երկչափ նյութերը $\text{WSe}_2\text{-H}$ և $\text{WSe}_2\text{-T'}$ կարող են օգտագործվել որպես զգայուն նյութեր իմպեդանսային գազի սենսորներում, քանի որ այդ նյութերի վրա CO_2 -ի ադսորբցիայի էներգիաները ունեն ամենացածր արժեքները:

INVESTIGATION OF CARBON DIOXIDE INTERACTION WITH TRANSITION
METAL DICHALCOGENIDES BY FIRST PRINCIPLES

M.A. AGHAMALYAN

Two-dimensional transition metal dichalcogenides are widely used in gas sensors. In the frame of this research, the interaction of CO_2 molecules with $\text{MX}_2\text{-H}$ and $\text{MX}_2\text{-T'}$ (where $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$, and $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) is investigated using first principle methods. Adsorption energies, charge transfer and electron localization function are calculated for different adsorption structures. It was shown, that during interaction of CO_2 molecule and all investigated 2D materials physisorption is happen. Two-dimensional materials $\text{WSe}_2\text{-H}$ and $\text{WSe}_2\text{-T'}$ are proposed for use as sensitive materials in impedance gas sensors, since the energy of CO_2 adsorption on these materials has the lowest values.