



Electronic Properties and NO₂ Gas Adsorption Behavior of the In₂ O₃ /NbS₂ Heterostructure: A Density Functional Theory Study

Mina Yaghoobi Notash

Molecular Simulation Lab, Department of basic sciences, Faculty of physics, Azarbaijan Shahid Madani university, Tabriz

Received: 2025-10-03

Revised: 2025-11-20

Accepted: 2026-01-22

Abstract: In this study, the geometric and electronic properties of the In₂ O₃ /NbS₂ heterostructure and its potential for NO₂ gas detection and sensing were investigated using density functional theory (DFT) calculations. The calculations of adsorption energy, charge transfer, and density of states reveal a significant interaction between the heterostructure and the NO₂ molecule. The calculated adsorption energy for the NO₂ molecule in its most stable configuration is -0.84 eV. Furthermore, based on Bader charge analysis, the NO₂ molecule gains 0.325 electrons from the surface, indicating notable interaction between the molecule and the surface. Analysis of the projected density of states also confirms strong orbital hybridization between the atoms of the molecule and the surface. The considerable changes in the electronic properties of the heterostructure following adsorption suggest In₂ O₃ /NbS₂ as a promising candidate for the design of high-sensitivity and high-selectivity NO₂ gas sensors.

Keywords: In₂O₃/NbS₂ heterostructure, Density functional theory, Adsorption energy, Bader charge analysis, projected density of states.

Corresponding Author. Email: m.yaghoobi@azaruniv.ac.ir

How to Cite This Article:

Yaghoobi Notash M. Electronic Properties and NO₂ Gas Adsorption Behavior of the In₂O₃/NbS₂ Heterostructure: A Density Functional Theory Study. Nanomeghyas. 2026;12(4):e735989 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2081602.1418



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

مطالعه خواص الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ و بررسی رفتار جذب گاز NO_2 بر روی آن: مطالعه نظریه تابعی چگالی

مینا یعقوبی نوتاش

آزمایشگاه شبیه‌سازی مولکولی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۰۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۱۱

چکیده: در این پژوهش، ویژگی‌های هندسی و الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ و قابلیت آن برای تشخیص و حسگری گاز NO با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبات انرژی جذب، انتقال بار و چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که این هتروساختار برهم‌کنش قابل توجهی با مولکول NO ایجاد می‌کند. انرژی جذب محاسبه شده برای مولکول NO در پایدارترین پیکربندی خود برابر با 0.84 الکترون ولت می‌باشد و همچنین براساس محاسبات تجزیه و تحلیل بار بدر، مولکول ON در تمام پیکربندی‌ها بار الکتریکی از سطح دریافت می‌کند که نشان‌دهنده برهم‌کنش قابل توجه بین مولکول و سطح می‌باشد. بررسی چگالی حالت‌های تصویر شده نیز همپوشانی قوی اوربیتال‌ها بین اتم‌های مولکول و سطح را تأیید می‌کند. تغییرات چشمگیر در خواص الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ پس از جذب، این ساختار را به عنوان گزینه‌ای امیدبخش برای طراحی حسگرهای گاز NO با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا معرفی می‌نماید.

واژگان کلیدی: هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ ، نظریه تابعی چگالی، انرژی جذب، تجزیه و تحلیل بار بدر، چگالی حالت‌های تصویر شده.

نویسنده مسئول: m.yaghoobi@azaruniv.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله: یعقوبی نوتاش مینا. مطالعه خواص الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ و بررسی رفتار جذب گاز NO_2 بر روی آن: مطالعه نظریه تابعی چگالی. Nanomeghyas. 1405;12(4):e735989. doi: 10.22034/ns.2026.2081602.1418

این مقاله تحت مجوز دسترسی آزاد CC-BY منتشر شده است (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



۱- مقدمه

توسعه سریع فعالیتهای صنعتی در دنیای امروز، منجر به به افزایش انواع آلاینده‌ها و ایجاد چالش‌های جدی در عرصه زیست محیطی به ویژه در حوزه آلودگی هوا شده است. انتشار مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های هوا نظیر CO_2 و SO_2 و NO_2 و H_2S و NO و... تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست به شمار می‌رود. در این میان گاز NO_2 به عنوان یکی از آلاینده‌های مخرب به شمار می‌رود که عمدتاً از احتراق سوخت‌های فسیلی در خودروها، نیروگاه‌ها و واحدهای صنعتی ایجاد می‌شود و گزارشها حاکی از آن است که مقادیر ناچیزی در حدود چند ppm از این گاز منجر به عوارض خطرناک ریوی و عصبی می‌گردد [۱]. همچنین وجود این گاز در جو و واکنش آن با بخار آب باعث ایجاد بارانهای اسیدی و مه‌دود فتوشیمیایی می‌گردد که تهدیدی برای محیط زیست به شمار می‌رود [۲]. بنابراین توسعه حسگرهای گازی با حساسیت بالا به منظور نظارت مستمر بر کیفیت هوا به‌ویژه در محیط‌های صنعتی و شناسایی این آلاینده‌ها به یک نیاز حیاتی و فوری تبدیل شده است [۳].

حسگرهای گازی بر پایه اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا مانند ZnO ، SnO_2 و In_2O_3 به دلیل سهولت در ساخت، هزینه پایین و حساسیت بالا، به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴-۶]. اساس عملکرد این حسگرها، تغییر مقاومت الکتریکی ناشی از جذب و برهمکنش مولکولهای آلاینده با سطح آنها می‌باشد. با این حال، استفاده از این مواد با چالش‌های عمده‌ای روبرو هستند که از جمله می‌توان به کارکرد در دمای بالا و انتخابگری پایین اشاره کرد [۷، ۸]. مواد دوبعدی، مانند گرافن و دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs) و MXene ها، به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالا و خواص الکترونیکی منحصر به فرد، کاندیدای ایده‌آلی برای کاربردهای حسگری هستند [۹-۱۱]. مطالعات فراوانی بر روی سولفیدهای فلزی دوبعدی مانند MoS_2 و WS_2 انجام شده است و کاربرد آنها در ساخت حسگرهای گازی مورد بررسی قرار گرفته است. این مواد قابلیت استفاده در دمای اتاق را دارند با این حال، کاربرد عملی آنها به دلایلی نظیر سینتیک بازیابی کند، گزینش‌پذیری پایین و پایداری ضعیف، محدود می‌باشد [۱۱-۱۵].

در سالهای اخیر مطالعات نظری انجام شده ساختارهای نیوبیوم دی‌سولفید (NbS_2) را به عنوان یک پیشنهاد خوب برای کاربردهای حسگری NO_2 شناسایی کرده‌اند [۱۶، ۱۷]. NbS_2 با دارا بودن ساختار لایه‌ای منحصر به فرد و خواص الکترونیکی، نوری و مغناطیسی برجسته، به عنوان ماده‌ای امیدبخش در حوزه حسگری گاز مطرح است. ماهیت فلزی ذاتی این ماده،

انتقال الکترون را تسهیل می‌کند و منجر به افزایش چشمگیر حساسیت و سرعت پاسخ در تشخیص گازها می‌شود. سنتز موفقیت‌آمیز نانوصفحات NbS_2 با روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار (CVD) توسط محققان، راه را برای تولید انبوه حسگرهای گازی بر پایه این ماده هموار کرده است [۱۸]. به علاوه خواص منحصر به فردی نظیر فعالیت الکتروکاتالیستی بالا این ساختار را به یک ماده ارزشمند برای تشکیل هتروساختار تبدیل می‌کند.

یک راهبرد نوآورانه برای غلبه بر چالش‌ها و بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، طراحی و ساخت هتروساختارها است. ایجاد یک فصل مشترک بین دو ماده مختلف می‌تواند منجر به پیدایش خواص کاملاً جدیدی شود که در مواد تشکیل‌دهنده به تنهایی وجود ندارد [۱۹-۲۱]. در این راستا، ترکیب مواد دوبعدی با مواد سه‌بعدی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است.

با وجود مطالعات پراکنده بر روی ساختارهای In_2O_3 و NbS_2 ، تاکنون خواص الکترونی و انتقال بار در فصل مشترک هترو ساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ و مکانیسم جذب NO_2 بر روی آن به طور سیستماتیک مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف اصلی از این مطالعه، بررسی و تحلیل جامع برهمکنش مولکول NO_2 و هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) می‌باشد. برای این منظور ابتدا فاصله جذب و پیکربندی بهینه مولکول گاز بر روی سطح در چند جایگاه تعیین شده و سپس انرژی جذب برای سنجش قدرت جذب محاسبه شده است. همچنین برای بررسی تاثیر جذب بر روی سطح، میزان انتقال بار بین زیرلایه و مولکول NO_2 و تغییرات در چگالی حالت‌ها (DOS) پس از جذب تجزیه و تحلیل شده است. نتایج این تحقیق می‌تواند دیدگاه‌های اساسی در سطح اتمی ارائه دهد و یک راهنمای نظری معتبر برای سنتز و طراحی نسل آینده حسگرهای گازی با کارایی بالا باشد.

۲- روش انجام محاسبات

تمامی محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با بهره‌گیری از کد محاسباتی VASP^۲ انجام شده است [۲۲]. در این مطالعات از پتانسیل‌های PAW^۴ برای هسته‌های یونی استفاده شده و همچنین انرژی تبادل-هم‌بستگی با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) و تابعی PBE^۵ مدل‌سازی شده است [۲۳]. برای افزایش دقت در محاسبات برای اندرکنشهای دور برد از اصلاحات واندروالسی vdW-DFT-D2 استفاده شده است [۲۴]. مش‌بندی منخوردست-پک برای نمونه برداری از منطقه بریلوئن برای محاسبات بهینه سازی هندسی $2 \times 2 \times 1$ و برای محاسبات مربوط به خواص الکترونی $3 \times 3 \times 1$ برای سوپرسلول مورد مطالعه انتخاب شده است [۲۵]. شرط همگرایی برای

۴. Projector augmented wave

۵. Perdew-Burke-Ernzerhof

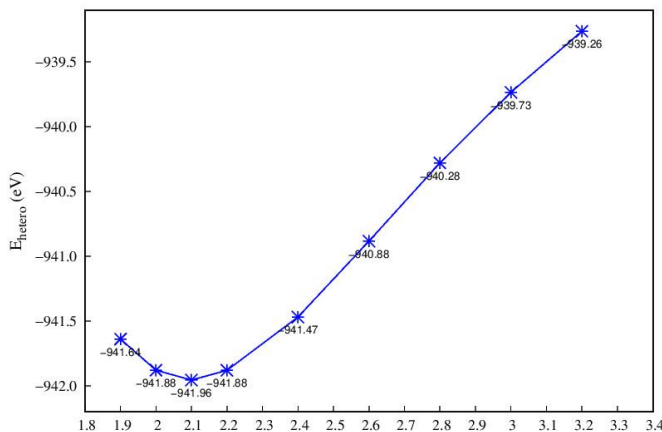
۱. Density Functional Theory

۲. Density of states

۳. Vienna ab initio simulation package

شکل نهایی هتروساختار بهینه شده $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ در شکل ۲ نشان داده شده است. این هتروساختار دارای ۴۸ اتم In و ۷۲ اتم O و ۱۶ اتم Nb و ۳۲ اتم S می‌باشد. انرژی پیوندی بین لایه‌های این هتروساختار برابر با -۵.۷۵ eV می‌باشد که نشان می‌دهد این هتروساختار از نظر انرژی پایدار است. انرژی پیوندی بین لایه‌ها (E_{coh}) از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{hetero}} - (E_{\text{In}_2\text{O}_3} + E_{\text{NbS}_2}) \quad (۱)$$



شکل ۱: نمودار انرژی کل دو لایه In_2O_3 و NbS_2 بر حسب فاصله بین دو لایه

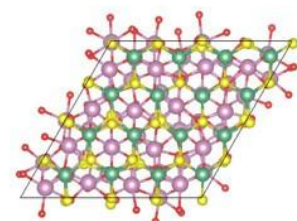
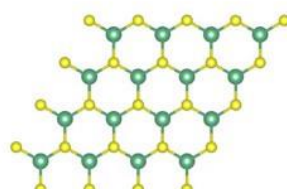
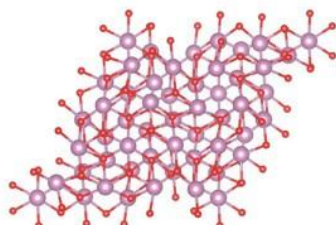
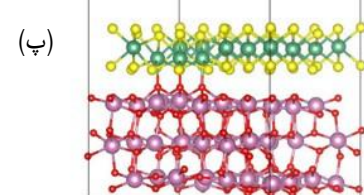
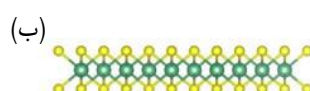
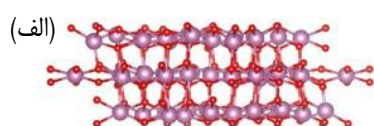
که در آن E_{hetero} انرژی هتروساختار و $E_{\text{In}_2\text{O}_3}$ و E_{NbS_2} به ترتیب انرژی‌های مربوط به لایه‌های In_2O_3 و NbS_2 می‌باشد. برای بررسی ماهیت برهمکنش در سطح مشترک دو لایه In_2O_3 و NbS_2 تغییرات چگالی بار (CDD) تجزیه و تحلیل شد. تغییرات

انرژی در هر چرخه خودسازگار کمتر از $10^{-۶}$ الکترون ولت و برای نیرو کمتر از 0.۰۳ الکترون ولت بر آنگستروم در نظر گرفته شده است. برای جلوگیری از اندرکنش بین لایه‌های $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ با لایه‌های مجاور، فضای خالی بزرگتر از ۱۵ آنگستروم در راستای قائم بر سطح $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ در نظر گرفته شده است.

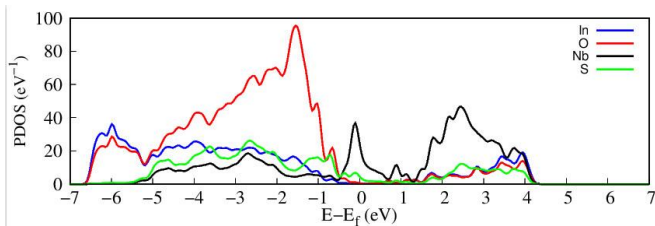
۳- نتایج و بحث

۳-۱- هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$

پیش از بررسی فرآیند جذب، ساختار هندسی و خواص الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. برای ایجاد این هتروساختار، ابتدا صفحه (۱ ۱ ۱) از فاز مکعبی In_2O_3 در یک سوپرسل 2×2 برش داده شد و به یک ساختار هگزاگونال با ابعاد $a=b=14.31 \text{ Å}$ تبدیل شد. این لایه سپس با یک سوپرسل 4×4 از NbS_2 تک لایه هگزاگونال با ابعاد $a=b=13.4 \text{ Å}$ ترکیب گردید که عدم تطابق شبکه‌ای آن حدود ۶٪ محاسبه شد. به منظور تعیین پایدارترین پیکربندی، در ابتدا انرژی کل سیستم در فواصل بین لایه‌ای ۱، ۹ تا ۳، ۲ آنگستروم و با در نظر گرفتن تصحیحات و اندروالسی محاسبه شد. نمودار انرژی بر حسب فاصله بین دو لایه در شکل ۱ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده فاصله 2.1 آنگستروم بین دو لایه که دارای کمینه انرژی می‌باشد، به عنوان فاصله بهینه تعیین شد. پس از تعیین فاصله بهینه، جایگاه تمام اتم‌های هتروساختار دوباره بهینه سازی شد. ساختارهای اولیه لایه‌های In_2O_3 و NbS_2 و همچنین



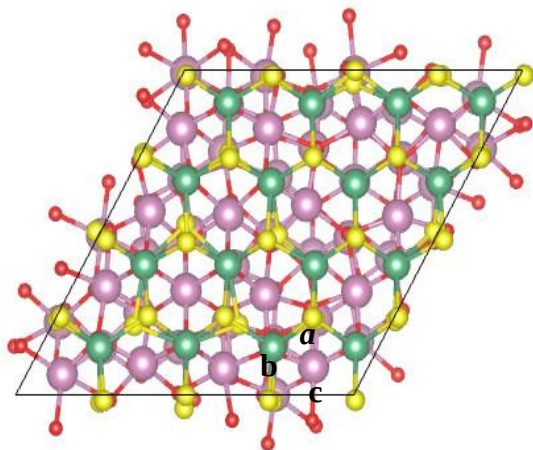
شکل ۲: دید از زاویه جانبی (ردیف اول) و دید از زاویه بالا (ردیف دوم) (الف) سوپر سلول ساخته شده ساختار In_2O_3 (ب) سوپر سلول 4×4 ساختار NbS_2 (پ) هتروساختار بهینه شده $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$



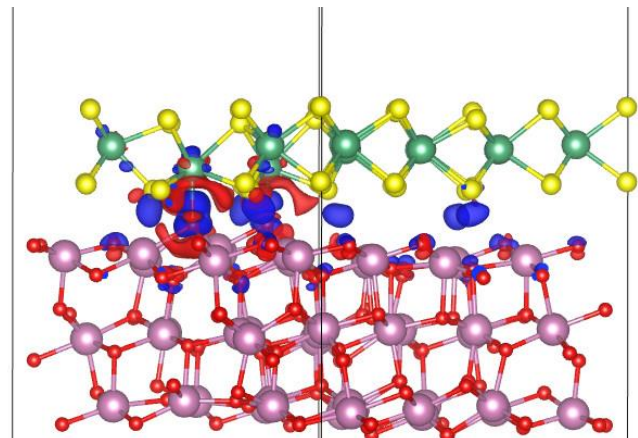
شکل ۴: چگالی حالت‌های تصویر شده بر روی اتم‌های هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$

۲-۳ جذب NO_2 بر روی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$

برای بررسی مکانیسم جذب و برهم‌کنش مولکول NO_2 با هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ و تعیین پایدارترین پیکربندی جذب، سه موقعیت جذب مجزا بر روی سطح NbS_2 در نظر گرفته شده‌است. به طوریکه اتم N مولکول در امتداد مرکز حلقه شش‌ضلعی، بالای اتم S و بالای اتم Nb سطح می‌باشد. این سه موقعیت در شکل ۵ به ترتیب با علائم a و b و c مشخص شده‌است. در هر یک از این موقعیت‌ها، اثر جهت‌گیری فضایی مولکول NO_2 نیز با بررسی دو آرایش متفاوت مطالعه و بررسی شد: پیکربندی "N-Point" که در آن مولکول از سمت اتم نیتروژن به سطح نزدیک می‌شود و پیکربندی "O-Point" که در آن اتم‌های اکسیژن در مجاورت مستقیم با سطح قرار می‌گیرند. در تمام این پیکربندی‌ها، فاصله اولیه مولکول NO_2 از سطح به طور میانگین ۲ آنگستروم در نظر گرفته شد و سپس یک فرآیند بهینه‌سازی هندسی انجام پذیرفت. شکل ۶، ساختارهای نهایی بهینه‌شده برای هر پیکربندی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در



شکل ۵: جایگاه‌های جذب مولکول NO_2 بر روی سطح. جایگاه a در امتداد مرکز حلقه، جایگاه b در امتداد اتم S و جایگاه c در امتداد اتم Nb می‌باشد.



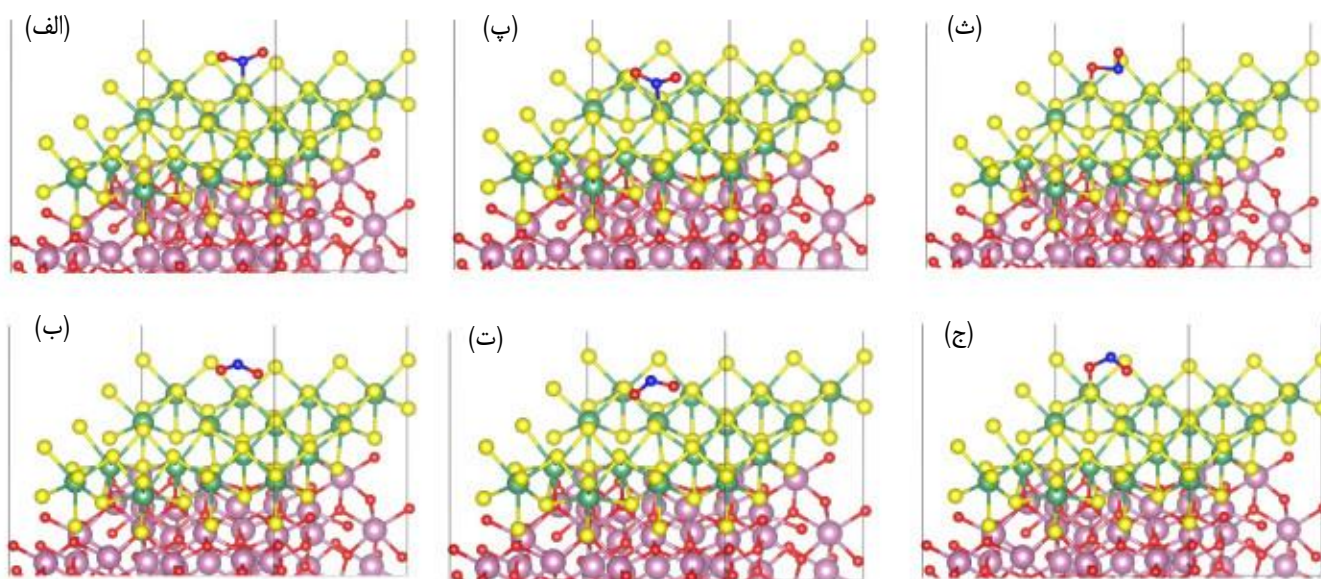
شکل ۳: اختلاف چگالی بار (CDD) محاسبه شده هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$

چگالی بار که با $\Delta\rho$ نشان دادیم، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta\rho = \rho_{hetero} - (\rho_{\text{In}_2\text{O}_3} + \rho_{\text{NbS}_2}) \quad (2)$$

که در آن ρ_{hetero} چگالی بار هترو ساختار و $\rho_{\text{In}_2\text{O}_3}$ و ρ_{NbS_2} به ترتیب چگالی بار لایه In_2O_3 و NbS_2 در هر نقطه می‌باشد. نقشه CDD بدست آمده در شکل ۳ نمایش داده شده است که در آن نواحی آبی رنگ نشان‌دهنده افزایش چگالی الکترونی و نواحی قرمز رنگ نشان‌دهنده کاهش چگالی الکترونی می‌باشند. چنانچه مشاهده می‌شود تمرکز قابل توجهی از چگالی الکترونی در فضای بین دو لایه به ویژه در اطراف اتم‌های O که در راستای اتم‌های Nb قرار گرفته‌اند وجود دارد که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای شیمیایی و فراتر از برهم‌کنش‌های واندروالسی است و مقدار قابل توجه انرژی پیوندی گزارش شده را توجیه می‌کند.

برای بررسی دقیق‌تر خواص الکترونی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ ، طیف چگالی حالت‌های تصویرشده (PDOS) برای هر گونه اتمی در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، حالت‌های انرژی در سطح فرمی وجود دارد که از اوربیتال‌های اتم‌های Nb و S در لایه NbS_2 نشأت می‌گیرند. حضور قابل توجه این حالت‌ها در سطح فرمی، نشان‌دهنده رفتار فلزی و قابلیت هدایت الکتریکی ذاتی این هتروساختار می‌باشد که مناسب برای اهداف حسگری می‌باشد.



شکل ۶: ساختار بهینه شده پس از جذب مولکول NO_2 در پیکربندیهای (الف) $a\text{-N-point}$ (ب) $a\text{-O-point}$ (پ) $b\text{-N-point}$ (ت) $b\text{-O-point}$ (ث) $c\text{-N-point}$ (ج) $c\text{-O-point}$

که ناشی از تضعیف پیوند N-O و تشکیل پیوند جدید S-O در هر دو پیکربندی N-point و O-point می باشد. همچنین انرژی جذب محاسبه شده برای پیکربندی $a\text{-N-point}$ نیز نشان دهنده جدول ۱. فاصله جذب (d)، انرژی جذب (E_{ads}) محاسبه شده پس از بهینه سازی

پیکربندی	d (Å)	E_{ads} (eV)
$a\text{-N-Point}$	۲.۱۴	-۰.۵۸
$a\text{-O-Point}$	۲.۸۶	-۰.۲۶
$b\text{-N-Point}$	۲.۰۴	-۰.۸۴
$b\text{-O-Point}$	۱.۶۱	-۰.۷۸
$c\text{-N-Point}$	۱.۵۷	-۰.۵۶
$c\text{-O-Point}$	۱.۵۹	-۰.۶۲

برهم کنش بین اتم های N و S می باشد. از سوی دیگر، کمترین مقدار انرژی جذب (از نظر قدر مطلق) متعلق به پیکربندی $a\text{-O-point}$ است که بیانگر برهم کنش ضعیف تر بین مولکول و سطح می باشد.

بنابراین با توجه به انرژی های جذب محاسبه شده، جایگاه b (بالای اتم S) به عنوان مطلوب ترین جایگاه جذب شناسایی می شود. بر این اساس، تمرکز

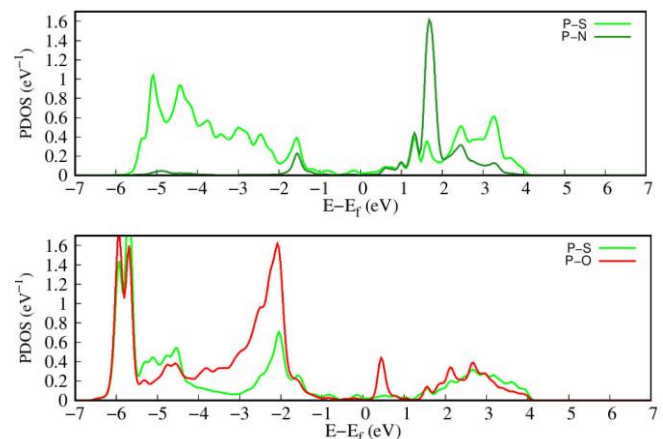
پیکربندی ($a\text{-O-point}$)، بالای حلقه شش ضلعی برهم کنش بین اتم O مولکول و اتم S سطح، موجب انتقال مولکول به سمت اتم S شده است. علاوه بر آن، همان طور که در شکل ۶- (ث) و (ج) ملاحظه می شود، جذب مولکول NO_2 در موقعیت c (بالای اتم Nb) منجر به یک برهم کنش قوی می گردد. در این حالت، برهم کنش قوی میان اتم O مولکول و اتم S سطح، منجر به تغییرات ساختاری چشمگیری در مولکول جذب شده می گردد. این تغییرات شامل افزایش طول پیوند N-O به ۱.۸۲ و ۱.۸۷ آنگستروم و تشکیل هم زمان پیوند S-O با طول ۱.۵۹ و ۱.۵۷ آنگستروم به ترتیب برای پیکربندی های N-Point و O-Point می شود. این تغییرات در پارامترهای ساختاری، تأیید کننده تجزیه مولکول NO_2 بر روی سطح است. نزدیکترین فاصله بین اتم های مولکول و سطح به عنوان فاصله جذب، در جدول ۱ گزارش شده است. پس از بهینه سازی هندسی پیکربندی های جذب، انرژی جذب (E_{ads}) برای هر یک از ساختارهای بهینه شده، مطابق رابطه (۳) محاسبه گردید:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{hetero}/\text{NO}_2} - (E_{\text{hetero}} + E_{\text{NO}_2}) \quad (3)$$

که E_{ads} انرژی جذب، $E_{\text{hetero}/\text{NO}_2}$ انرژی کل ساختار پس از جذب و E_{NO_2} و E_{hetero} به ترتیب انرژی های مولکول تنها در سلول و هتروساختار می باشد. انرژی های جذب محاسبه شده در جدول ۱ گزارش شده است. بر اساس داده های جدول، انرژی جذب در موقعیت b برای پیکربندی های N-point و O-point به ترتیب -۰.۸۴ و -۰.۷۸ الکترون ولت محاسبه شده است. مقادیر منفی و پایین تر این انرژی ها در مقایسه با سایر پیکربندی ها، نشان دهنده برهم کنش قوی بین مولکول NO_2 و سطح در این موقعیت است. در رتبه بعدی، موقعیت c انرژی جذب قابل توجهی دارد

اصلی آنالیزهای آتی بر روی دو پیکربندی موجود در این جایگاه معطوف خواهد شد.

برای بررسی دقیق‌تر برهم‌کنش بین اتمهای موثر در فرآیند جذب، چگالی حالت‌های تصویر شده (PDOS) مربوط به مولکول جذب شده NO_2 و اتم S در جایگاه b از سطح هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ محاسبه و در شکل ۷ ارائه شده است. تحلیل نتایج، همپوشانی قابل ملاحظه‌ای را بین اوربیتال p اتم نیتروژن (N) و اوربیتال p اتم گوگرد (S) در بازه انرژی $[-1 \text{ eV}$ و $-2 \text{ eV}]$ نشان می‌دهد. این همپوشانی درباره انرژی ذکر شده بیانگر برهم‌کنش واندوالسی بین این دو اتم می‌باشد. همچنین در پیکربندی O-point نیز، اوربیتال p اتم اکسیژن (O) متعلق به مولکول NO_2 با اوربیتال p اتم گوگرد در بازه $[-1 \text{ eV}$ و $-6 \text{ eV}]$ همپوشانی معناداری نشان می‌دهد که تاییدی بر وجود برهم‌کنش بین این دو اتم است. به علاوه، مقایسه طیف PDOS مربوط به اتم S قبل و بعد از فرآیند جذب در شکل ۴ و ۷ نشان می‌دهد که چگالی حالت‌های اتم S پس از فرآیند جذب، در مجاورت سطح فرمی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته‌است که نشان دهنده تغییر در خواص الکترونی سطح در اثر جذب مولکول NO_2 می‌باشد.



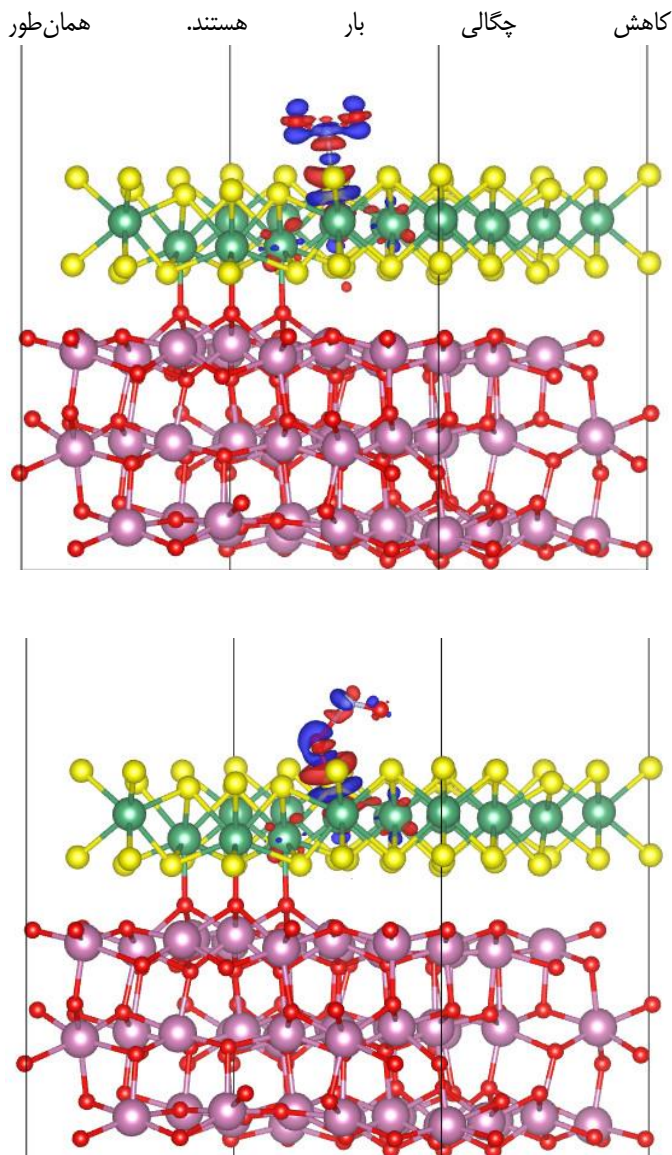
شکل ۷: چگالی حالت‌های تصویر شده بر روی اوربیتال‌های P اتم‌های درگیر در جذب برای پیکربندی‌های (الف) b-O-point و (ب) b-N-point

برای درک بهتر برهم‌کنش بین مولکول NO_2 و سطح هتروساختار و تغییر خواص الکترونی سطح در فرآیند جذب، توزیع فضایی تغییرات چگالی بار ($\Delta\rho$) مورد مطالعه قرار گرفت. این کمیت با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{hetero}/\text{NO}_2} - (\rho_{\text{hetero}} + \rho_{\text{NO}_2}) \quad (4)$$

که در آن $\rho_{\text{hetero}/\text{NO}_2}$ چگالی بار کل سیستم پس از جذب، ρ_{hetero} چگالی بار هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ خالص و ρ_{NO_2} چگالی بار مولکول مجزای NO_2 است.

شکل ۸، توزیع فضایی تغییرات چگالی بار را پس از فرآیند جذب نشان می‌دهند. در این نگاشت، نواحی آبی‌رنگ بیانگر تجمع بار و نواحی قرمز رنگ نشان‌دهنده



شکل ۸: تغییرات چگالی بار در فرآیند جذب مولکول NO_2 در پیکربندی (الف) O-Point و (ب) N-Point

که مشاهده می‌شود، چگالی بار بر روی اتم‌های اکسیژن مولکول در پیکربندی O-Point و نیتروژن مولکول در پیکربندی N-Point افزایش یافته است. همچنین تجمع بار در ناحیه کوچکی در فضای بین مولکول و سطح، نشان دهنده یک برهم‌کنش قوی می‌باشد. برای کمی‌سازی میزان انتقال بار، محاسبات آنالیز بار بدر انجام شد [۲۶]. نتایج حاکی از آن است که در فرآیند جذب بر روی جایگاه S، مولکول NO_2 در پیکربندی‌های O- و N-point به ترتیب ۰.۱۵ و ۰.۵۳ الکترون از سطح دریافت می‌کند. این نتایج به وضوح نشان می‌دهد که مولکول NO_2 به عنوان پذیرنده بار و سطح هتروساختار به عنوان دهنده بار عمل می‌کند. چنین تغییرات محسوسی در چگالی بار در طول فرآیند جذب، گواه روشنی بر پتانسیل بالای هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ برای کاربرد در ادوات حسگری گازهای سمی است.

۴- نتیجه گیری:

در این پژوهش قابلیت و کارایی هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ به عنوان یک بستر جاذب و یک حسگر برای مولکول NO_2 با استفاده از مطالعات نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان میدهد که این هتروساختار با انرژی پیوند منفی قابل توجه به اندازه -5.75 الکترون ولت از نظر انرژی یک ساختار پایدار می باشد. محاسبات چگالی حاتهای تصویر شده ماهیت فلزی این هتروساختار را که عمدتاً ناشی از اوربیتالهای P اتمهای Nb می باشد، تایید می کند.

بررسی مکانیسم جذب نشان می دهد که مولکول NO_2 با انرژی جذب قابل توجه بر روی سطح NbS_2 جذب می شود. قوی ترین برهمکنش در جایگاه b اتفاق می افتد که به ترتیب دارای انرژی های جذب -0.84 و -0.78 الکترون ولت به ترتیب برای جهت گیری های N-Point و O-Point می باشد. جذب مولکول NO_2 موجب ایجاد تغییرات اساسی در ساختار الکترونی هتروساختار می گردد. چنانچه نتایج تحلیل بار بدر نشان می دهد که در فرآیند جذب، بارالکتریکی از سطح به مولکول منتقل می شود و همچنین چگالی حالتها در سطح فرمی دچار تعدیل می شود. این امر منجر به تغییر در رسانایی هتروساختار می گردد که اساس عملکرد حسگرهای مقاومتی می باشند. بر پایه این یافته ها، هتروساختار $\text{In}_2\text{O}_3/\text{NbS}_2$ گزینه ای امیدبخش برای طراحی حسگرهای نسل جدید با حساسیت بالا جهت تشخیص گاز آلاینده NO_2 پیشنهاد می گردد.

مراجع

- [1] U. Latza, S. Gerdes, X. Baur, "Effects of nitrogen dioxide on human health: Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006," International Journal of Hygiene and Environmental Health Effects of nitrogen dioxide on human health: Systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006, 212(3), 271-87, 2009.
- [2] S. Tyagi, M. Chaudhary, A. K. Ambedkar, K. Sharma, Y. K. Gautam, B. P. Singh, "Metal oxide nanomaterial-based sensors for monitoring environmental NO_2 and its impact on the plant ecosystem: a review," Sensors & Diagnostics Metal oxide nanomaterial-based sensors for monitoring environmental NO_2 and its impact on the plant ecosystem: a review, 1(1), 106-29, 2022.

[3] D. J. Buckley, N. C. G. Black, E. G. Castanon, C. Melios, M. Hardman, O. Kazakova, "Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring," 2D Materials Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring, 7(3), 032002, 2020.

[4] A. Gurlo, "Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO and WO_3 case studies," Nanoscale Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO and WO_3 case studies, 3(1), 154-65, 2011.

[5] D. R. Miller, S. A. Akbar, P. A. Morris, "Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review," Sensors and Actuators B: Chemical Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, 204, 250-72, 2014.

[6] Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, R. Kumar, Y. Gui, Z. Zhao, C. Tang, S. Zhu, "Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO_2 nanomaterials," Ceramics International Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO_2 nanomaterials, 44(4), 4392-9, 2018.

[7] S. S. Shendage, V. L. Patil, S. A. Vanalakar, S. P. Patil, N. S. Harale, J. L. Bhosale, J. H. Kim, P. S. Patil, "Sensitive and selective NO_2 gas sensor based on WO_3 nanoplates," Sensors and Actuators B: Chemical Sensitive and selective NO_2 gas sensor based on WO_3 nanoplates, 240, 426-33, 2017.

[8] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, X. Correig, "Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO_3 thin-film sensors," Sensors and

enhancement of WS₂ monolayer adsorption of toxic gases by doping with Cu atom," Structural Chemistry First-principles study: enhancement of WS₂ monolayer adsorption of toxic gases by doping with Cu atom, 36, 1585-95, 2025.

[15] S.-q. Zhu, C. Xu, M.-y. Li, C.-s. He, J.-C. Ye, X. Li, "WS₂-based gas sensors: Strategies for performance optimization and emerging trends," Microchemical Journal WS₂-based gas sensors: Strategies for performance optimization and emerging trends, 218, 115655, 2025.

[16] Y. Kim, K. C. Kwon, S. Kang, C. Kim, T. H. Kim, S.-P. Hong, S. Y. Park, J. M. Suh, M.-J. Choi, S. Han, H. W. Jang, "Two-Dimensional NbS₂ Gas Sensors for Selective and Reversible NO₂ Detection at Room Temperature," ACS Sensors Two-Dimensional NbS₂ Gas Sensors for Selective and Reversible NO₂ Detection at Room Temperature, 4(9), 2395-402, 2019.

[17] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, "Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_{2-x} ," Physical Review B Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_{2-x} , 83(24), 245213, 2011.

[18] Y. Zhang, L. Yin, J. Chu, T. A. Shifa, J. Xia, F. Wang, Y. Wen, X. Zhan, Z. Wang, J. He, "Edge-Epitaxial Growth of 2D NbS₂-WS₂ Lateral Metal-Semiconductor Heterostructures," Advanced Materials Edge-Epitaxial Growth of 2D NbS₂-WS₂ Lateral Metal-Semiconductor Heterostructures, 30(40), 1803665, 2018.

[19] P. Lu, K. Liu, Y. Liu, Z. Ji, X. Wang, B. Hui, Y. Zhu, D. Yang, L. Jiang, "Heterostructure with tightly-bound interface between In₂O₃ hollow fiber

Actuators B: Chemical Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO₃ thin-film sensors, 105(2), 271-7, 2005.

[9] Z. Cai, H. Kim, "Recent advances in MXene gas sensors: synthesis, composites, and mechanisms," npj 2D Materials and Applications Recent advances in MXene gas sensors: synthesis, composites, and mechanisms, 9(1), 66, 2025.

[10] N. Nath, S. Chakroborty, T. Bal, R. Chourasia, A. R. Panda, P. K. Pandey, B. P. Singh, R. K. Dey, J. Malviya, C. Chakraborty, "MXene-enhanced CO₂ sensors: a comprehensive review on mechanisms, challenges, and environmental impact," Discover Applied Sciences MXene-enhanced CO₂ sensors: a comprehensive review on mechanisms, challenges, and environmental impact, 7(7), 761, 2025.

[11] K. Lee, R. Gatensby, N. McEvoy, T. Hallam, G. S. Duesberg, "High-Performance Sensors Based on Molybdenum Disulfide Thin Films," Advanced Materials High-Performance Sensors Based on Molybdenum Disulfide Thin Films, 25(46), 6699-702, 2013.

[12] Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang, "Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications," Small Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications, 8(19), 2994-9, 2012.

[13] T. H. Kim, Y. H. Kim, S. Y. Park, S. Y. Kim, H. W. Jang. Two-Dimensional Transition Metal Disulfides for Chemoresistive Gas Sensing: Perspective and Challenges. Chemosensors [Internet]. 2017; 5(2):[15 p.].

[14] D. Zhao, Y. Wen, Z. Li, Y. Cui, Y. Zhao, T.-F. Lu, M. He, Z. Zhang, "First-principles study:

Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, 27(15), 1787-99, 2006.

[25] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Physical Review B Special points for Brillouin-zone integrations, 13(12), 5188-92, 1976.

[26] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, "A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias," Journal of Physics: Condensed Matter A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, 21(8), 084204, 2009.

and ZnIn₂S₄ nanosheet toward efficient visible light driven hydrogen evolution," Applied Catalysis B: Environment and Energy Heterostructure with tightly-bound interface between In₂O₃ hollow fiber and ZnIn₂S₄ nanosheet toward efficient visible light driven hydrogen evolution, 345, 123697, 2024.

[20] G. Jiao, P. Jia, Y. Zhang, H. Zhang, J. Zhai, Z. Ding, D. Zhang, "Construction of high-performance Fe₂O₃-In₂O₃ heterostructure-based hydrogen gas sensor: Experimental and DFT calculation," Journal of Alloys and Compounds Construction of high-performance Fe₂O₃-In₂O₃ heterostructure-based hydrogen gas sensor: Experimental and DFT calculation, 1026, 180378, 2025.

[21] X. Zhao, M. Huang, B. Deng, K. Li, F. Li, F. Dong, "Interfacial engineering of In₂O₃/InN heterostructure with promoted charge transfer for highly efficient CO₂ reduction to formate," Chemical Engineering Journal Interfacial engineering of In₂O₃/InN heterostructure with promoted charge transfer for highly efficient CO₂ reduction to formate, 437, 135114, 2022.

[22] G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Physical Review B Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, 54(16), 11169-86, 1996.

[23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Physical Review Letters Generalized Gradient Approximation Made Simple, 77(18), 3865-8, 1996.

[24] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," Journal of Computational Chemistry



Electronic Properties and NO₂ Gas Adsorption Behavior of the In₂O₃/NbS₂ Heterostructure: A Density Functional Theory Study

Mina Yaghoobi Notash

Molecular Simulation Lab, Department of basic sciences, Faculty of physics, Azarbaijan Shahid Madani university, Tabriz

Received: 2025-10-03

Revised: 2025-11-20

Accepted: 2026-01-22

Abstract: In this study, the geometric and electronic properties of the In₂O₃/NbS₂ heterostructure and its potential for NO₂ gas detection and sensing were investigated using density functional theory (DFT) calculations. The calculations of adsorption energy, charge transfer, and density of states reveal a significant interaction between the heterostructure and the NO₂ molecule. The calculated adsorption energy for the NO₂ molecule in its most stable configuration is -0.84 eV. Furthermore, based on Bader charge analysis, the NO₂ molecule gains 0.325 electrons from the surface, indicating notable interaction between the molecule and the surface. Analysis of the projected density of states also confirms strong orbital hybridization between the atoms of the molecule and the surface. The considerable changes in the electronic properties of the heterostructure following adsorption suggest In₂O₃/NbS₂ as a promising candidate for the design of high-sensitivity and high-selectivity NO₂ gas sensors.

Keywords: In₂O₃/NbS₂ heterostructure, Density functional theory, Adsorption energy, Bader charge analysis, projected density of states.

Corresponding Author. Email: m.yaghoobi@azaruniv.ac.ir

How to Cite This Article:

Yaghoobi Notash M. Electronic Properties and NO₂ Gas Adsorption Behavior of the In₂O₃/NbS₂ Heterostructure: A Density Functional Theory Study. Nanomeghyas. 2026;12(4):e735989 (In Persian). doi: 10.22034/ns.2026.2081602.1418



This is an open access article under the CC-BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).