

利用掺杂提高石墨烯吸附二氧化氮的 敏感性及光学性质的理论计算*

朱洪强^{1)†} 罗磊¹⁾ 吴泽邦¹⁾ 尹开慧¹⁾ 岳远霞¹⁾
杨英¹⁾ 冯庆¹⁾ 贾伟尧^{2)‡}

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)

2) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2024 年 7 月 16 日收到; 2024 年 9 月 6 日收到修改稿)

为了研究 NO_2 在未掺杂石墨烯和掺杂石墨烯 (N 掺杂、Zn 掺杂、N-Zn 双掺杂) 上的吸附, 本工作采用密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势对其吸附过程进行模拟. 计算了石墨烯表面吸附 NO_2 分子的吸附能、Mulliken 分布、差分电荷密度、态密度和光学性质. 研究表明, 与未掺杂石墨烯表面相比, 掺杂石墨烯表面对吸附 NO_2 表现出了更高的敏感性, 吸附能大小顺序为: N-Zn 双掺杂表面 > Zn 掺杂表面 > N 掺杂表面 > 未掺杂表面. 未掺杂石墨烯和 N 掺杂石墨烯表面与 NO_2 的相互作用较弱, 是物理吸附. Zn 掺杂和 N-Zn 双掺杂石墨烯表面与 NO_2 之间形成了化学键, 是化学吸附. 在可见光范围内, 3 种掺杂方式中 N-Zn 双掺杂表面对于提高石墨烯光学性能效果最佳, 其吸收系数和反射系数的峰值较未掺杂石墨烯表明分别提高了约 1.12 倍和 3.42 倍. N-Zn 双掺杂石墨烯不但能增强表面与 NO_2 的相互作用, 同时也能提高材料的光学性能, 这为基于石墨烯基底的 NO_2 气体检测传感提供了理论支撑和实验指导.

关键词: NO_2 , 石墨烯, 吸附, 第一性原理

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

CSTR: 32037.14.aps.73.20240992

DOI: 10.7498/aps.73.20240992

1 引言

当今工业生产能源主要来自化石燃料, 而化石燃烧会产生大量有毒有害气体, 其中二氧化氮 (NO_2) 作为燃烧后的主要污染产物, 会对人类的生产生活带来严重危害 [1-3]. 一方面, NO_2 进入臭氧层后, 会加速大气的破坏; 另一方面, 它在阳光的照射下容易转化为光化学烟雾, 在水氧环境下形成

硝酸, 危害人类呼吸道健康, 也会对建筑、土壤、植物等造成腐蚀伤害 [4-7]. 无论是从工业生产方面考虑, 还是从农业、环境安全考虑, 如何能有效地俘获和检测环境中 NO_2 的问题都亟待解决. 因此寻找一种灵敏度高、选择性强的高性能 NO_2 传感器成为当下研究的热点 [8-11].

石墨烯是一种以 sp^2 杂化呈蜂巢晶格排列组成的单层纳米结构, 其独特的结构表现出优异的光、电、热等性能 [12]. 与传统气体传感材料相比,

* 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTB2023SCQ-MSX0207, CSTB2023SCQ-MSX0425)、重庆市教委科学技术研究计划 (批准号: KJQN202200569, KJQN202200507, KJQN202300513, KJZD-K202300516)、重庆市高等教育教学改革研究项目 (批准号: 223145) 和重庆市研究生教育“课程思政”示范项目 (批准号: YKCSZ23102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 20132013@cqu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wyjia@swu.edu.cn

石墨烯较大的比表面积和较高载流子迁移率会表现出更好的灵敏度和选择性^[13-15]. 这些特点使其成为最具潜力的气体传感基底材料, 拥有巨大的应用前景, 受到了广泛的关注和研究^[16,17]. Zhang 等^[18]发现过渡金属掺杂石墨烯, 可以加强石墨烯对碳酰氯的吸附; Choudhuri 等^[19]研究了 CO 和 CO₂ 气体在非金属掺杂石墨烯上的吸附过程, 发现掺杂石墨烯对气体分子的选择性和灵敏度更好. Shukri 等^[20]和 Shamim 等^[21]的研究表明, 通过引入适当的掺杂剂或缺陷对石墨烯进行改性, 可以提高石墨烯对 CO, NO, SO₂ 和其他分子的灵敏度. Zhang 等^[22]和 Jia 等^[23]研究表明贵金属元素掺杂可以提高石墨烯对 NO₂ 分子的敏感性. 但在 NO₂ 分子在石墨烯上吸附的研究中, 石墨烯掺杂的元素多为贵金属. 其制备成本较高, 同时贵金属材料的储备量也相对缺乏. 因此, 要实现基于石墨烯基底的 NO₂ 气体传感的大规模应用, 就必须找到一种低成本、吸附效果好的其他元素来替代贵金属. 因此本文选择基于密度泛函理论 (DFT) 体系下的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了 N 掺杂、Zn 掺杂、N-Zn 双掺杂 3 种掺杂石墨烯表面吸附 NO₂ 的原子结构、Mulliken 电荷分布、差分电荷密度、态密度以及光学性质. 扩展掺杂石墨烯在气体吸附和传感的应用, 同时也为基于石墨烯材料的传感研究提供理论支持.

2 模型构建和计算方法模型构建和计算方法

本文采用了 CASTEP 软件包^[24] 计算了石墨烯表面对 NO₂ 分子的吸附. 考虑到色散相互作用、长程电子关联效应、范德瓦耳斯力等影响, 为

了让计算结果更准确, 采取了广义梯近似下 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换关联泛函与 DFT-D2 色散校正进行几何结构优化^[25,26]; 运用平面波超软赝势方法, 离子势用赝势替代描述电子与离子实的相互作用; Kohn-Sham 方程和能量泛函采用自洽求解. 构建了 4×4×1 含有 32 个原子的超晶胞模型, 如图 1 所示. 为了避免层间相互作用, 真空层设置为 20 Å, 平面波截断能设置为 $E_{\text{cut}} = 430$ eV, 原子力收敛精度设置为 0.03 eV/Å, 能量自洽精度收敛为 5×10^{-7} eV/atom, 原子内应力为 0.05 GPa, 布里渊区 k -point 设置为 4×4×1. 石墨烯表面吸附 NO₂ 的吸附能 E_{ads} 为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{gas+graphene}} - (E_{\text{graphene}} + E_{\text{gas}}), \quad (1)$$

其中 E_{gas} 为单个 NO₂ 气体分子的能量, E_{graphene} 为未吸附 NO₂ 分子的石墨烯能量, $E_{\text{gas+graphene}}$ 为整个吸附体系的总能量^[27]. E_{ads} 为正时, 吸附过程为吸热过程, 体系能量变高, 吸附不易发生; E_{ads} 为负时, 吸附过程为放热过程, 体系能量降低, 结构更稳定, 吸附易发生.

3 结果与讨论

3.1 吸附距离及吸附能

优化后石墨烯表面吸附 NO₂ 分子的原子结构如图 2 所示. 石墨烯表面吸附 NO₂ 分子前后的吸附距离和吸附能如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 所有石墨烯表面吸附 NO₂ 的吸附能均为负值, 吸附后体系的能量更低更为稳定. 根据文献^[28]报道吸附能大于 -0.6 eV 时为物理吸附, 小于 -0.8 eV 时为化学吸附. 因此, 未掺杂石墨烯和 N 掺杂石墨烯吸附 NO₂ 为物理吸附, 其相互作用较弱. 而 Zn 掺

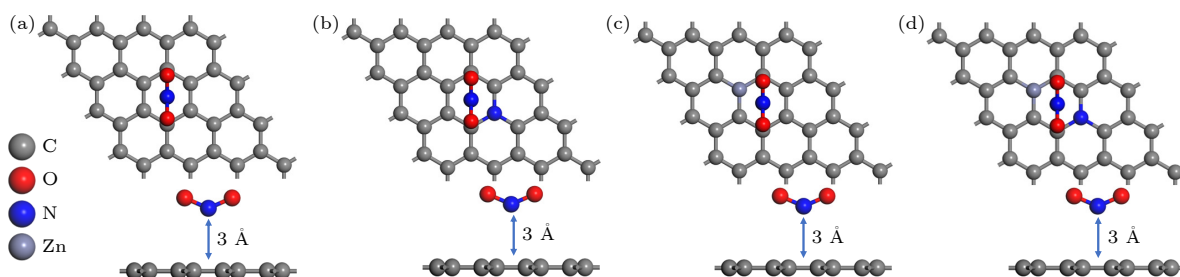


图 1 石墨烯表面吸附 NO₂ 分子结构的俯视图和侧视图 (a) 未掺杂石墨烯; (b) N 掺杂石墨烯; (c) Zn 掺杂石墨烯; (d) N-Zn 双掺杂石墨烯

Fig. 1. Structure of NO₂ adsorbed on graphene surface: (a) Pristine graphene; (b) N-doped graphene; (c) Zn-doped graphene; (d) N-Zn co-doped graphene.

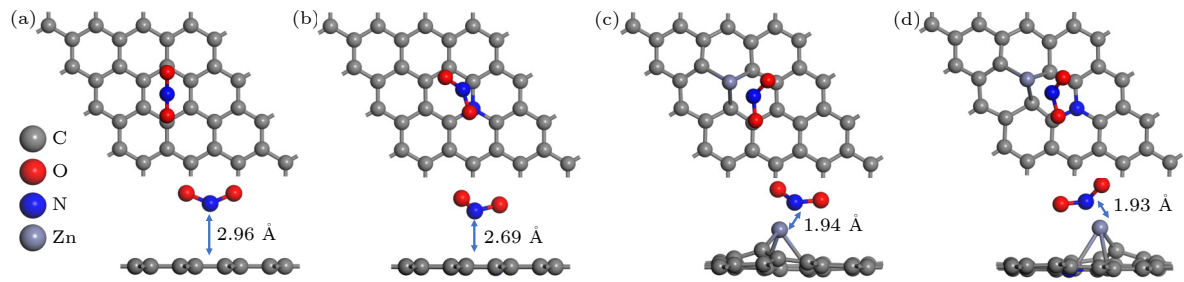


图 2 优化后石墨烯表面吸附 NO₂ 分子结构的俯视图和侧视图 (a) 未掺杂石墨烯; (b) N 掺杂石墨烯; (c) Zn 掺杂石墨烯; (d) N-Zn 双掺杂石墨烯

Fig. 2. Top and side views of the molecular structure of NO₂ adsorbed on the optimized graphene surface: (a) Pristine graphene; (b) N-doped graphene; (c) Zn-doped graphene; (d) N-Zn co-doped graphene.

表 1 石墨烯表面吸附 NO₂ 的距离和吸附能
Table 1. The distance and adsorption energy of NO₂ adsorption on graphene surface.

模型	初始距离/Å	优化后距离/Å	吸附能/eV
未掺杂石墨烯	3.00	2.96	-0.22
N掺杂	3.00	2.73	-0.69
Zn掺杂	3.00	1.94	-4.80
N-Zn双掺杂	3.00	1.93	-4.97

杂石墨烯和 N-Zn 双掺杂石墨烯的吸附能从未掺杂石墨烯表面的-0.2 eV 变至- 4 eV, 并且 NO₂ 与这两种表面的距离也急剧缩短, 说明 Zn 掺杂石墨烯和 N-Zn 双掺杂石墨烯表面与气体分子发生了强烈的相互作用, 吸附方式为化学吸附. 我们推测 Zn 掺杂石墨烯和 N-Zn 双掺杂石墨烯表面与 NO₂ 分子之间可能形成了化学键.

3.2 电荷转移分析

NO₂ 分子的 Mulliken 电荷分布如表 2 所示. 未掺杂石墨烯和掺杂石墨烯表面都与 NO₂ 分子发生了电荷转移, 从电荷转移数量看来, N-Zn 双掺杂表面 (-0.60e) > Zn 掺杂表面 (-0.59e) > N 掺杂表面 (-0.48e) > 未掺杂表面 (-0.25e). 所有模型都是石墨烯表面上的电子转移到 NO₂ 分子上, 这说明 NO₂ 分子是作为电子受体的存在, 被石墨烯表面所还原; 并且石墨烯表面吸附的 NO₂ 分子键长变化量与电荷转移趋势一致. 从电荷转移量和 NO₂ 分子键长变化来看, 掺杂石墨烯表面与 NO₂ 分子间的相互作用强于未掺杂石墨烯与 NO₂, 掺杂有利于提高石墨烯气体传感性能.

图 3 为石墨烯表面吸附 NO₂ 分子的总电子密度等面图 (TCD)、电荷密度差图 (CDD) 和电子密

表 2 NO₂ 分子的 Mulliken 的电荷分布
Table 2. Mulliken charge distribution of NO₂.

模型	种类	s电子	p电子	总电子	电荷/e	分子带电荷/e	布居数	键长/Å
NO ₂	N	1.39	3.18	4.57	0.44	0	0.68	1.23
	O	1.85	4.36	6.22	-0.22			
	O	1.85	4.36	6.22	-0.22			
未掺杂石墨烯	N	1.46	3.21	4.67	0.33	-0.25	0.63	1.24
	O	1.86	4.44	6.29	-0.29			
	O	1.86	4.44	6.29	-0.29			
N掺杂	N	1.51	3.23	4.74	0.26	-0.48	0.60	1.25
	O	1.86	4.53	6.39	-0.38			
	O	1.86	4.51	6.36	-0.36			
Zn掺杂	N	1.48	3.40	4.88	0.12	-0.59	0.67	1.26
	O	1.86	4.50	6.36	-0.36			
	O	1.86	4.49	6.35	-0.35			
N- Zn双掺杂	N	1.49	3.40	4.88	0.11	-0.60	0.67	1.27
	O	1.86	4.51	6.37	-0.37			
	O	1.86	4.48	6.34	-0.34			

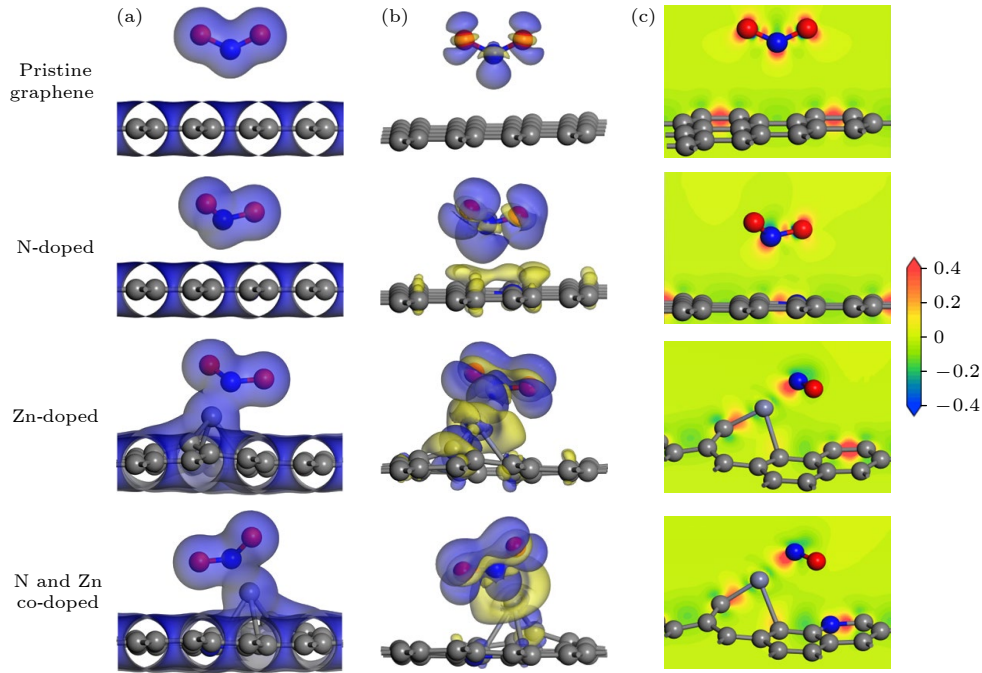


图3 石墨烯表面吸附 NO_2 分子 (a) 总电子密度等面图 (TCD)、(b) 电荷密度差图 (CDD) 和 (c) 电子密度差图 (EDD). TCD 图等面设为 $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$; CDD 图等面设为 $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 蓝色代表电子积累, 黄色代表电子耗尽; EDD 图红色代表电荷聚集, 蓝色代表电荷耗尽

Fig. 3. (a) Charge density difference (CDD), (b) total charge density (TCD), and (c) electron density difference (EDD) plots of NO_2 molecules adsorbed on different graphene surfaces. The isosurfaces of TCD plots are set to $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$; the isosurfaces of CDD plots are set to $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$, blue represents electron accumulation and yellow represents electron depletion; in EDD plots, red represents charge accumulation and blue represents charge depletion.

度差图 (ECD). 从图 3(a), (c) 可以清楚看出, 未掺杂石墨烯表面和 N 掺杂石墨烯表面与 NO_2 分子间不存在电子轨道重叠, 表明未掺杂石墨烯和 N 掺杂石墨烯没有与 NO_2 形成化学键, 它们之间的相互作用较弱. 但 Zn 掺杂石墨烯表面和 N-Zn 双掺杂石墨烯表面与 NO_2 存在明显的电子轨道重叠, 说明这两种材料表面与气体分子之间形成了化学键, 它们之间有着强烈的相互作用. 从图 3(b) 可以看出, 未掺杂石墨烯表面、掺杂石墨烯表面和吸附的 NO_2 分子之间发生了明显的电荷转移. 在石墨烯表面吸附 NO_2 分子的过程中, NO_2 气体分子上发生电荷积累, 石墨烯表面的吸附位置发生了电荷耗散. 这些结论与吸附能的预测和 Mulliken 电荷分析结果相吻合.

3.3 表面电子态密度

为了进一步讨论分析未掺杂、N 掺杂、Zn 掺杂、N-Zn 双掺杂石墨烯表面吸附 NO_2 分子后的电子能量情况, 本文计算了不同石墨烯表面吸附 NO_2 分子后的态密度, 如图 4 所示. 可以看出, 掺杂表面的态密度较未掺杂表面整体向价带偏移; 价带的

波峰数量减少, 最大的波峰的数值变大; 导带的波峰数量减少; 费米能级附近杂质能级峰值也发生改变. 这些现象表明掺杂体系的电子性质较未掺杂石墨烯可能发生了改变. 这是由掺杂原子的电子杂化作用, 如图 4(d) 中的 N 的 2p, Zn 的 3d 电子与 C 原子 2p 电子的协同作用, 改变了共掺体系的态密度. 态密度的这些变化, 特别是在费米能级附近区域的变化, 可能提高石墨烯的光电性能, 这对基于石墨烯基底的传感有利.

3.4 介电函数、吸收谱和反射谱

我们计算了石墨烯材料的介电函数、吸收谱和反射谱. 材料的光学性质可以用介电函数来描述, 因为电子跃迁能量远大于声子扰动的能量, 所以电子吸收光子能量由低能级向高能级跃迁时会受到辐射电场的微扰影响可以忽略. 介电函数的实部与虚部是描述材料吸收与释放光子过程的函数, 其复数形式 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 描述的是电子跃迁过程, 式中 ε_1 和 ε_2 分别为 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$, $\varepsilon_2 = 2nk$ [29], 其中 n 为折射率, k 为波数. 介电函数的实部与虚部能够通过 Kramers-Kronig 色散关系推导, 此外

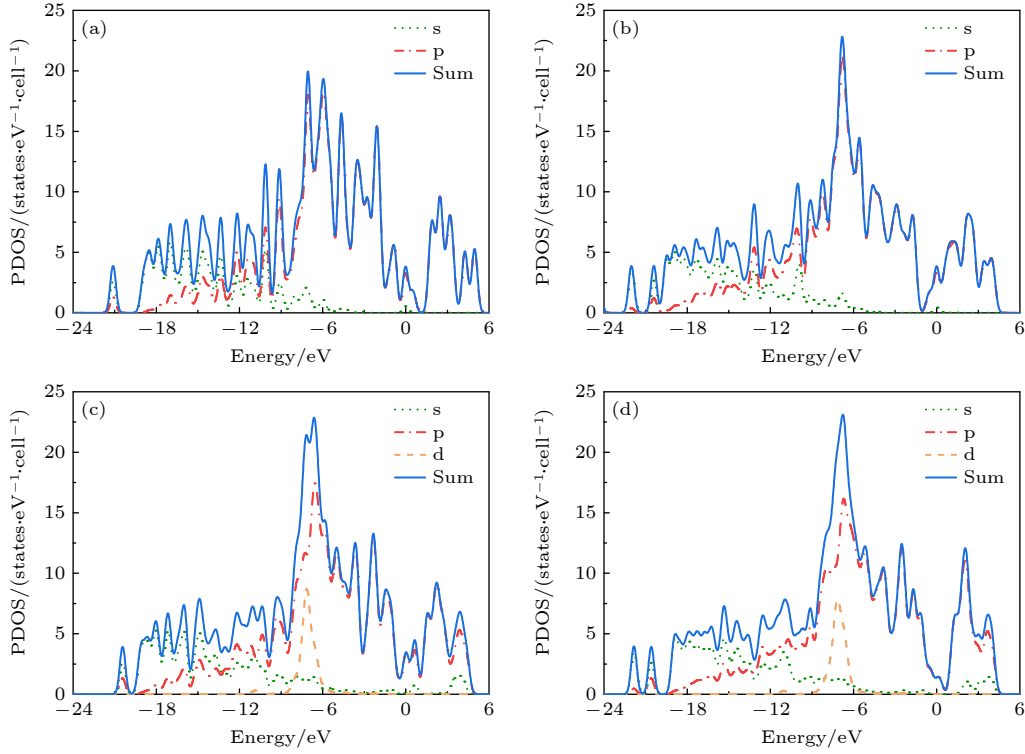


图 4 石墨烯表面吸附 NO_2 分子的分态密度 (a) 未掺杂石墨烯; (b) N 掺杂石墨烯; (c) Zn 掺杂石墨烯; (d) N-Zn 双掺杂石墨烯
Fig. 4. Fractional density of adsorbed NO_2 molecules on graphene surfaces: (a) Pristine graphene; (b) N-doped graphene; (c) Zn-doped graphene; (d) N-Zn co-doped graphene.

吸收系数 $I(\omega)$ 和反射率 $R(\omega)$ 同样可以通过 Kramers-Kronig 色散关系推导得出, ω 为角频率. 介电函数公式如下^[30]:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (3)$$

可见光范围内 (360—780 nm) 石墨烯表面吸附 NO_2 前后的介电函数虚部如图 5 所示. 在 360—470 nm 范围内, 掺杂石墨烯表面的虚部数值略小于在未掺杂石墨烯表面. 在 470—780 nm 范围内, 掺杂石墨烯表面的虚部数值大于未掺杂石墨烯表面. 其中, 只有 N-Zn 双掺杂石墨烯虚部数值在 670 nm 之后改变下降趋势, 变为上升趋势.

吸收率越高说明基态电子吸收光子能量跃迁至激发态的电子数量多, 进而反映出材料对光的响应能力越好. 反射率越高说明电子吸收光子能量跃迁至激发态越多, 释放能量跃迁回低能级的电子也就越多. 石墨烯表面吸附 NO_2 分子的吸收谱和反射谱如图 6 所示. 从图 6(a) 可知, 在可见光范围内, 未掺杂石墨烯表面的吸收系数峰值出现在

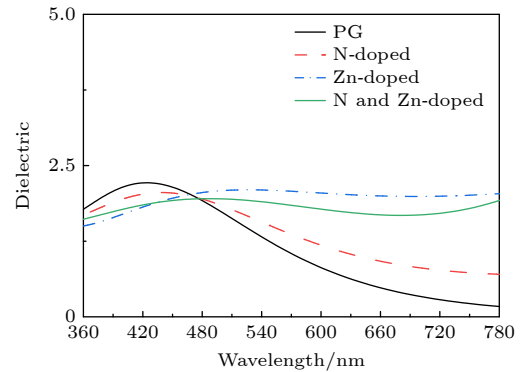


图 5 石墨烯的介电函数虚部

Fig. 5. The imaginary parts of the dielectric function of graphene.

362 nm 处, 约为 40300 cm^{-1} , N 掺杂石墨烯的吸收系数略高于未掺杂石墨烯. Zn 掺杂石墨烯和 N-Zn 双掺杂石墨烯在 420 nm 后远大于未掺杂石墨烯的吸收系数, 其中 N-Zn 双掺杂石墨烯的吸收系数最大, 在 360 nm 处达到峰值为 45500 cm^{-1} . 从图 6(b) 可知, 未掺杂石墨烯表面的反射系数峰值出现在 408 nm 处约为 0.12, N 掺杂石墨烯和 Zn 掺杂石墨烯的反射系数略高于未掺杂石墨烯. N-Zn 双掺杂石墨烯远大于未掺杂石墨烯的反射系数, N-Zn 双掺杂石墨烯在 780 nm 处达到峰值为 0.41.

N-Zn 双掺杂石墨烯的吸收系数和反射系数较未掺杂石墨烯峰值分别提高了约 1.12 倍和 3.42 倍。

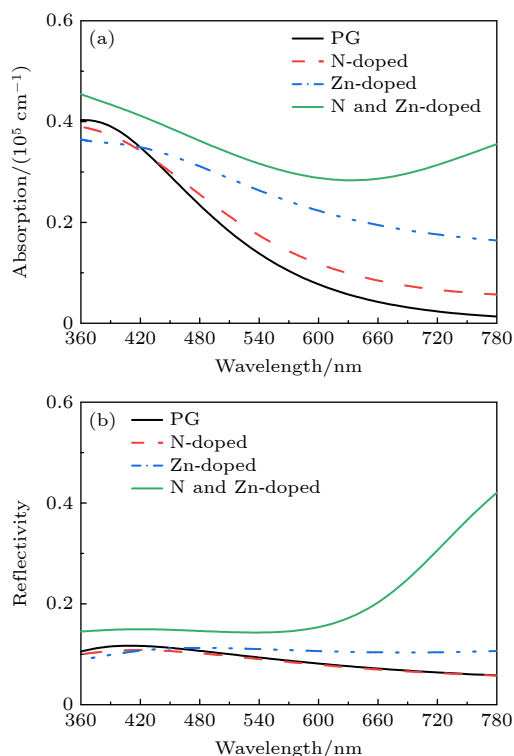


图 6 石墨烯的 (a) 吸收谱和 (b) 反射谱
Fig. 6. (a) Absorption spectrum and (b) reflection spectrum of graphene.

通过对石墨烯表面掺杂前后吸附 NO_2 分子的介电函数、吸收谱和反射谱的比较分析可以发现:吸收谱和反射谱的走势符合介电函数的分布;在可见光范围内, N-Zn 双掺杂能大幅度提高石墨烯表面吸附 NO_2 的光学性能, 有利于基于石墨烯基底的 NO_2 气体传感。

4 结 论

综上所述, 利用基于 DFT 的第一性原理计算方法研究了石墨烯表面吸附 NO_2 分子的微观机制和光学性能。

1) 从吸附能和电荷转移分析来看, 石墨烯表面吸附 NO_2 分子, 吸附能均为负值, 吸附后体系更稳定; NO_2 分子与石墨烯表面之间发生电荷转移, NO_2 分子被表面还原; 未掺杂石墨烯和 N 掺杂石墨烯吸附方式为物理吸附, Zn 掺杂和 N-Zn 双掺杂石墨烯为化学吸附; 掺杂石墨烯表面与 NO_2 分子间的相互作用强于未掺杂石墨烯与 NO_2 。

2) 从介电函数、吸收谱和反射谱来看, 在可见

光范围内, 掺杂提高了石墨烯表面的光学性能。其中, N-Zn 双掺杂石墨烯的改善效果最好, 吸收系数和反射系数峰值较未掺杂石墨烯表面的峰值分别提高了约 1.12 倍和 3.42 倍。

本文的研究加深了对石墨烯表面吸附 NO_2 过程的理解, 通过掺杂方法提高了石墨烯吸附 NO_2 后的光学性能, 为进一步研究该材料对 NO_2 的传感特性提供了理论依据。

参考文献

- [1] Cooper M J, Martin R V, Hammer M S, Levelt P F, Veeckind P, Lamsal L N, Krotkov N A, Brook J R, McLinden C A 2022 *Nature* **601** 380
- [2] Gholami F, Tomas M, Gholami Z, Vakili M 2020 *Sci. Total Environ.* **714** 136712
- [3] Wang S, Liu J, Yi H, Tang X L, Yu Q J, Zhao S Z, Gao F Y, Zhou Y S, Zhong T T, Wang Y X 2022 *Chemosphere* **291** 132917
- [4] Lim H, Kwon H, Kang H, Jang J E, Kwon H J 2023 *Nat. Commun.* **14** 3114
- [5] Gao Z Y, Li L L, Huang H Y, Xu S P, Yan G, Zhao M L, Ding Z 2020 *Appl. Surf. Sci.* **527** 146939
- [6] Geng X, Li S W, Mawella-Vithanage L, Ma T, Kilani M, Wang B W, Ma L, Hewa-Rahinduwage C C, Shafikova A, Nikolla E, Mao G Z, Brock S L, Zhang L, Luo L 2021 *Nat. Commun.* **12** 4895
- [7] Xiong F, Peng Z M, Ding Y J, Du Y J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 203302 (in Chinese) [熊枫, 彭志敏, 丁艳军, 杜艳君 2022 物理学报 **71** 203302]
- [8] Zhao S K, Shen Y B, Zhou P F, Zhong X X, Han C, Zhao Q, Wei D Z 2019 *Sens. Actuat. B-Chem.* **282** 917
- [9] Choi M S, Kim M Y, Mirzaei A, Kim S I, Baek S H, Chun D W, Jin C H, Lee K H 2021 *Appl. Surf. Sci.* **568** 150910
- [10] Brophy R E, Junker B, Fakhri E A, Arnason H Ö, Svavarsson H G, Weimar U, Bärnan N, Manolescu A 2024 *Sens. Actuat. B-Chem.* **410** 135648
- [11] Rani S, Kumar M, Garg P, Rani S, Kumar M, Garg P, Parmar R, Kumar A, Singh Y, Baloria V, Deshpande U, Singh V N 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 15381
- [12] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Luo J 2020 *Rsc Adv.* **10** 15328
- [13] Dong Q C, Xiao M, Chu Z Y, Li G C, Zhang Y 2021 *Sensors* **21** 3386
- [14] Gui Y G, Peng X, Liu K, Ding Z Y 2020 *Physica E* **119** 113959
- [15] Zhu P C, Tang F, Wang S F, Cao W, Wang Q 2022 *Mater. Today Commun.* **33** 104280
- [16] Li Q F, Chen W L, Liu W H, Sun M L, Xu M H, Peng H L, Wu H Y, Song S X, Li T H, Tang X H 2022 *Appl. Surf. Sci.* **586** 152689
- [17] Hong H S, Ha N H, Thinh, D D, Nam N H, Huong N T, Hue N T, Hoang T V 2021 *Nano Energy* **87** 106165
- [18] Zhang T, Sun H, Wang F D, Zhang W D, Tang S W, Ma J M, Gong H W, Zhang J P 2017 *Appl. Surf. Sci.* **425** 340
- [19] Choudhuri I, Patra N, Mahata A, Ahuja R, Pathak B 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 24827
- [20] Shukri M S M, Saimin M N S, Yaakob M K, Yahya M Z A, Taib M F M 2019 *Appl. Surf. Sci.* **494** 817
- [21] Shamim S U D, Roy D, Alam S, Piya A A, Rahman M S, Hossain M K, Ahmed F 2022 *Appl. Surf. Sci.* **596** 153603
- [22] Zhang X X, Yu L, Gui Y G, Hu W H 2016 *Appl. Surf. Sci.*

367 259

- [23] Jia X, An L 2019 *Mod. Phys. Lett. B* **33** 1950044
 [24] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 2717
 [25] Yang Z H, Wang Z Y, Su X P 2012 *J. Cent. South Univ.* **19** 1796
 [26] Basiuk V A, Henao-Holguin L V 2014 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **11** 1609

- [27] Zhu H Q, Feng Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 133101 (in Chinese) [朱洪强, 冯庆 2014 物理学报 **63** 133101]
 [28] Gao X, Zhou Q, Wang J X, Xu L N, Zeng W 2020 *Appl. Surf. Sci.* **517** 146180
 [29] Zheng T, Traian D, Thomas F 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 19627
 [30] Ping L K, Mohamed M A, Mondal A K, Taib M F M, Samat M H, Berhanuddin D D, Menon P S, Bahru R 2021 *Micromachines* **12** 348

Theoretical calculation study on enhancing the sensitivity and optical properties of graphene adsorption of nitrogen dioxide via doping*

Zhu Hong-Qiang^{1)†} Luo Lei¹⁾ Wu Ze-Bang¹⁾ Yin Kai-Hui¹⁾
 Yue Yuan-Xia¹⁾ Yang Ying¹⁾ Feng Qing¹⁾ Jia Wei-Yao^{2)‡}

¹⁾ (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

²⁾ (School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 16 July 2024; revised manuscript received 6 September 2024)

Abstract

In order to study the adsorption of NO₂ on pristine graphene and doped graphene (N-doped, Zn-doped, and N-Zn co-doped), we simulate the adsorption process by applying the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotentials of the density-functional theory in this work. The adsorption energy, Mulliken distribution, differential charge density, density of states, and optical properties of NO₂ molecules adsorbed on the graphene surface are calculated. The results show that the doped graphene surface exhibits higher sensitivity to the adsorption of NO₂ compared with the pristine graphene surface, and the order of adsorption energy is as follows: N-Zn co-doped surface > Zn-doped surface > N-doped surface > pristine surface. Pristine graphene surface and N-doped graphene surface have weak interactions with and physical adsorption of NO₂. Zn-doped graphene surface and N-Zn co-doped graphene surface form chemical bonds with NO₂ and are chemisorbed. In the visible range, among the three doping modes, the N-Zn co-doped surface is the most effective for improving the optical properties of graphene, with the peak absorption and reflection coefficients improved by about 1.12 and 3.42 times, respectively, compared with pristine graphene. The N-Zn co-doped graphene not only enhances the interaction between the surface and NO₂, but also improves the optical properties of the material, which provides theoretical support and experimental guidance for NO₂ gas detection and sensing based on graphene substrate.

Keywords: NO₂, graphene, adsorption, first principles

PACS: 31.15.A-, 71.15.Dx, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.73.20240992

CSTR: 32037.14.aps.73.20240992

* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos. CSTB2023SCQ-MSX0207, CSTB2023SCQ-MSX0425), the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant Nos. KJQN202200569, KJQN202200507, KJQN202300513, KJZD-K202300516), the Higher Education Teaching Reform Research Project of Chongqing, China (Grant No. 223145), and the "Curriculum Ideological and Political" Demonstration Project of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. YKCSZ23102).

† Corresponding author. E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wyjia@swu.edu.cn



利用掺杂提高石墨烯吸附二氧化氮的敏感性及其光学性质的理论计算

朱洪强 罗磊 吴泽邦 尹开慧 岳远霞 杨英 冯庆 贾伟尧

Theoretical calculation study on enhancing the sensitivity and optical properties of graphene adsorption of nitrogen dioxide via doping

Zhu Hong-Qiang Luo Lei Wu Ze-Bang Yin Kai-Hui Yue Yuan-Xia Yang Ying Feng Qing Jia Wei-Yao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 203101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240992

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240992>

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

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

新型正交相BN单层半导体有毒气体吸附性能及电输运性能的理论研究

Theoretical study of adsorption properties and electrical transport performance of toxic gas molecules on novel orthorhombic BN monolayer semiconductor

物理学报. 2024, 73(12): 126802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231621>

Si_n 团簇/石墨烯($n \leq 6$)结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene

物理学报. 2021, 70(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>

石墨烯过渡层对金属/SiC接触肖特基势垒调控的第一性原理研究

First principle study on modulating of Schottky barrier at metal/4H-SiC interface by graphene intercalation

物理学报. 2022, 71(5): 058102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211796>

氢气在 γ -U (100)/Mo 表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on γ -U (100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

NH_3 在 TaC(0001) 表面吸附和解离的第一性原理研究

First principle study of adsorption and desorption behaviors of NH_3 molecule on the TaC (0001) surface

物理学报. 2022, 71(1): 017103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210400>