

Ge 掺杂磷烯材料吸附气体分子的第一性原理研究

俞 冯¹, 李 卫^{1,2*}, 任青颖¹, 李金泽², 许 巍¹, 许 杰²

(1. 南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏南京 210023;

2. 南京邮电大学集成电路科学与工程学院, 江苏南京 210023)

摘要: 通过第一性原理计算, 利用优化几何结构和计算相应的电子性质, 文章系统分析了 NO₂、NO、CO、CO₂、CH₄ 和 SO₂ 等分子在 Ge 掺杂磷烯材料表面的吸附性能, 吸附分子在材料表面的吸附位置, 确定最稳定的吸附构型. 研究发现, Ge 掺杂磷烯材料对 NO₂、NO、CO、CO₂、CH₄ 和 SO₂ 等分子表现出较高的吸附能力, 表明其在气体分子吸附领域具有潜在的应用前景. 此外, 研究分析 Ge 掺杂对材料电子结构的影响, 结果表明, Ge 掺杂引入了新的能级, 影响了材料的导电性质, 从而影响了吸附分子与材料之间的相互作用, 这为进一步理解 Ge 掺杂磷烯材料吸附气体分子的机制提供了理论基础. 综合而言, 本研究揭示了 Ge 掺杂磷烯材料在吸附 NO₂、NO、CO、CO₂、CH₄ 和 SO₂ 等气体分子方面的优越性能, 并为其在气体吸附及其他相关应用中的潜在应用提供了理论支持, 对于开发新型高效吸附材料以解决环境和能源领域的问题具有重要意义.

关键词: 磷烯; 第一性原理; 气体传感器; 掺杂; 气敏性能; 二维材料

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(No.20KJA510001); 江苏省“六大人才”高峰高层次人才计划; 江苏省高校青蓝工程中青年学术带头人计划

中图分类号: TN29; O472.4

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112(2025)03-0800-11

电子学报 URL: <http://www.ejournal.org.cn>

DOI: 10.12263/DZXB.20240987

First Principles Study on the Adsorption of Gas Molecules on Ge Doped Phosphorene Materials

YU Feng¹, LI Wei^{1,2*}, REN Qing-ying¹, LI Jin-ze², XU Wei¹, XU Jie²

(1. College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

2. College of Integrated Circuit Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: Through first-principles calculations, we systematically investigate the adsorption performance of molecules such as NO₂, NO, CO, CO₂, CH₄ and SO₂ on Ge-doped phosphorene by optimizing geometric structures and analyzing corresponding electronic properties. The adsorption positions of these molecules on the material surface are identified, and the most stable adsorption configurations are determined. The study reveals that Ge-doped phosphorene exhibits strong adsorption capabilities toward molecules such as NO₂, NO, CO, CO₂, CH₄ and SO₂, indicating its potential application prospects in gas molecule adsorption. Furthermore, the influence of Ge doping on the electronic structure of the material is explored. Results demonstrate that Ge doping introduces new energy levels, which modify the conductive properties of the material and consequently regulate the interactions between adsorbed molecules and the substrate. This provides a theoretical foundation for understanding the adsorption mechanisms of gas molecules on Ge-doped phosphorene. In summary, this work highlights the superior performance of Ge-doped phosphorene in adsorbing molecules such as NO₂, NO, CO, CO₂, CH₄ and SO₂, while offering theoretical insights into its potential applications in gas adsorption and related fields. These findings hold significant implications for developing novel high-efficiency adsorption materials to address environmental and energy challenges.

Key words: phosphorene; first-principles; gas sensors; doping; gas sensing property; two dimensional materials

Foundation Item(s): Major Project of Natural Science Research in Universities of Jiangsu Province (No.20KJA510001); "Six Talents" High-Level Talent Program of Jiangsu Province; the Young and Middle-aged Academic Leader Program of Jiangsu University Blue Project

1 引言

随着工业的快速发展,空气污染的问题愈发严重,工业的发展必然离不开燃烧,如汽车发动机、工业过程和火力发电厂等,这就会带来碳化物、氮化物以及硫化物等污染气体,而空气中NO气体浓度的提升会对呼吸系统有刺激作用,可能导致呼吸急促、咳嗽和气喘,长期暴露可能影响肺部功能,特别是对于哮喘和慢性阻塞性肺病(Chronic Obstructive Pulmonary Disease, COPD)患者.NO还可以与其他大气组分反应,形成臭氧,从而增加空气污染的程度.NO₂气体浓度的提升同样会对呼吸系统有强烈的刺激作用,可能引起呼吸急促、咳嗽、喉咙不适和气喘,长期暴露可能导致慢性呼吸系统疾病,如慢性支气管炎;对心血管系统也有一定的影响,可能增加心脏病和中风的风险.此外NO₂参与形成酸雨,对水体和土壤造成污染.因此开发一款具有高灵敏度、低成本的气体传感器变得迫在眉睫.

半导体传感器在传感技术领域中有许多优势,如高灵敏度,能够检测到微小的变化,使它们在检测环境中的细微变化或低浓度的气体、化学物质等方面非常有效;小型化和集成化,易于集成到微型设备中,使其适用于各种紧凑空间和便携式应用,如智能手机、可穿戴设备等;低功耗,使其在无线传感器网络、电池供电设备和便携电子设备中更加节能,延长使用寿命;可重复性和稳定性,能够在长时间内保持其性能,对于需要长期监测和控制的应用非常重要.二维材料凭借其高比表面积、调控表面特性、高载流子迁移率等特点在吸附领域具有一些显著的优势,使其成为研究和应用中备受关注的材料.

石墨烯是一种单层碳原子排列成的二维材料,具有出色的导电性、热导性和机械性能,近年来引起了广泛关注^[1,2].然而,零带隙结构限制了其在半导体器件中的应用,为此一种新的二维材料——磷烯,映入眼帘,与石墨烯不同的是,磷烯“褶皱状”的表面结构能进一步提高其表面积,使其成为一种潜在的半导体材料.同时,磷烯适中的带隙宽度和高的载流子迁移率(300~1 000 cm²/V/s),为气体分子的吸附提供了有利的条件.2014年,复旦大学的张远波教授从块状黑磷中成功剥离出多层黑磷烯,并就二维黑磷烯较高的电子迁移率的场效应晶体管器件作了相关报道,其研究成果发表于《自然·纳米技术》杂志^[3].黑磷烯(Black Phosphorene, BP)是一种由从黑磷剥离出来的有序磷原子构成的、单原子层的、有直接带隙的二维半导体材料,其结构类似于石墨烯材料的层

状结构^[4],又因为本身“褶皱”的晶格结构而具有更高的比表面积,在场效应晶体管、光电子器件、自旋电子学、太阳能电池、气体吸附以及传感器方面具有很大的优势^[5].科学家通过采用不断改进的微机械剥离法,自动沉积薄黑磷片后,采用特殊胶带剥离薄黑磷片,通过多次操作将黑磷裂解,大大增加了磷烯制作的产量和降低了污染片,相对于传统的机械剥离,提高了效率^[6,7].然而单层磷烯的吸附位点相对有限,由于其表面仅由磷原子组成,可提供吸附的活性位点相对较少,这可能限制了其吸附气体的多样性,降低了其在广泛气体吸附应用中的适用性.同时注意到氧化铟(In₂O₃)的菱面体相具有更稳定的导电性^[8],但传统制备方法复杂,并且磷烯高比表面积,单层或薄层磷烯的原子级厚度和褶皱结构提供了更大的比表面积,可吸附更多目标气体分子.磷烯活性位点丰富,表面未饱和的磷原子易与气体分子发生电荷转移,显著提高灵敏度.在气体检测方面,优于多数金属氧化物材料.因此本文最终决定选择磷烯作为研究对象.本文提出通过掺杂的方式来改变磷烯的性质.锗(Ge)是一种具有良好电子性能的半导体材料,其引入可以有效地调节磷烯的电子结构^[9-11].分子气体的吸附行为对于理解材料的性能和应用至关重要.通过研究Ge掺杂磷烯材料吸附气体分子的第一性原理,可以深入了解材料的电子结构、表面活性位点以及与气体分子之间的交互,不仅有利于优化材料的设计和合成,还为其在气体分离、储存和传感等领域的应用提供了理论基础.例如,掺杂Al的石墨烯作为一种新型传感器用于检测HF气体,掺杂镓的石墨烯能够有效吸附有毒气体NO₂等^[12-14].

本文旨在通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的计算方法,系统研究Ge掺杂磷烯材料在吸附不同气体分子时的电子结构变化、吸附能力以及吸附位置等关键性质^[15],希望揭示Ge掺杂磷烯材料作为新型吸附材料的潜在优势,为气体分子吸附领域的应用提供理论支持^[16-18].通过探索Ge掺杂磷烯材料的吸附性能,不仅能深刻理解材料的电子性质和表面活性位点,而且能为未来设计更高效的气体分子吸附材料提供指导,对提高储存效率、推动新型气体传感器的发展具有重要意义^[19-21].

2 计算方法与结构模型

本文中所有的模拟计算都是采用基于第一性原理的密度泛函理论构架下的CASTEP软件包,采用广义梯度

近似GGA中的PBE泛函作为电子和电子相互作用的交换关联函数^[22,23]. 为了降低体系能量并且得到稳定的晶体结构,采用基于L-BFGS的方法对衬底材料的晶格参数和坐标位置进行结构优化. 经过收敛性测试,平面波基组的动能截断能取480 eV,布里渊区网格设置为 $5 \times 5 \times 1$,为防止层间相互作用,在 z 轴方向设置16 Å的真空层,为确保结构完整,能量收敛精度设为 1×10^{-6} eV/atom,自洽场(Self-Consistent Field, SCF)计算收敛阈值为 1×10^{-6} eV/atom. 此外,使用TS方法修正范德瓦耳斯相互作用,以获得较为可靠的库仑作用和吸附能.

为了更加具有说服力地研究目标气体在二维磷烯材料结构及其经过掺杂后结构上的吸附强度,本文引入了气体吸附能的定义:

$$E_{\text{adsorption}} = E_{\text{total}} - E_{\text{phosphorene}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

其中,吸附后的体系的总能量定义为 E_{total} ,掺杂后的磷烯结构体系的能量定义为 $E_{\text{phosphorene}}$,吸附的单个气体分子的能量定义为 E_{gas} . 若 $E_{\text{adsorption}} < 0$ eV,则表示整个吸附体系为放热状态,而二维材料磷烯吸附气体的反应是自发进行的,这代表整个系统能量降低,从而增强了系统的稳定性. 此外, $E_{\text{adsorption}}$ 负值绝对值的增大表明吸附作用越强,即气体与磷烯之间的相互作用越为强烈^[24].

通过计算不同气体在磷烯结构和掺杂后结构上的吸附能,研究者能够准确评估不同气体与磷烯之间的相互作用强度,为吸附材料的设计提供了有益的信息,同时深化了对气体分子与二维材料相互作用的理

3 结果和讨论

3.1 Ge原子吸附和替换掺杂磷烯结构

为了深入研究Ge原子掺杂对磷烯特性的影响,本文通过构建掺杂前后的磷烯几何结构并进行几何优化,进行了详尽的分析. 图1展示了本征磷烯和Ge掺杂后磷烯的优化结构以及相应的能带. 其中Ge替换掺杂磷烯是将原本磷烯中的磷原子用Ge原子替换从而实现掺杂,Ge吸附掺杂磷烯是不改变原有磷烯结构,通过吸附的方式实现掺杂.

经过优化后的本征磷烯通过仿真计算得到的晶格参数为 $a=4.573$ Å, $b=3.280$ Å,这与先前的研究结果相符^[25]. 图1表明本征磷烯为直接带隙半导体,其禁带宽度为0.872 eV,导带最低点和价带最高点均位于G点.

对于单个的Ge原子和P原子,当Ge原子替换P原子形成结构时,Ge原子与周围3个P原子的键长分别为0.236 7 nm、0.236 7 nm、0.241 4 nm,与本征磷烯相近,因此不会影响其对称性,同时Ge原子替换P原子后,能带图显示并未打开带隙,因此呈现金属性,为了进一步研究Ge掺杂后的稳定性,定义形成能:

$$E_f = E_{P+Ge} - E_P - E_{Ge} \quad (2)$$

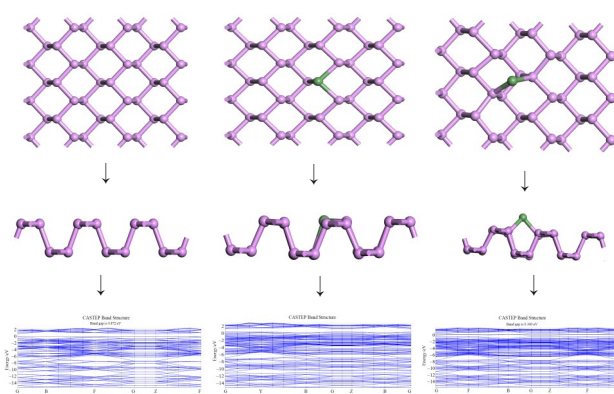


图1 本征磷烯、Ge替换掺杂磷烯、Ge吸附掺杂的结构及能带图

其中, E_{P+Ge} 为Ge掺杂磷烯结构的总能量, E_P 为本征磷烯的能量, E_{Ge} 为Ge原子的能量. 负值的形成能表明Ge掺杂是自发的放热反应,指示了Ge掺杂磷烯的结构是稳定的.

对于单个Ge原子,在磷烯表面常见吸附位点为磷原子、烯环的边缘和薄层的平面. 对Ge原子在磷烯表面各吸附位点的优化进行比较分析,发现在Ge原子位于2个P原子之间的情况下,吸附效果最为显著,形成能为-3.214 066 098 eV,表明该掺杂过程释放能量,从而形成了更加稳定的结构体系. Ge原子的吸附掺杂导致了磷烯的表面结构变化,破坏了其原有的对称性,发生了弛豫效应. 具体的,Ge原子与周围2个P原子形成了共价键,键长分为0.239 4 nm、0.240 2 nm. 更重要的是磷烯材料吸附Ge原子后,表面积增大,为提供更多气体吸附活性位点创造了有利条件. 而Ge原子替换P原子的掺杂方式经过计算其形成能为正,表明该掺杂过程是吸热反应,难以形成稳定的结构.

3.2 气体分子吸附特性

3.2.1 吸附结构及吸附能分析

各气体在磷烯结构上的最稳定吸附位置及相应的吸附能和吸附距离已通过考虑对4个吸附点的考虑得到,并在图2中展示. 经过简单分析发现,CO气体分子、CO₂气体分子以及CH₄气体分子无法在3种结构上形成相对稳定的化学键且经过计算吸附能为正,因此无法形成吸附,NO₂气体分子和NO气体分子在3种结构上均形成新的化学键同时吸附能为负,因而可以判定为化学吸附,而SO₂气体分子在P+Ge(Ge吸附掺杂)结构和P-Ge(Ge替换掺杂)结构上未形成新的化学键但是其吸附能经过计算为负,因而可以判定为物理吸附,在本征磷烯结构上未形成吸附.

如图3所示,在本征磷烯结构中,NO气体分子最佳吸附位置在Ge原子斜上方,N原子更靠近基底材料表面,吸附距离为1.996 Å;NO₂气体分子最佳吸附位置同样在Ge原子斜上方,但需要注意的是,在此结构下,NO₂

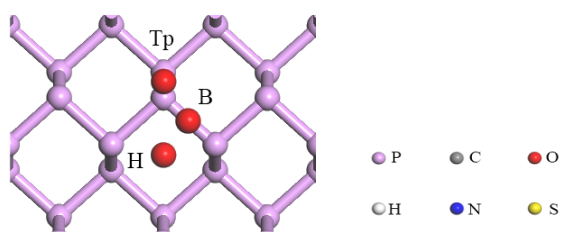


图2 磷烯结构上不同的吸附位点图

气体分子结构被破坏,NO₂气体分子中的一个N-O键断开,O原子与P原子形成化学键,吸附距离为1.960 Å.

如图4所示,在P-Ge(Ge替换掺杂)结构中,NO气体分子最佳吸附位置在Ge原子斜上方,N原子更靠近基底材料表面,吸附距离为2.230 Å;NO₂气体分子最佳吸附位置同样在Ge原子斜上方,N原子更靠近基底材

料表面,吸附距离为2.111 Å;SO₂气体分子最佳吸附位置在Ge原子斜上方,S原子更靠近基底材料表面,吸附距离为2.817 Å.

如图5所示,在P+Ge(Ge吸附掺杂)结构中,NO气体分子最佳吸附位置在Ge原子斜上方,N原子更靠近基底材料表面,吸附距离为1.852 Å;NO₂气体分子最佳吸附位置同样在Ge原子斜上方,这样O原子更靠近基底材料表面,吸附距离为1.969 Å;SO₂气体分子最佳吸附位置在Ge原子斜上方,此时S原子更靠近基底材料表面,吸附距离为3.175 Å.

CO₂和CO的情况相似,它们的最优吸附位点位于H点,吸附距离约为3 Å. 由于这两种碳氧气体的吸附距离均在3 Å左右,可以推断它们属于弱范德瓦耳斯吸附^[26]. 与此不同,NH₃、SO₂和NO₂等3种气体显示出较小的吸附

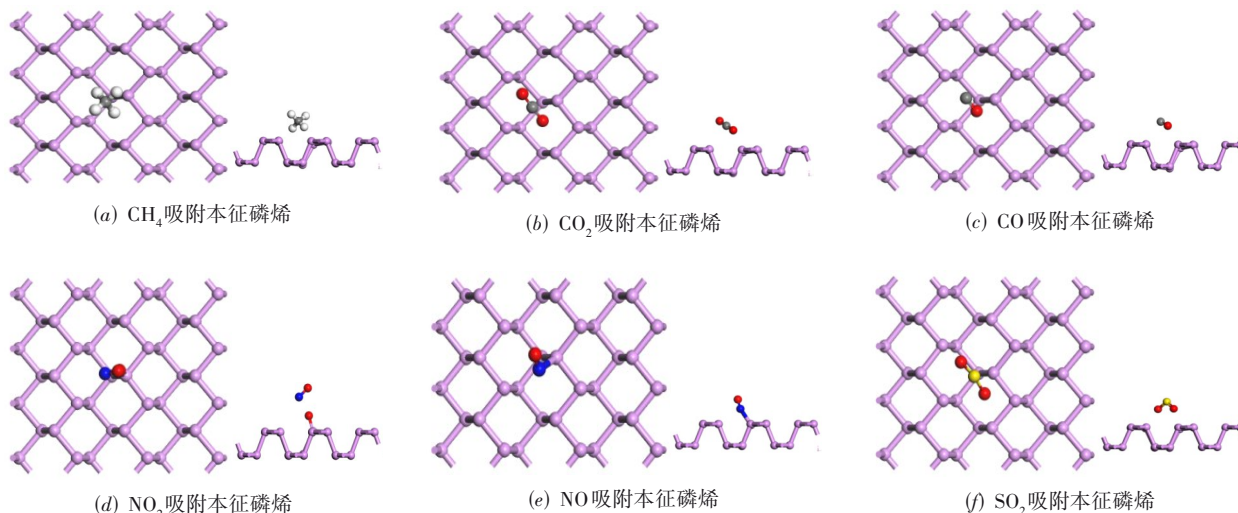


图3 CH₄、CO₂、CO、NO₂、NO、SO₂吸附本征磷烯结构图

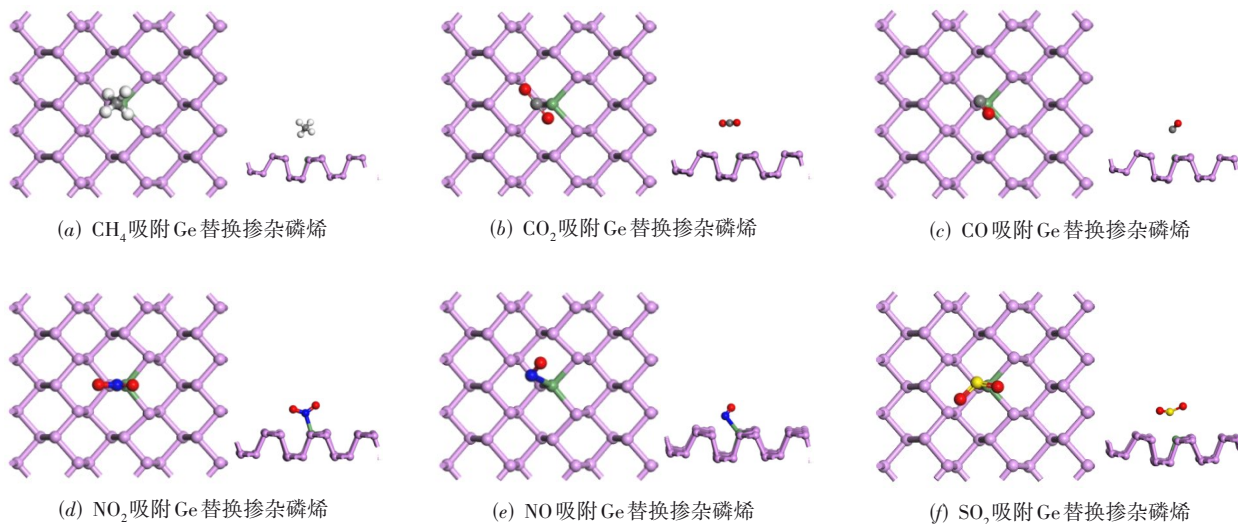


图4 CH₄、CO₂、CO、NO₂、NO、SO₂吸附Ge替换掺杂磷烯结构图

距离,相对于基底材料表面呈现相对稳定的吸附. 总体来看,氮硫气体的吸附距离相比其他气体更小,其中含氮气体在P-Ge(Ge替换掺杂)结构上的吸附效果最佳,吸附更为稳定.

由上述结果得知,本征磷烯仅对NO和NO₂气体分子具有吸附能力,且吸附效果不如掺杂后的磷烯;经Ge掺杂后的磷烯对NO、NO₂、SO₂这类有害气体均较为敏感,虽然用Ge原子替换P原子的掺杂方式吸附效果更

为明显,但由于Ge原子替换P原子的掺杂方式不够稳定,而吸附Ge原子的掺杂方式对NO和NO₂气体分子同样具有优良的吸附效果,因此这说明Ge原子以吸附的方式掺杂磷烯有望成为检测NO、NO₂气体的气敏材料.

3.2.2 能带结构分析

为进一步了解Ge掺杂后磷烯对气体分子的吸附性能,本文分析了不同气体分别在Ge替换和吸附磷烯上的能带图,如图6所示.

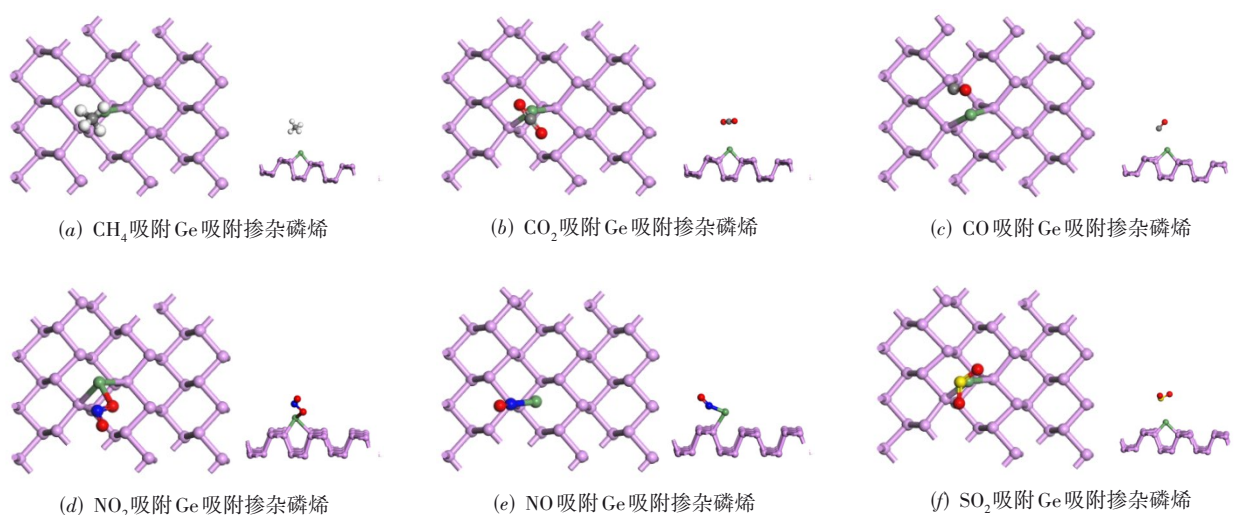


图5 CH₄、CO₂、CO、NO₂、NO、SO₂吸附Ge吸附掺杂磷烯结构图

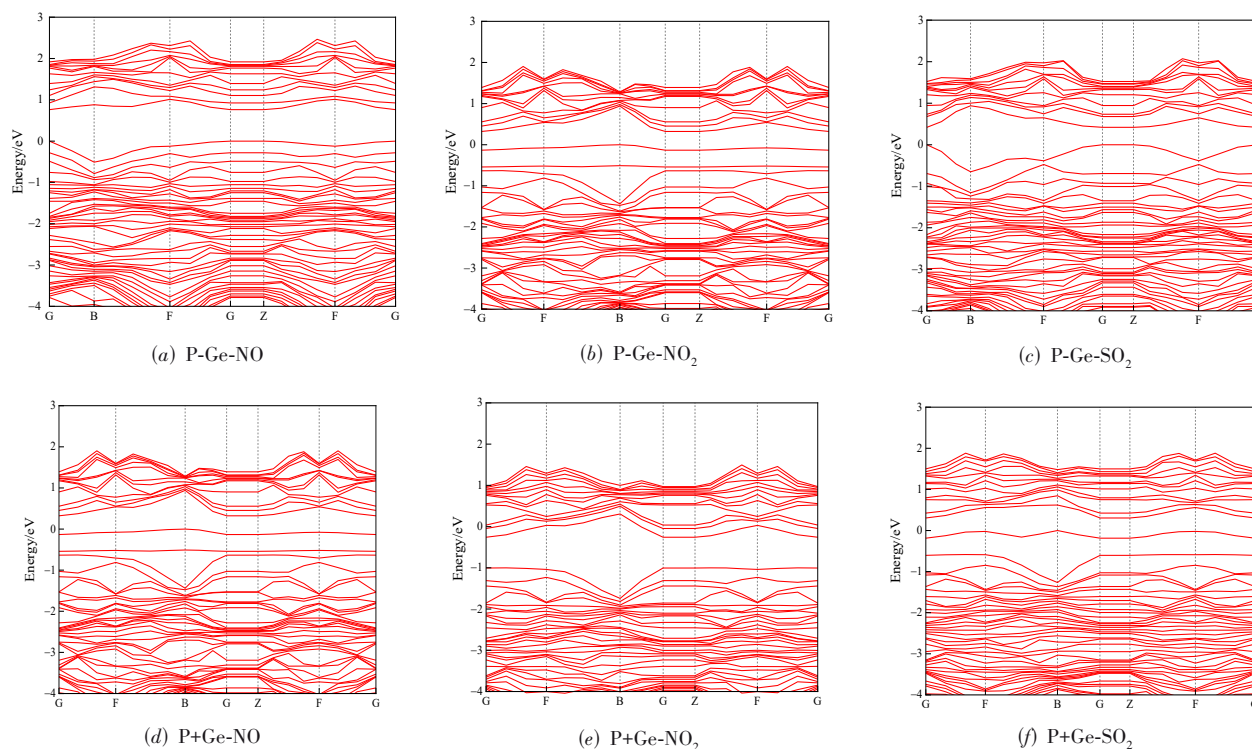


图6 NO、NO₂、SO₂气体吸附在P-Ge(Ge替换掺杂)和P+Ge(Ge吸附掺杂)磷烯表面的能带结构图

Ge 替换掺杂磷烯材料在吸附 NO、NO₂、SO₂ 在 G 点附近分别打开的带隙为 0.761 eV、0.948 eV、0.418 eV, Ge 吸附掺杂磷烯材料在吸附 NO、NO₂、SO₂ 在 G 点附近分别打开的带隙为 0.322 eV、0 eV、0.304 eV, 在吸附 NO₂ 时未打开带隙, 呈现金属性, 这时价带电子更容易跃迁到导带, 整个材料的导电性提高, 阻值降低, 为 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体检测提供可行性.

上述结果经过仿真计算均说明 Ge 原子掺杂二维磷烯结构材料对于吸附 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体分子有着很好的敏感性.

3.2.3 转移电荷、差分密度和恢复时间

电荷转移表示气体分子与衬底相互作用的灵敏度和强度. 表 1 总结了各种气体分子在原始磷烯和 Ge 掺杂磷烯上的吸附能、电荷转移、吸附距离和带隙宽度.

Hirshfeld 法常用于计算衬底与吸附物之间的电荷量变化转移量, 如果吸附能越强则相应的转移电荷越多. 如表 1 所示, 掺杂前后 P-Ge-NO₂ 体系转移电荷只有正电荷, 说明在这个体系中, 气体分子将电子转移到了衬底上, 即气体分子失去了电子, 其他系统的转移电荷是负的, 掺杂后的 P+Ge-NO 和 P+Ge-NO₂ 体系具有最大的负转移电荷值, 说明 NO 和 NO₂ 分子与衬底材料之间

表 1 气体分子在本征磷烯(P)、Ge 吸附掺杂磷烯(P+Ge)和 Ge 替换掺杂磷烯(P-Ge)体系上的吸附能(E_{ad})、转移电荷(ΔQ)、吸附距离(d)和带隙宽度(E_g)

吸附体系	E_{ad}/eV	$\Delta Q/e$	$d/\text{\AA}$	E_g/eV
P-NO	-0.16	-0.05	1.996	0
P-NO ₂	-0.51	-0.08	1.960	0.005
P+Ge-NO	-1.08	-0.14	1.852	0.322
P+Ge-NO ₂	-1.48	-0.32	1.969	0
P+Ge-SO ₂	-0.04	-0.06	3.175	0.304
P-Ge-NO	-1.37	-0.02	2.230	0.761
P-Ge-NO ₂	-1.63	0.06	2.111	0.948
P-Ge-SO ₂	-0.19	-0.15	2.817	0.418

相互作用明显, 灵敏度较高, 这表明 NO 和 NO₂ 气体在 P+Ge(Ge 吸附掺杂)体系上的吸附效果更为稳定, 从转移电荷的角度证实了上述结论的准确性.

为了研究主体材料和气体之间相互作用时的电子特性, 图 7 分析了吸附在衬底上的不同气体的电荷差分密度差异, 其中黄色区域表示电子累计, 蓝色区域表示电子耗尽. 从图 7 中可以看出, 对于本征磷烯和 Ge 替换掺杂而言, 气体分子与 Ge 吸附掺杂体系之间的电荷转移明显大于本征磷烯和 Ge 替换掺杂体系.

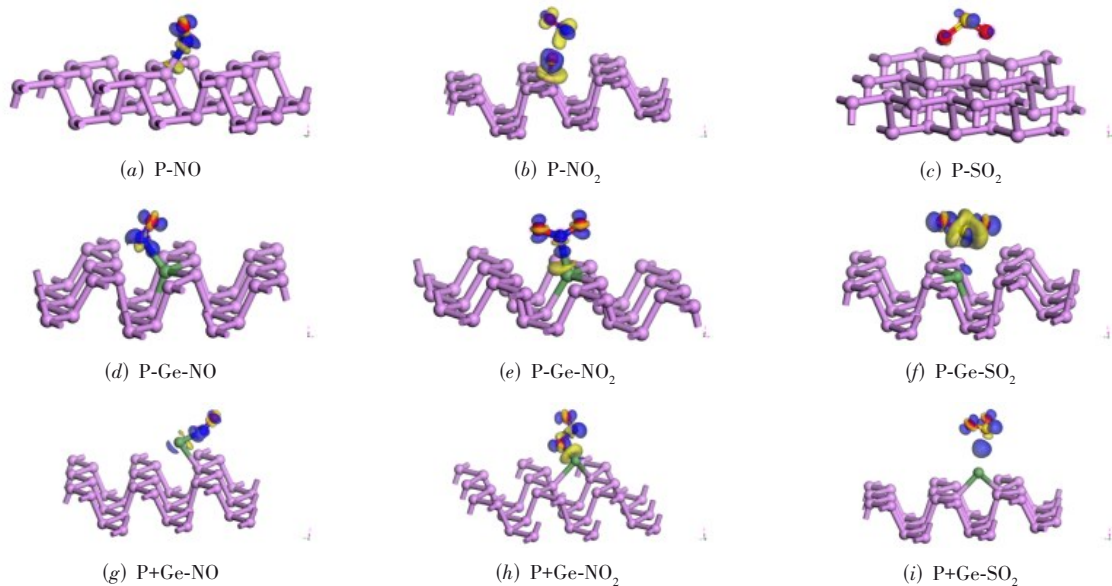


图 7 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体吸附在本征磷烯、P-Ge(Ge 替换掺杂)磷烯和 P+Ge(Ge 吸附掺杂)磷烯表面的电荷差分密度图

如图 8 所示, 为了保证气体传感器可以重复使用, 在吸附完气体要考虑气体脱附的时间, 即恢复时间, 通过过渡态理论, 可以将恢复时间 τ 和吸附能 E_{ad} 联系起来^[27], 恢复时间的定义为

$$\tau = A^{-1} e^{-\frac{E_{ad}}{k_b T}} \quad (3)$$

其中, A 为尝试频率 (值为 $10^{12}/\text{s}$), E_{ad} 为吸附能, k_b 为玻尔兹曼常数 ($8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$), T 是温度.

为了保证气体传感器的吸附效果, 要求在室温条件下气体分子不能轻易脱附, 并且对于气体分子的脱附来说, 过小或过大的恢复时间都不理想.

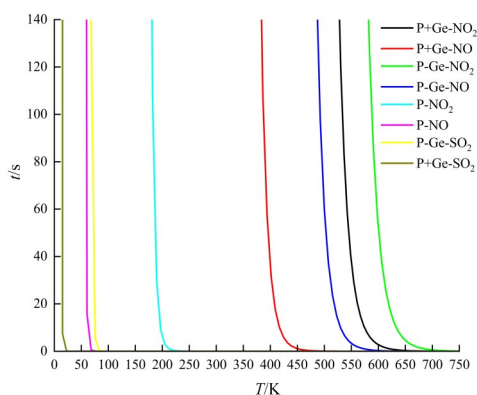


图8 不同气体分子对应掺杂结构下的恢复时间与温度的关系图

表2展示的是3种吸附体系在不同温度下的恢复时间. 结合图表可以发现P-NO、P-NO₂、P+Ge-SO₂、P-Ge-SO₂体系在温度低于250 K的时候其恢复时间非常短,可以忽略不计,因此并不适合用于气体传感器. P+Ge-NO、P+Ge-NO₂系统在常温下能够保持稳定,且可以通过控制材料温度的方式来调整气体分子的恢复时间. 虽然数据显示P-Ge-NO、P-Ge-NO₂体系同样在常温下能够保持稳定,且可以通过控制材料温度的方式来调整气体分子的恢复时间,但是由于P-Ge(Ge替换掺杂)结构本身不具有稳定性,所以并不适合用于气体传感器. 因此P+Ge(Ge吸附掺杂)磷烯材料是很有潜力的可用于制备NO、NO₂气体传感器的二维材料.

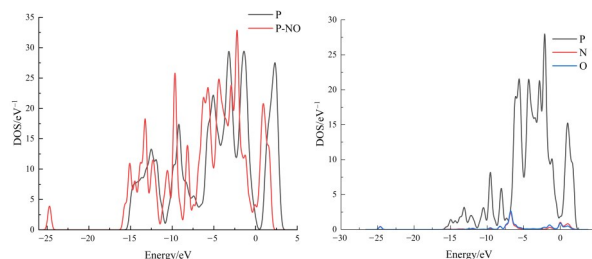
表2 不同气体在3种吸附体系和不同温度下的恢复时间 单位:s

吸附体系	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K
P-NO	0	0	0	0	0
P-NO ₂	0	0	0	0	0
P+Ge-NO	1.2×10 ⁵	35.46	0.07	0	0
P+Ge-NO ₂	7.7×10 ¹¹	4.6×10 ⁵	857.15	2.78	0.05
P+Ge-SO ₂	0	0	0	0	0
P-Ge-NO	9.1×10 ⁹	1.7×10 ⁴	59.72	0.30	0.01
P-Ge-NO ₂	2.7×10 ¹⁴	3.8×10 ⁷	28 887	52.15	0.57
P-Ge-SO ₂	0	0	0	0	0

3.2.4 态密度分析

总态密度(Total Density Of States, TDOS)和分波态密度(Projected Density Of States, PDOS)图常用于分析杂质、气体分子以及磷烯之间的相互作用. 为了进一步探究底物材料吸附NO、NO₂和SO₂气体分子后电学性质的变化,对各吸附体系的TDOS和PDOS图进行了分析. 图9(a)和图9(b)显示了本征磷烯吸附NO、NO₂前后的TDOS和PDOS分布,从中可以看出在本征磷烯材料中,吸附NO、NO₂气体在前后的TDOS分布具有一定变化,但是变化并不大,因此说明吸附体系与NO、NO₂产生了一定作用,但作用相对较弱,其也是这两种气体

的吸附能较低的原因. 此外从图9(b)的PDOS图中可以看出,P-p、N-p与O-p轨道之间在-8 eV处发生了波峰重叠但也有些偏差,也说明了本征磷烯对NO₂的吸附作用相对较弱.



(a) NO吸附本征磷烯的总态密度和分波态密度图

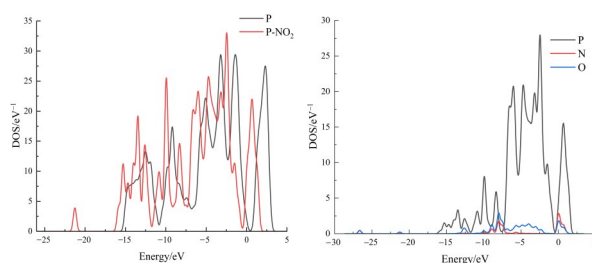
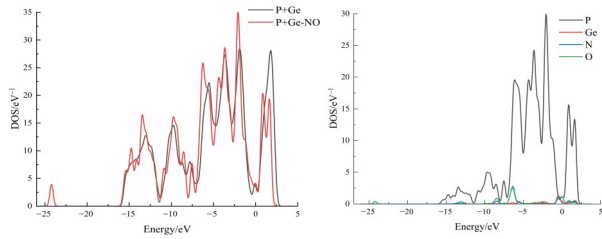
(b) NO₂吸附本征磷烯的总态密度和分波态密度图图9 NO和NO₂气体吸附本征磷烯表面的总态密度和分波态密度图

图10(a)~图10(c)为Ge吸附掺杂磷烯吸附NO、NO₂和SO₂前后的TDOS和PDOS分布,从中可以看出吸附3种气体的DOS(Density Of States)图均发生明显变化. 对于图10(a)和图10(b),吸附气体后基底材料的波峰均整体左移,即向高能量方向移动^[28],从PDOS分布可以看出不同的轨道之间在-5 eV到-15 eV之间均在部分波峰重叠,费米能级上DOS峰的变化主要是由于Ge-p、N-p和O-p的轨道杂化引起的,说明Ge原子与N原子形成配位键,提高了吸附能力;从电子结构分析来看,Ge吸附掺杂磷烯可以增强对NO分子的吸附^[29,30]. 对于图10(c),吸附气体后基底材料的波峰只有细微的左移,从PDOS分布可以看出不同轨道之间未出现明显的波峰重叠,相比较于图10(a)和图10(b)中体系无明显变化,说明Ge吸附掺杂对于磷烯吸附SO₂的提升程度较小.

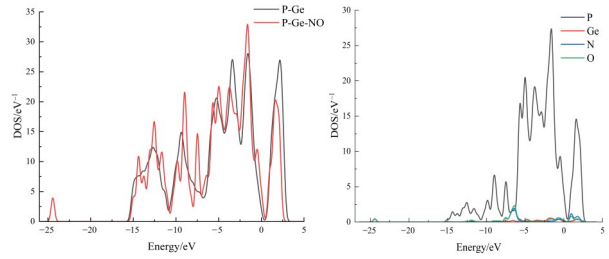
图11(a)~图11(c)为Ge替换掺杂磷烯吸附NO、NO₂和SO₂前后的TDOS和PDOS分布. 对于图11(a)~图11(c),吸附气体后的TDOS和PDOS图相对变化均不是很明显,说明Ge原子替换掺杂磷烯结构体系对NO、NO₂和SO₂气体的吸附作用相对较弱.

3.2.5 典型大气环境下的气体对掺杂结构的影响

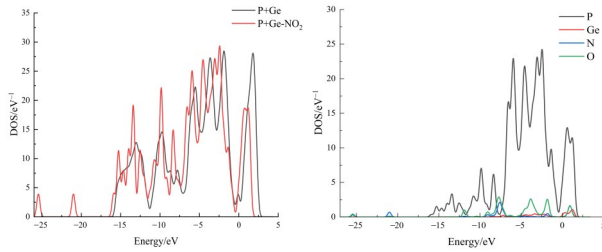
进一步考察了Ge掺杂磷烯材料在混合气体环境下的选择性吸附特性. 通过研究大气中常见气体(N₂、CO₂、



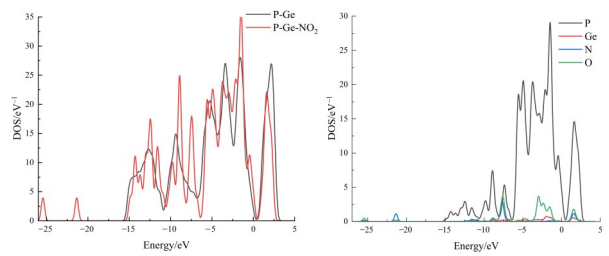
(a) NO 吸附 Ge 吸附掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图



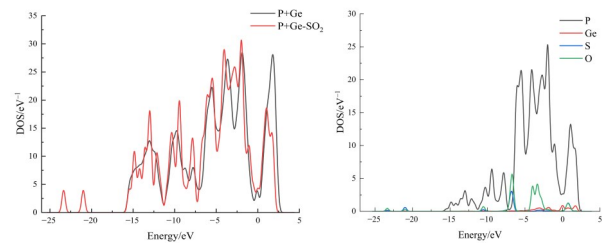
(a) NO 吸附 Ge 替换掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图



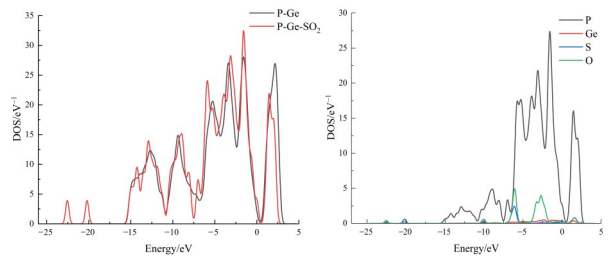
(b) NO₂ 吸附 Ge 吸附掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图



(b) NO₂ 吸附 Ge 替换掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图



(c) SO₂ 吸附 Ge 吸附掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图



(c) SO₂ 吸附 Ge 替换掺杂磷烯的总态密度和分波态密度图

图 10 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体吸附在 Ge 吸附磷烯表面的总态密度和分波态密度图

图 11 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体吸附在 Ge 替换磷烯表面的总态密度和分波态密度图

H₂O、O₂) 的吸附性能, 利用式(1)发现 Ge 掺杂磷烯体系对 N₂、O₂、CO₂ 和 H₂O 的吸附能分别为 0.021 eV、-2.097 eV、0.002 eV、-0.069 5 eV, 从吸附能就可以发现 Ge 掺杂磷烯体系在大气环境下对于 N₂、CO₂ 气体, 并不会产生吸附, 因此排除 N₂、CO₂ 气体对 Ge 掺杂磷烯体系的影响. 如图 12 所示, 在吸附水蒸气的研究中发现水蒸气与 Ge 掺杂磷烯体系吸附距离为 2.992 Å, 并没有成键, 但由于其吸附能为负, 因此使用式(3)进一步研究其恢复时间, 研究结果显示在零下 200 °C 的条件下, 恢复时间依旧无限接近于 0 s, 因此可以判断水蒸气在大气环境下不会吸附在 Ge 掺杂磷烯体系上.

尽管 Ge 掺杂显著提升了磷烯对气体分子的吸附性能, 但磷烯的化学稳定性(尤其是抗氧化性)仍是实际应用的关键挑战. 根据现有研究, 本征磷烯在空气中易受氧气和水分子侵蚀, 导致结构降解和性能衰退^[31, 32]. 本文进一步通过理论计算探讨 Ge 掺杂对磷烯抗氧化性的影响, 如图 13 所示, 发现掺杂后的磷烯在氧气吸附时仍表现出较强的相互作用, 氧气与掺杂结构形成了新的化学键且吸附能为 -2.097 eV, 表明 Ge 掺杂未能完全

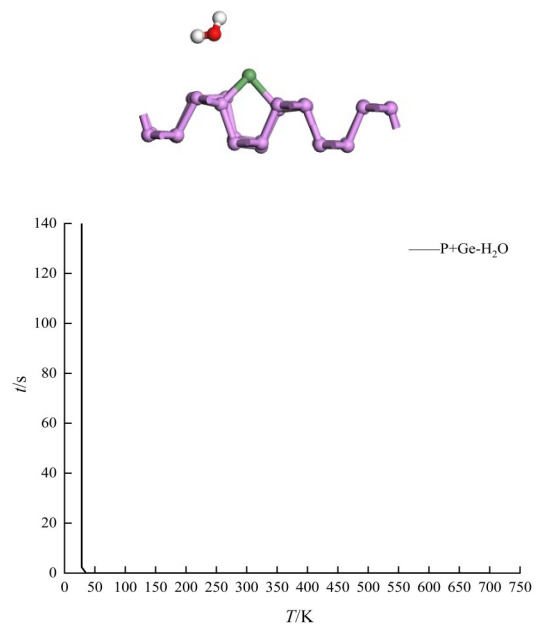


图 12 H₂O 气体吸附在 Ge 吸附掺杂磷烯表面结构图和恢复时间图

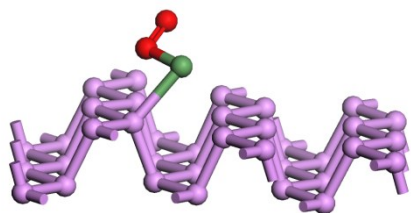


图13 O₂气体吸附在Ge吸附掺杂磷烯表面结构图

抑制氧气的化学吸附. 为此提出以下可能的解决方案.

(1) 物理封装: 采用原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 技术包裹 Al₂O₃ 或六方氮化硼 (hBN) 薄膜^[33]. 模拟显示, Al₂O₃ 封装可将氧气吸附能降低至 -0.5 eV, 显著抑制氧化反应. 由于本文所研究气体传感器主要针对 NO、NO₂, 因此在隔绝水氧的同时不能影响 NO、NO₂ 的通过性, 对此可以通过更换无机涂层封装做到既能有效隔绝水氧, 又能不影响 NO 和 NO₂ 的通过^[34]. 研究发现介孔结构的 SiO_x 涂层通过等离子体化学气相沉积 (Plasma Chemical Vapor Deposition, PCVD) 或磁控溅射制备时, 可形成纳米级孔隙结构.

(2) 物理阻隔: 致密的 SiO_x 层可阻隔水蒸气和氧气, 同时允许 NO 和 NO₂ 分子通过.

(3) 工艺优化: 通过调整沉积温度、气体比例等参数, 控制涂层的孔隙率和孔径分布, 形成类似分子筛的效应, 对特定气体可能保留通道.

4 结论

本文基于第一性原理密度泛函理论的计算方法, 研究了 Ge 掺杂磷烯材料对不同气体 (CO、NH₃、NO、NO₂、SO₂、CH₄) 的吸附结构、吸附能、电荷转移、态密度等. 结果表明: Ge+P (Ge 吸附掺杂) 体系相比 Ge-P (Ge 替换掺杂) 体系对气体更加敏感; 掺杂前材料对 NO、NO₂ 有一定吸附作用, 但吸附效果较弱; Ge 吸附掺杂后吸附构型对气体的吸附都有不同程度的加强; NO 和 NO₂ 气体为化学吸附, SO₂ 气体是物理吸附; 从结构上来看 Ge+P (Ge 吸附掺杂) 表面的结构在吸附气体后并未发生明显的改变, 这也有利于材料的重复利用; 从电荷转移来看气体对 Ge+P (Ge 吸附掺杂) 的电荷转移都有明显的增加, 并且通过恢复时间来分析, 可以控制温度来实现 Ge+P (Ge 吸附掺杂) 体系对气体吸附的重复性利用. 虽然该掺杂结构存在容易氧化的问题, 但是可以通过物理封装在结构表面包裹无机涂层, 隔绝水氧的作用. 综上所述, Ge 吸附掺杂的磷烯有望成为一种优秀的气敏材料用于 NO、NO₂ 和 SO₂ 气体的检测.

参考文献

- [1] ESRAFILI M D. Boron and nitrogen Co-doped graphene nanosheets for NO and NO₂ gas sensing[J]. *Physics Letters A*, 2019, 383(14): 1607-1614.
- [2] SONG N, FAN H Q, TIAN H L. Reduced graphene oxide/ZnO nanohybrids: Metallic Zn powder induced one-step synthesis for enhanced photocurrent and photocatalytic response[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 580-587.
- [3] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [4] ILLARIONOV Y Y, WALT M, RZEPA G, et al. Highly-stable black phosphorus field-effect transistors with low density of oxide traps[J]. *NPJ 2D Materials and Applications*, 2017, 1. DOI:10.1038/s41699-017-0025-3.
- [5] VITTORIA U. New 2D material: Two-dimensional black phosphorus (2D BP)[J]. *International Journal of Nanoscience*, 2022, 21(3). DOI:10.1142/S0219581X22500156.
- [6] LI C, LIU Y, HE L, et al. A review on the preparation, properties, and applications of black phosphorus-based materials[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(29): 4786-4796.
- [7] 贾蕾, 雷天民. 二维黑磷物理性质及化学稳定性的研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(7): 1100-1106.
JIA L, LEI T M. Research progress on physical properties and chemical stability of two-dimensional black phosphorus[J]. *Materials Review*, 2018, 32(7): 1100-1106. (in Chinese)
- [8] LI P, FAN H Q, CAI Y, et al. Phase transformation (cubic to rhombohedral): The effect on the NO₂ sensing performance of Zn-doped flower-like In₂O₃ structures[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(29): 15161-15170.
- [9] JING Y, MA Y D, LI Y F, et al. GeP₃: A small indirect band gap 2D crystal with high carrier mobility and strong interlayer quantum confinement[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(3): 1833-1838.
- [10] NIU F F, CAI M, PANG J, et al. Gas molecular adsorption effects on the electronic and optical properties of monolayer SnP₃ [J]. *Vacuum*, 2019, 168. DOI:10.1016/j.vacuum.2019.108823.
- [11] ZHU Z, GUAN J, LIU D, et al. Designing isoelectronic counterparts to layered group V semiconductors[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 8284-8290.
- [12] SUN Y Y, CHEN L, ZHANG F W, et al. First-principles studies of HF molecule adsorption on intrinsic graphene and Al-doped graphene[J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(39/40): 1906-1910.
- [13] RAHIMI S, MOSHFEGHI M, EBRAHIMI W. Adsorption of hydrogen fluoride gas on Al-doped graphene: A first-principles study[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*,

- 2018, 194: 36-41.
- [14] HUANG Y, LI H, HE Z, et al. High-performance NO₂ gas sensor based on gallium-doped reduced graphene oxide[J]. ACS Sensors, 2016, 2(11): 1877-1883.
- [15] OVIEDO J, BOWLER D R, GILLAN M J. A first principles study of sub-monolayer Ge on Si(001) [J]. Surface Science, 2002, 515(2/3): 483-490.
- [16] WANG Y S, ZHENG R, GAO H Y, et al. Metal adatoms-decorated silicene as hydrogen storage media[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(26): 14027-14032.
- [17] LI Y F, ZHOU Z, YU G T, et al. CO catalytic oxidation on iron-embedded graphene: Computational quest for low-cost nanocatalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(14): 6250-6254.
- [18] LIU X, DUAN T, SUI Y H, et al. Copper atoms embedded in hexagonal boron nitride as potential catalysts for CO oxidation: A first-principles investigation[J]. RSC Advances, 2014, 4(73): 38750-38760.
- [19] NI Z Y, ZHONG H X, JIANG X H, et al. Tunable band gap and doping type in silicene by surface adsorption: Towards tunneling transistors[J]. Nanoscale, 2014, 6(13): 7609-7618.
- [20] LIN X Q, NI J. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: A first-principles study[J]. Physical Review B, 2012, 86(7). DOI:10.1103/PhysRevB.86.075440.
- [21] WANG Y X, CHANG B S, XUE J J, et al. Sensing and slow light applications based on graphene metasurface in terahertz[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 123. DOI:10.1016/j.diamond.2022.108881.
- [22] SEGALL M D, LINDAN P J, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [23] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [24] LI W, DING C, LI J Z, et al. Sensing mechanism of Sb, S doped SnO₂ (1 1 0) surface for CO[J]. Applied Surface Science, 2020, 502. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.144140.
- [25] ESWARAIHAH V, ZENG Q S, LONG Y, et al. Black phosphorus nanosheets: Synthesis, characterization and applications[J]. Small, 2016, 12(26): 3480-3502.
- [26] NATH K, GORTEL Z W, KREUZER H J. Van der Waals interaction of rare gases and hydrogen on semiconductor surfaces[J]. Surface Science Letters, 1985, 155(2-3): 596-606.
- [27] SIVASATHYA S, THIRUVADIGAL D J. Ab initio study of carbon nanotube transistor-based gas sensor for NO₂ detection[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(2): 18-20.
- [28] BI J J, LIU R, FU H Y, et al. Ambient molecule effects on the electronic transport of pyrene-1, 8-dithiol molecular junction[J]. Journal of Atomic and Molecular Sciences, 2017, 8(3): 122-126.
- [29] 陈立晶, 李维学, 戴剑锋, 等. Mn-N 共掺 p 型 ZnO 的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2014, 63(19): 256-262.
- CHEN L J, LI W X, DAI J F, et al. First-principles study of Mn-N Co-doped p-type ZnO[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(19): 256-262. (in Chinese)
- [30] ZHANG Q, LIU Y, ZHANG J, et al. A review of two-dimensional black phosphorus and its applications in nanoelectronics and optoelectronics[J]. RSC Advances, 2014, 4(3): 1641-1653.
- [31] LING Y C, YUAN Z, TIAN Y, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. Advanced Materials, 2016, 28(2): 305-311.
- [32] WOOD J D, WELLS S A, JARIWALA D, et al. Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation[J]. Nano Letters, 2014, 14(12): 6964-6970.
- [33] DING L P, SHAO P, YIN Y L, et al. Synthesis of 2D phosphorene: Current status and challenges[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(32). DOI:10.1002/adfm.202316612.
- [34] YANG H H, CUI X J, LI S Y, et al. Developing a general method for encapsulation of metal oxide nanoparticles in mesoporous silica shell by unraveling its formation mechanism[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 305. DOI:10.1016/j.micromeso.2020.110381.

作者简介



俞 冯 男, 1999年1月出生于江苏省泰州市. 现为南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院硕士研究生. 研究方向为半导体纳米器件材料的吸附性能.

E-mail: 15205172675@163.com



李 卫 男, 1980年10月出生于江苏省江阴市. 现为南京邮电大学党委人才工作部部长、人才工作处处长、博士、教授、博士研究生导师. 研究方向为半导体纳米器件材料的制备和光电性能、纳米结构和纳米材料的制备及性能.

E-mail: liw@njupt.edu.cn



任青颖 女,1987年1月出生于内蒙古自治区赤峰市.现为南京邮电大学讲师、研究生导师.研究方向为微纳传感器器件的设计和加工、二维纳米材料传感器、气体传感器技术.

E-mail: rgy@njupt.edu.cn



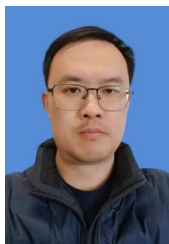
李金泽 男,1989年4月出生于江苏省无锡市.现为南京邮电大学讲师、研究生导师.研究方向为铜基、钙钛矿基光电薄膜器件.

E-mail: lijinze@njupt.edu.cn



许巍 男,1993年1月出生于安徽省阜阳市.现为南京邮电大学讲师、研究生导师.研究方向为高性能摩擦纳米发电机及摩擦电功能材料,以放电机理优化为核心,结合机械能-摩擦能转化机制的深入研究,探索新型电润湿摩擦电荷注入方法和结构设计.

E-mail: wxu@njupt.edu.cn



许杰 男,1989年11月出生于江苏省无锡市.现为南京邮电大学副教授、硕士生导师.研究方向为扫描探针显微系统的成像模拟和信号处理、半导体光伏电池的建模和优化研究.

E-mail: iexu@njupt.edu.cn