

DOI:10.22144/ctu.jvn.2020.050

# NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG HẤP PHỤ PHÂN TỬ KHÍ TRÊN BIÊN DÂY NANO PENTA-GRAPHENE DẠNG RĂNG CỬA PHA TẠP NITROGEN

Nguyễn Thành Tiên<sup>1\*</sup>, Lê Võ Phương Thuận<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Pha<sup>1</sup> và Võ Văn Ôn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Viện Phát triển Khoa học và Kỹ thuật, Trường Đại học Thủ Dầu Một

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thành Tiên (email: nttien@ctu.edu.vn)

## Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 03/03/2020

Ngày nhận bài sửa: 21/04/2020

Ngày duyệt đăng: 29/06/2020

## Title:

Adsorption of gas molecules on the edge of sawtooth penta-graphene nanoribbons doping with nitrogen

## Từ khóa:

Hấp phụ, pha tạp, nguyên lý ban đầu, cảm biến khí, dây nano penta-graphene

## Keywords:

Adsorption, doping, first principles, gas sensor, penta-graphene nanoribbon

## ABSTRACT

Penta-graphene nanoribbons (PGNRs), an one-dimensional (1D) narrow strip of penta-graphene (PG) hold great potential for applications in sensors. In this paper, the adsorption behaviors of CO, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the edge of the N-doped Sawtooth Penta-Graphene Nanoribbons (N:SSPGNRs) are investigated by calculating the adsorption energy, charge transfer, adsorption distance, electron density difference, density of states, and partial density of states from first principles method. It was found that the adsorption of CO and CO<sub>2</sub> on N:SSPGNR edge shows chemical adsorption, meanwhile the adsorption of NH<sub>3</sub> shows physical adsorption. Our results are proposed to predict and understand the CO, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> adsorbed behaviors on N:SSPGNR edge. This is to guide experimental physicists to apply N:SSPGNRs for gas sensor development.

## TÓM TẮT

Dây nano penta-graphene (PGNRs), một dây penta-graphene một chiều (1D) có khả năng ứng dụng trong thiết bị cảm biến. Trong bài báo này, đặc tính hấp phụ của CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên biên N:SSPGNR được nghiên cứu bằng cách tính toán năng lượng hấp phụ, sự truyền điện tích, khoảng cách hấp phụ, sự sai khác mật độ điện tử, mật độ trạng thái và mật độ trạng thái riêng bởi phương pháp nguyên lý ban đầu. Chúng tôi thấy rằng sự hấp phụ phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> trên biên N:SSPGNR thể hiện đặc tính hấp phụ hóa học, trong khi đó N:SSPGNR hấp phụ NH<sub>3</sub> trên biên thể hiện đặc tính hấp phụ vật lý. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi đưa ra để dự đoán và hiểu đặc tính hấp phụ của CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên N:SSPGNR. Từ đó, giúp các nhà thực nghiệm nghiên cứu phát triển PGNRs ứng dụng cho cảm biến khí thế hệ mới.

Trích dẫn: Nguyễn Thành Tiên, Lê Võ Phương Thuận, Nguyễn Thị Pha và Võ Văn Ôn, 2020. Nghiên cứu hiện tượng hấp phụ phân tử khí trên biên dây nano penta-graphene dạng răng cửa pha tạp nitrogen. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(3A): 29-37.

## 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Cảm biến khí là một vấn đề các nhà khoa học luôn quan tâm nghiên cứu để ứng dụng kiểm soát môi trường. Đặc biệt là cảm biến khí độc hoặc khí

gây ô nhiễm, trong đó phải kể đến các cảm biến các loại khí phổ biến như CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. Các công trình nghiên cứu các vật liệu, đặc biệt là các vật liệu có cấu trúc nano có khả năng hấp phụ các loại khí này lần lượt được công bố. Sự hấp phụ các loại khí này

trên bề mặt của vật liệu hai chiều như Graphene được phát hiện với khoảng cách hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> từ 3.47Å đến 3.81Å. Các tính toán về khả năng hấp phụ của các phân tử khí khác trên Graphene nguyên sơ đã làm tăng sự hiểu biết về cơ chế và khả năng thiết kế các cảm biến khí dựa trên Graphene (Lin *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011).

Nhằm mục đích giảm kích thước của linh kiện một cấu trúc giả một chiều ra đời đó là Graphene nanoribbons (GNRs) có tiềm năng lớn cho các ứng dụng trong nhiều loại cảm biến khí do các liên kết  $\pi$  có thể nhạy phản ứng với nhiều nguyên tố hóa học khác nhau. Các công trình nghiên cứu cũng chỉ ra rằng các thuộc tính điện tử của GNRs hoàn toàn phụ thuộc vào khí bị hấp phụ và sự hấp phụ này ảnh hưởng đáng kể đến độ dẫn của GNRs (Huang *et al.*, 2008; Pourasl *et al.*, 2017, 2018). Một hướng nghiên cứu khác, để tăng khả năng hấp phụ đối với các phân tử khí trên bề mặt Graphene, người ta tiến hành pha tạp thay thế (B, N, Al, S) ở những vị trí nhất định. Các nghiên cứu chỉ ra rằng phần lớn các phân tử khí hấp phụ mạnh hơn nhiều trên các graphene pha tạp so với Graphene nguyên sơ. Sự tương tác mạnh mẽ giữa các phân tử bị hấp phụ và các Graphene tạo ra những thay đổi đáng kể các thuộc tính điện tử của graphene. Cảm biến khí sử dụng graphene pha tạp B cho thấy độ nhạy cao hơn hai bậc so với graphene nguyên sơ. Công trình này cũng cho thấy độ nhạy của các cảm biến khí hóa học dựa trên graphene có thể được cải thiện mạnh mẽ bằng cách đưa ra chất khử hoặc khuyết tật thích hợp (Dai *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Montejó-Alvaro *et al.*, 2019; Padilla *et al.*, 2019).

Bên cạnh cấu trúc hai chiều được pha tạp thay thế để cải thiện mạnh mẽ khả năng hấp phụ các phân tử khí, người ta cũng nghiên cứu pha tạp lên GNRs để hấp phụ các phân tử khí như các công trình nghiên cứu đáp ứng độ dẫn của các dây nano graphene pha tạp Fe và B để hấp phụ khí (Berdiyrov *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016). Với việc hấp phụ sau khi pha tạp thay thế làm thay đổi đáng kể độ nhạy và độ dẫn.

Sau Graphene, Penta-Graphene (PG) một đồng vị Carbon hai chiều mới được khám phá gần đây. Nó là chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm gián tiếp với vùng cấm ban đầu là 3.25eV (Zhang *et al.*, 2015; Yu and Zhang, 2015). PG không có cấu trúc phẳng lý tưởng mà nó là cấu trúc vênh, cho thấy PG có nhiều vị trí hấp phụ khí tốt (Zhang *et al.*, 2015). Những đặc tính này đã khiến PG trở thành ứng cử viên tiềm năng để ứng dụng vào lĩnh vực vi điện tử. Vì thế một số công trình được công bố về sự hấp phụ

các loại khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên PG (Qin *et al.*, 2018; Cheng *et al.*, 2019). Các nghiên cứu này chỉ rõ hiệu suất cảm biến dựa trên PG có thể sẽ vượt trội hơn so với các cảm biến dựa trên vật liệu 2D khác như graphene và phosphorene.

Tương tự như graphene, ta có thể cắt PG theo những hướng khác nhau để có các PGNRs. Trong đó, kiểu cắt theo biên răng cưa (SSPGNRs) là loại đáng chú ý nhất vì nó là chất bán dẫn và được tiên đoán là cấu trúc bền nhất so với các cấu trúc còn lại (Yuan *et al.*, 2017). Sự hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên bề mặt cấu trúc này, xác định được đặc tính hấp phụ của chúng đã được nghiên cứu bởi nhóm tác giả (Mi *et al.*, 2020). Nhóm tác giả Tien và cộng sự cũng đã nghiên cứu tính chất vận chuyển điện tử của SSPGNR pha tạp thay thế (Si, P, N), thấy rằng cấu trúc vùng năng lượng và đặc trưng I-V của N:SSPGNR thay đổi đáng kể so với mẫu nguyên sơ (Tien *et al.*, 2019).

Đây là những cơ sở để chúng tôi nghiên cứu hiện tượng hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên biên của cấu trúc N:SSPGNR. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu sự hấp phụ lần lượt các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> trên biên N:SSPGNR để tìm ra cấu trúc hấp phụ ổn định nhất và chỉ ra sự thay đổi đặc tính điện tử, hành vi hấp phụ ở biên của N:SSPGNR.

## 2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Sự ổn định cấu trúc và các đặc tính điện tử của các mẫu N:SSPGNR hấp phụ CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ở biên được đánh giá bằng phương pháp nguyên lý ban đầu dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Kohn and Sham, 1965). Cấu trúc nghiên cứu có độ rộng sáu chuỗi được cắt theo biên răng cưa. Đầu tiên, các mẫu đã pha tạp N (Tien *et al.*, 2019), sau đó cho hấp phụ các phân tử khí ở các vị trí khả dĩ được tối ưu hóa bằng cách sử dụng các tính toán DFT trong phép tính gần đúng gradient tổng quát (GGA) của Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996) trong gói phần mềm Castep để tìm được các cấu trúc ổn định. Số k-point trong vùng Brillouin được chọn là 1x1x9 lần lượt theo ba phương x, y, z với năng lượng cutoff là 790eV và nhiệt độ động học của hệ điện tử là 300K. Trong quá trình tối ưu hóa, tiêu chí hội tụ về lực và ứng suất tối đa có giá trị lần lượt là 0.05eV/Å và 0.1Gpa.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Sự ổn định cấu trúc

Đầu tiên, chúng tôi cần tìm cấu hình hấp phụ ổn định nhất trong các trường hợp hấp phụ phân tử khí

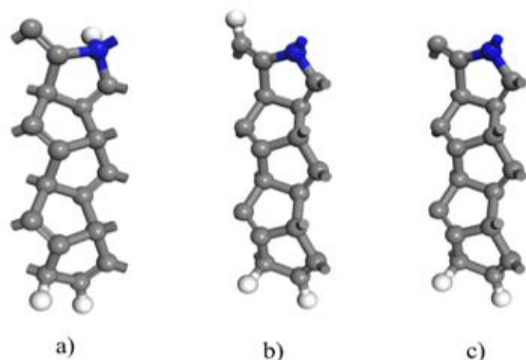
khả dĩ trên biên. Dựa trên đặc điểm cấu trúc của N:SSPGNR, chúng tôi đã xác định ba vị trí hấp phụ khả dĩ được mô tả trong Hình 1.

Với cấu trúc hình học của các phân tử khí nghiên cứu, có hai dạng định hướng cho CO, đó là các dạng CO thẳng đứng với đế: nguyên tử O hướng lên trên

và nguyên tử O hướng xuống. Có ba vị trí hấp phụ trên biên của N:SSPGNR, do đó có tám khả năng hấp phụ cho CO được liệt kê trong Bảng 1. Tương tự, khi N:SPGNR hấp phụ các phân tử CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> trên biên, mỗi trường hợp có mười hai cấu hình tương ứng, như trong Bảng 1.

**Bảng 1: Định hướng hấp phụ của các cấu trúc hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> trên biên của N:SSPGNR**

Chất khí	Cấu hình ban đầu của N:SSPGNR	Hướng hấp phụ	Ký hiệu
CO	H-C-PG	Theo chiều dọc đến C và O hướng xuống	SC1
		Theo chiều dọc đến C và O hướng lên	SC2
	H-N-PG	Theo chiều dọc đến N và O hướng xuống	SN1
		Theo chiều dọc đến N và O hướng lên	SN2
	2H-PG	Theo chiều dọc đến C và O hướng xuống	2SC1
		Theo chiều dọc đến C và O hướng lên	2SC2
		Theo chiều dọc đến N và O hướng xuống	2SN1
		Theo chiều dọc đến N và O hướng lên	2SN2
CO <sub>2</sub>	H-C-PG	Theo chiều dọc đến C	AC1
		Phân tử khí nằm ngang vuông góc trên C	AC2
		Phân tử khí nằm ngang song song trên C	AC3
	H-N-PG	Theo chiều dọc đến N	AN1
		Phân tử khí nằm ngang vuông góc trên N	AN2
		Phân tử khí nằm ngang song song trên N	AN3
	2H-PG	Theo chiều dọc đến C	2AC1
		Phân tử khí nằm ngang vuông góc trên C	2AC2
		Phân tử khí nằm ngang song song trên C	2AC3
		Theo chiều dọc đến N	2AN1
		Phân tử khí nằm ngang vuông góc trên N	2AN2
		Phân tử khí nằm ngang song song trên N	2AN3
NH <sub>3</sub>	H-C-PG	Phân tử khí hướng xuống	BC1
		Phân tử khí hướng lên	BC2
		Phân tử khí song song	BC3
	H-N-PG	Phân tử khí hướng xuống	BN1
		Phân tử khí hướng lên	BN2
		Phân tử khí song song	BN3
	2H-PG	Phân tử khí hướng xuống	2BC1
		Phân tử khí hướng lên	2BC2
		Phân tử khí song song trên nguyên tử C	2BC3
		Phân tử khí hướng xuống	2BN1
		Phân tử khí hướng lên	2BN2
		Phân tử khí song song trên nguyên tử N	2BN3



**Hình 1: Vị trí hấp phụ có thể có của N:SSPGNR cho các phân tử khí bao gồm: (a) cấu hình loại bỏ nguyên tử H thụ động ở đầu nguyên tử C, (b) cấu hình loại bỏ nguyên tử H thụ động ở đầu nguyên tử N (c) cấu hình loại bỏ cả hai nguyên tử H thụ động cả nguyên tử C và N**

Các mẫu được tối ưu trên cơ sở ổn định năng lượng (năng lượng hệ thấp nhất). Để tìm được cấu trúc ổn định nhất trong tất cả các trường hợp nghiên cứu, chúng tôi đã tính toán năng lượng hấp phụ ( $\Delta E_{ad}$ ) của các phân tử khí lên N:SSPGNR. Năng lượng  $\Delta E_{ad}$  được tính dựa trên công thức sau:

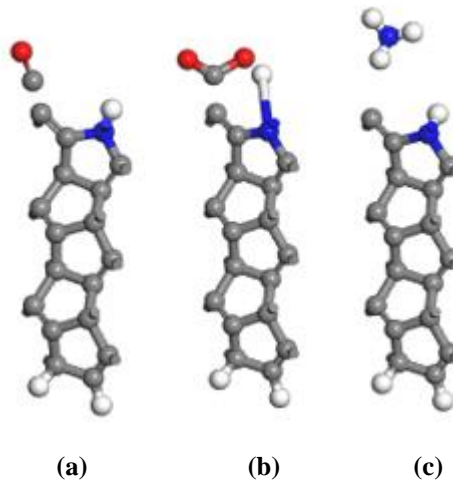
$$\Delta E_{ad} = E_{PG+gas} - E_{PG} - E_{gas}, \quad (1)$$

trong đó  $E_{PG+gas}$ ,  $E_{PG}$ ,  $E_{gas}$  lần lượt là tổng năng lượng hệ sau hấp phụ, năng lượng của hệ trước hấp phụ, năng lượng của phân tử khí cô lập. Năng lượng hấp phụ càng âm cấu hình hấp phụ tương ứng ổn định nhất. Kết quả tối ưu cho thấy SC2, AC2 và BC2 là các mẫu có năng lượng hấp phụ thấp nhất tương ứng trong ba trường hợp hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub>. Năng lượng hấp phụ của các mẫu đó giảm dần từ  $E_{ad}(NH_3) > E_{ad}(CO_2) > E_{ad}(CO)$ . Trong các cấu trúc hấp phụ, cấu trúc H-C-N:SSPGNR(CO) ổn định nhất. Rõ ràng cấu trúc H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>) có khả năng hấp phụ vật lý hơn hấp phụ hóa học, trong khi cấu trúc H-C-N:SSPGNR(CO) và H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>) có khả năng hấp phụ hóa học hơn. Ngoài việc tính năng lượng hấp phụ, chúng tôi còn phân tích điện tích Mulliken (Q) (Mulliken., 1955) cho các giá trị của  $Q_{CO}$ ,  $Q_{CO_2}$  và  $Q_{NH_3}$  lần lượt là

0.04, -0.47, -0.03 (e), giá trị điện tích Mulliken của phân tử CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> là âm chứng tỏ cả hai phân tử này có chức năng lấy electron từ đế, riêng phân tử CO ngược lại.

### 3.2 Các thông số cấu trúc

Sau khi tối ưu, chúng tôi xác định các thông số hình học. Bảng 2 trình bày các thông số hình học của ba cấu trúc hấp phụ sau khi thực hiện tính toán tối ưu hóa. Có thể thấy rõ rằng, độ dài liên kết của các phân tử khí thay đổi nhưng sự thay đổi không lớn. Hình ảnh cấu trúc sau khi hấp phụ được thể hiện trong Hình 2. Chúng tôi ghi nhận rằng, các liên kết trong các phân tử khí dài hơn liên kết của các phân tử bị cô lập. Ngoài ra, góc liên kết của phân tử CO<sub>2</sub> giảm từ 180<sup>o</sup> xuống 121,2<sup>o</sup>. Các góc liên kết trên các phân tử khí NH<sub>3</sub> không thay đổi đáng kể. Mặt khác, độ dài liên kết của N:SSPGNR trước và sau khi hấp phụ các phân tử khí đã thay đổi. Trong đó, mẫu hấp phụ CO thay đổi nhiều nhất, đây cũng là một trong những nguyên nhân khiến năng lượng hấp phụ trong mẫu này là lớn nhất.



**Hình 2: Các cấu hình hấp phụ tối ưu. (a) là mẫu SC2 (H-C-N:SSPGNR(CO)), (b) là mẫu AC2 (H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>)) và (c) là mẫu BC2 (H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>)). Các quả cầu màu xám đặc trưng cho nguyên tử carbon, các quả cầu màu trắng là nguyên tử hydro, các quả cầu màu đỏ là nguyên tử oxy, các quả cầu màu xanh là nguyên tử nito'**

**Bảng 2: Độ dài liên kết trước và sau khi hấp phụ ( $d_1, d_2$ ), góc liên kết trước và sau khi hấp phụ ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) của các phân tử khí, độ dài liên kết của các phân tử khí trước và sau khi hấp phụ ( $l_1, l_2$ ), độ dài liên kết cho N:SSPGNR trước và sau khi hấp phụ các phân tử khí**

Hệ	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$\alpha_1$ (độ)	$\alpha_2$ (độ)	$l_1$ (Å)	$l_2$ (Å)	C1=C2 (Å)	C2-N (Å)	C2-C3 (Å)	N-H (Å)	Liên kết N và C
N:SSPGNR	-	-	-	-	-	-	1.338	1.540	1.563	1.025	1.550
SC2	1.5	1.291	-	-	1.128	1.184	1.339	1.397	1.568	1.017	2.792
AC2	1.5	1.487	180	121.2	1.128	1.213	1.366	1.425	1.580	2.850	1.434
BC2	3.5	3.317	107,8	106	1.163	1.022	1.338	1.536	1.560	1.027	1.554
			107,8	106,1	1.163	1.026					
			107,8	106,5	1.163	1.029					

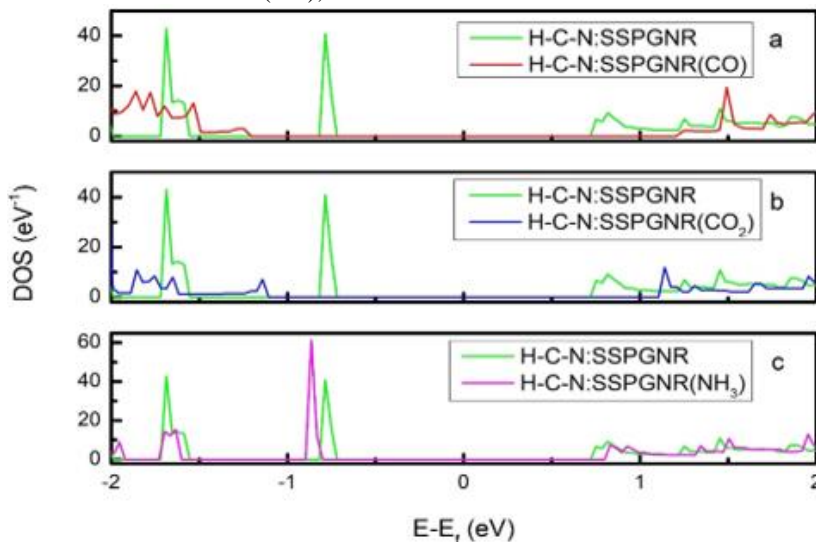
Trong ba trường hợp hấp phụ nghiên cứu được minh họa ở Hình 2, nếu so sánh khoảng cách từ phân tử CO và CO<sub>2</sub> đến N:SSPGNR với khoảng cách tạo liên kết hóa học đơn phân tử giữa hai nguyên tử C ( $l_{C-C}=1.54\text{Å}$ ) (P. Pyykk, *et al.*, 2009) thì khả năng N:SSPGNR tạo liên kết hóa học với hai loại phân tử này là rất cao. Riêng phân tử NH<sub>3</sub> (hình 2 (c)) khoảng cách từ NH<sub>3</sub> đến N:SSPGNR sau khi hấp phụ lại lớn hơn nhiều so với bán kính liên kết hóa học giữa nguyên tử C và N ( $l_{C-N}=1.47\text{Å}$ ) (P. Pyykk *et al.*, 2009). Do đó, giữa NH<sub>3</sub> và N:SSPGNR thể hiện khả năng liên kết vật lý.

**3.3 Mật độ trạng thái (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của hệ**

Trong hình 3, chúng tôi đã tính toán mật độ trạng thái (DOS) của hệ H-C-N:SSPGNR hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> so với mẫu thuần H-C-N:SSPGNR. Đây là mẫu không tôi hóa Hydro ở vị trí hấp phụ. Nhìn chung, sau khi hấp phụ các phân tử khí cả ba cấu trúc H-C-N:SSPGNR(CO), H-C-

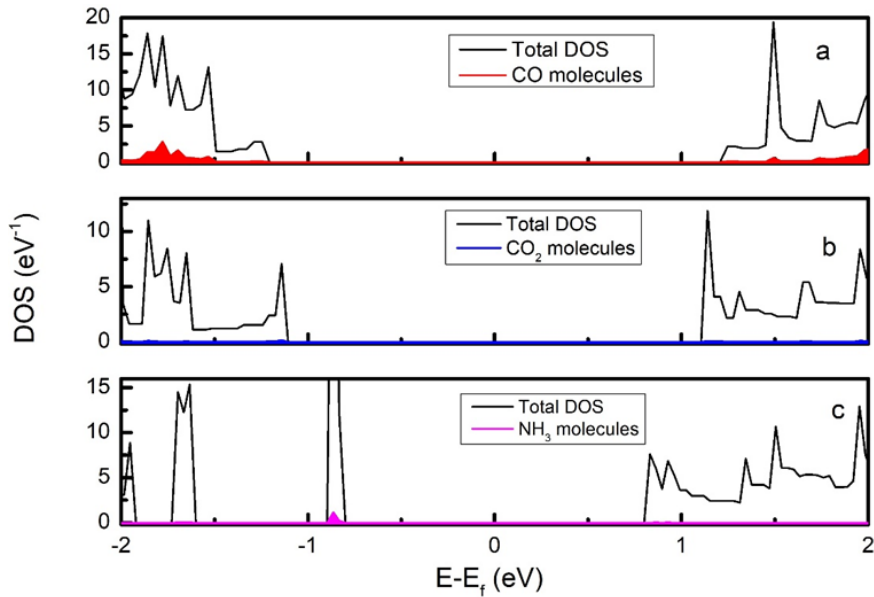
N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>), H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>) vẫn là các chất bán dẫn nhưng độ rộng vùng cấm có thay đổi. Rõ ràng sự tham gia của các phân tử khí hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> ảnh hưởng đến độ rộng vùng cấm của H-C-N:SSPGNR là đáng kể. Ngược lại mẫu H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>) có độ rộng vùng cấm thay đổi không nhiều.

Để hiểu rõ hơn về tác động của các phân tử hấp phụ đến chất nền làm thay đổi vùng cấm trong các trường hợp hấp phụ, chúng tôi tiến hành phân tích sự đóng góp của các phân tử khí hấp phụ vào đặc tính điện tử của hệ. Hình 4 mô tả mật độ trạng thái tổng của hệ và của phân tử khí: (a) H-C-N:SSPGNR(CO), (b) H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>) và H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>), cùng với các phân tử khí hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> tương ứng. Rõ ràng, cả ba phân tử khí có đóng góp đáng kể, Hình 4(c) thể hiện hiệu ứng hấp thụ vật lý, có một đỉnh nhỏ DOS của NH<sub>3</sub> trùng khít với đỉnh của DOS H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>).



**Hình 3: Mật độ trạng thái DOS của hệ: (a) H-C-N:SSPGNR và H-C-N:SSPGNR(CO), (b) H-C-N:SSPGNR và H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>), và (c) H-C-N:SSPGNR và H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>)**

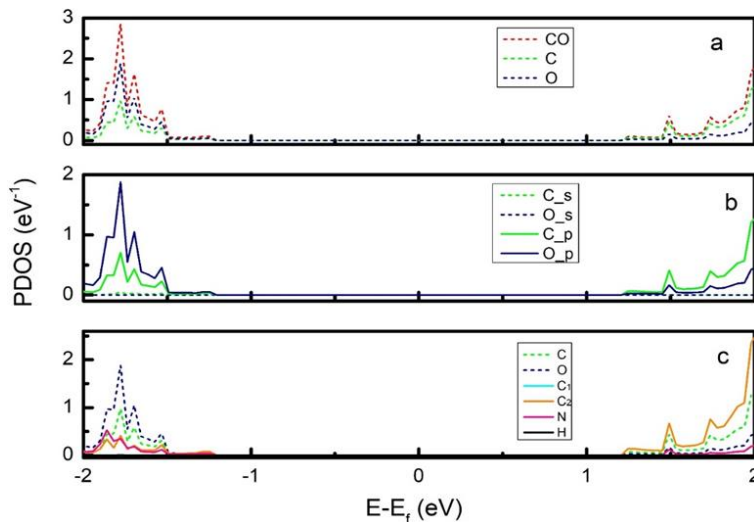




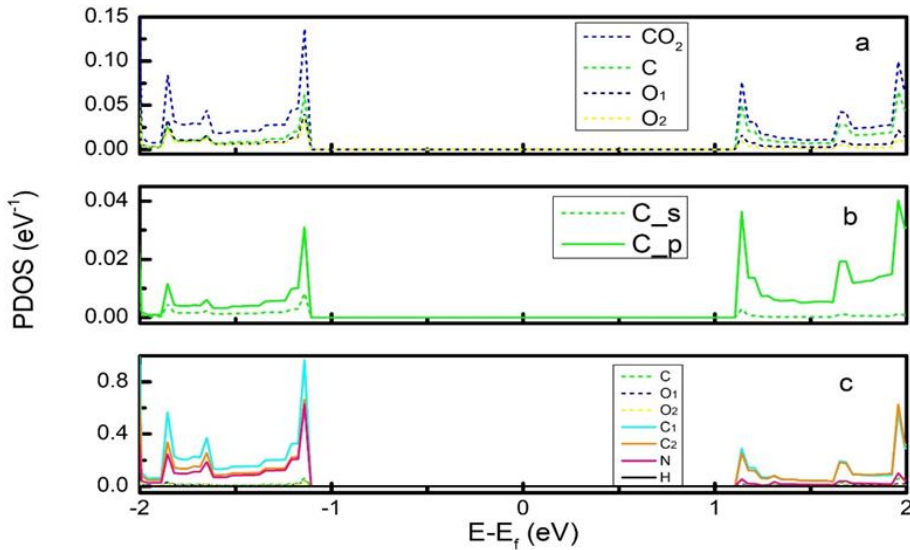
**Hình 4: Mật độ trạng thái tổng (Total DOS) của: (a) H-C-N:SSPGNR(CO), (b) H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>), (c) H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>) và các phân tử hấp thụ tương ứng**

Để hiểu rõ hơn nguyên nhân chủ yếu làm thay đổi độ rộng vùng cấm trong ba hệ nghiên cứu, chúng tôi tiếp tục khảo sát các mật độ trạng thái riêng (PDOS) của chúng trong Hình 5, 6 và 7. Trong trường hợp hấp phụ CO là do sự đóng góp từ quỹ đạo p của C và O của phân tử khí (Hình 5 a, b). Cụ thể ở đây dẫn đóng góp chủ yếu từ phân tử khí còn ở đây hóa trị đóng góp chính lại là C2 (lai hóa sp<sup>3</sup>) của chất nền (Hình 5 c). Đối với hấp phụ CO<sub>2</sub>

và NH<sub>3</sub> (Hình 6, 7) ảnh hưởng đến độ rộng vùng cấm chủ yếu là do sự đóng góp quỹ đạo p của C và N của phân tử khí và nguyên tử C1 (lai hóa sp<sup>2</sup>, gần phân tử khí nhất) của chất nền. Trong Hình 5.c và 6.c mô tả PDOS cho thấy có sự chồng chéo giữa các trạng thái nguyên tử của phân tử khí hấp phụ và 2 nguyên tử C được chọn gần phân tử khí nhất trên H-C-N:SSPGNR. Sự chồng chéo này xác nhận có sự hình thành liên kết hóa học giữa các phân tử khí với đế.



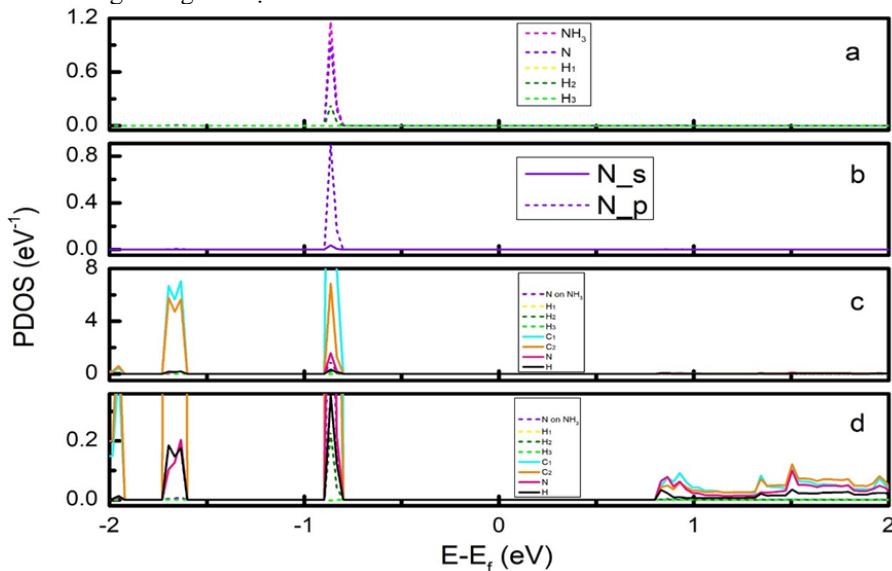
**Hình 5: Mật độ trạng thái riêng (PDOS) của hệ H-C-N:SSPGNR(CO): (a, b) mật độ trạng thái riêng của CO theo các quỹ đạo, (c) mật độ trạng thái riêng của CO với các nguyên tử gần nhất trên H-C-N:SSPGNR**



**Hình 6: Mật độ trạng riêng (PDOS) của hệ H-C-N:SSPGNR( $\text{CO}_2$ ): (a,b) mật độ trạng thái riêng của  $\text{CO}_2$  theo các quỹ đạo, (c) mật độ trạng thái riêng của  $\text{CO}_2$  với các nguyên tử gần nhất trên H-C-N:SSPGNR**

Trong khi đó, khi H-C-N:SSPGNR hấp phụ  $\text{NH}_3$  thể hiện sự chồng chập PDOS giữa phân tử khí với chất nền, ta có thể kết luận có sự hình thành liên kết yếu giữa phân tử khí  $\text{NH}_3$  với đế và xác định đặc tính hấp phụ vật lý phân tử khí  $\text{NH}_3$  lên đế. Qua đây, chúng ta có thể khẳng định rằng hoàn toàn có thể thay đổi độ rộng vùng cấm bằng cách cho hấp phụ các phân tử khí nhưng vẫn giữ được tính bán dẫn

của nó. Đồng thời, ta cũng thấy rõ sự ảnh hưởng của các phân tử CO và  $\text{CO}_2$  lên đế nhiều hơn so với ảnh hưởng của phân tử  $\text{NH}_3$ . Điều này cùng với việc xác định chiều dài liên kết ở mục trên xác nhận phù hợp rằng các phân tử khí CO và  $\text{CO}_2$  hấp phụ hóa học lên H-C-N:SSPGNR còn phân tử khí  $\text{NH}_3$  thể hiện đặc tính hấp phụ vật lý.



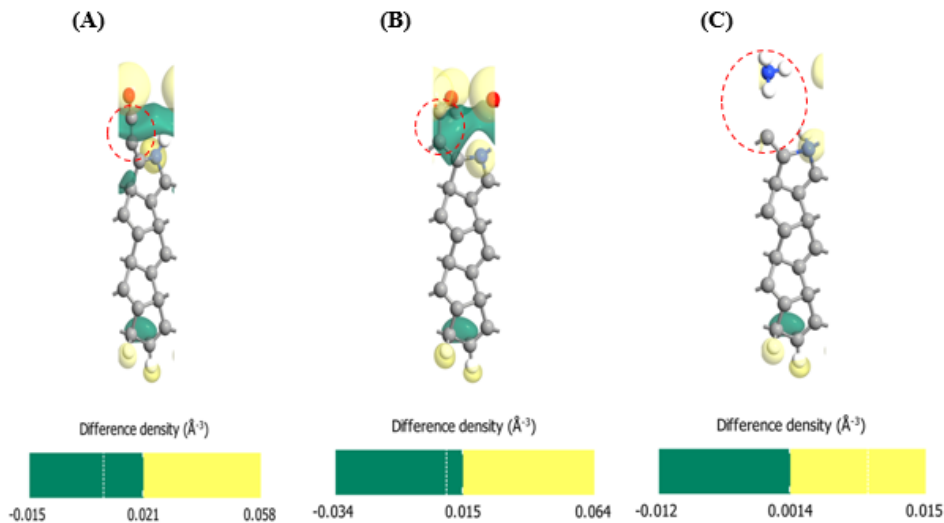
**Hình 7: Mật độ trạng riêng (PDOS) của hệ H-C-N:SSPGNR( $\text{NH}_3$ ): (a, b) mật độ trạng thái riêng của  $\text{NH}_3$  theo các quỹ đạo, (c, d) mật độ trạng thái riêng của  $\text{NH}_3$  với các nguyên tử gần nhất trên H-C-N:SSPGNR**

Để mô tả đầy đủ hơn đặc tính điện tử hấp phụ, chúng tôi khảo sát sự chuyển điện tích giữa các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> và đế H-C-N:SSPGNR, bằng cách chúng tôi tiến hành tính sự thay đổi mật độ điện tử (EDD). EDD được tính bằng công thức sau:

$$\Delta\rho = \rho_{(PG+gas)} - \rho_{(PG)} - \rho_{(gas)} \quad (2)$$

Trong đó  $\rho_{(PG+gas)}$ ,  $\rho_{(PG)}$ ,  $\rho_{(gas)}$  lần lượt là mật độ điện tích của hệ hấp phụ, mật độ điện tích của đế H-C-N:SSPGNR và mật độ điện tích của

phân tử khí hấp phụ cô lập. EDD được biểu diễn trực quan cùng giá trị isosurface trong Hình 8. Trong đó, Hình 8(A), Hình 8(B) biểu diễn cho trường hợp hấp phụ CO và CO<sub>2</sub>, xuất hiện mật độ điện tử tại các môi nối giữa phân tử CO, CO<sub>2</sub> và N:SSPGNR (thể hiện bởi đường tròn đứt nét) và đám mây điện tử mật độ cao, thể hiện sự liên kết hóa học giữa phân tử khí và chất nền. Tuy nhiên, khi quan sát mẫu hấp phụ NH<sub>3</sub> (Hình 8(C)) ta thấy không có sự xuất hiện đám mây điện tử và sự hình thành liên kết ở đây, càng khẳng định hơn về sự hấp phụ vật lý đối với phân tử khí này.



**Hình 8:** Sự khác nhau về mật độ điện tử (EDD) của hệ: (A) H-C-N:SSPGNR(CO), (B) H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>) và (C) H-C-N:SSPGNR(NH<sub>3</sub>). Trong đó, giá trị isosurface là 0.009 e Å<sup>-3</sup>. Vùng giàu điện tích được kí hiệu màu vàng và vùng nghèo điện tích được kí hiệu màu xanh lá

#### 4 KẾT LUẬN

Tóm lại, bằng việc sử dụng phương pháp nguyên lý ban đầu, chúng tôi đã khảo sát cấu trúc ổn định và đặc tính điện tử của cấu trúc N:SSPGNR hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub>. Chúng tôi thấy rằng các mẫu sau khi hấp phụ phân tử khí thì độ rộng vùng cấm của H-C-N:SSPGNR(CO) và H-C-N:SSPGNR(CO<sub>2</sub>) có sự thay đổi đáng kể so với mẫu ban đầu. Đặc tính điện tử của mẫu N:SSPGNR hấp phụ NH<sub>3</sub> thể hiện hành vi hấp phụ vật lý, riêng hai mẫu còn lại thể hiện hành vi hấp phụ hóa học. Các kết quả nghiên cứu này góp phần giáo dục tính chất điện tử hấp phụ trên biên N:SSPGNR và định hướng việc nghiên cứu phát triển N:SSPGNR để ứng dụng trong các cảm biến khí thế hệ mới.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi dự án nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ bằng nguồn vốn vay ODA

từ chính phủ Nhật Bản (VN14-P6) và bởi Trường Đại học Thủ Dầu Một.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

Berdiyrov G. R., Abdullah H., Ezzi M. Al., Rakhmatullaeva G. V., Bahloul H., and Tit N., 2016. CO<sub>2</sub> adsorption on Fe-doped graphene nanoribbons: First principles electronic transport calculations. *Aip Advances*, 6(12): 125102.

Cheng M. Q., Chen Q., Yang K., Huang W. Q., Hu W. Y. and Huang G. F., 2019. Penta-Graphene as a Potential Gas Sensor for NOx Detection. *Nanoscale research letters*, 14(1): 306.

Dai J., Yuan J., and Giannozzi P., 2009. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. *Applied Physics Letters*, 95(23): 232105.

Huang B., Li Z., Liu Z., Zhou G., Hao S., Wu J., and Duan W., 2008. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for



- nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35): 13442-13446.
- Liu Y. and Wilcox J., 2011. CO<sub>2</sub> adsorption on carbon models of organic constituents of gas shale and coal. *Environmental science & technology*, 45(2): 809-814.
- Lin X., Ni J. and Fang C., 2013. Adsorption capacity of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, and NO<sub>2</sub> on the pristine graphene. *Journal of Applied Physics*, 113(3): 034306.
- Mi T. Y., Triet D. M, and Tien N. T, 2020. Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor, *Physics Open* 2: 100014
- Montejo-Alvaro F., Oliva J., Herrera-Trejo M., Hdz-García H. M., and Mtz-Enriquez A. I., 2019. DFT study of small gas molecules adsorbed on undoped and N-, Si-, B-, and Al-doped graphene quantum dots. *Theoretical Chemistry Accounts*, 138(3): 37.
- Mulliken R. S., 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10): 1833-1840.
- Padilla V. E. C., de la Cruz M. T. R., Alvarado Y. E., Díaz R. G., García C. E. R., and Cocoltzi G. H., 2019. Studies of hydrogen sulfide and ammonia adsorption on P- and Si-doped graphene: density functional theory calculations. *Journal of molecular modeling*, 25(4): 94.
- Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865–3868.
- Pourasl A. H., Ahmadi M. T., Ismail R., and Gharaei N., 2017. Gas adsorption effect on the graphene nanoribbon band structure and quantum capacitance. *Adsorption*, 23(6): 767-777.
- Pourasl A. H., Ahmadi M. T., Ismail R., and Gharaei N., 2018. Analytical modelling and simulation of gas adsorption effects on graphene nanoribbon electrical properties. *Molecular Simulation*, 44(7): 551-557.
- Pykk P., and Atsumi M., 2009. Molecular single-bond covalent radii for elements 1-118, *Chem. Eur. J*, 15: 186197.
- Qin H., Feng C., Luan X. and Yang D., 2018. First-principles investigation of adsorption behaviors of small molecules on penta-graphene. *Nanoscale research letters*, 13(1): 1-7.
- Taylor J., Guo H., and Wang J., 2001. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices, *Phys. Rev. B* 63(24): 245407.
- Tien N. T., Thao P. T. B, Phuc V. T., and Ahuja R., 2019. Electronic and transport features of sawtooth penta-graphene nanoribbons via substitutional doping. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 114: 113572.
- Xie Z., Zuo X., Zhang G. P., Li Z. L., and Wang C. K., 2016. Detecting CO, NO and NO<sub>2</sub> gases by Boron-doped graphene nanoribbon molecular devices. *Chemical Physics Letters*, 657: 18-25.
- Yu Z. G., and Zhang Y. W., 2015. A comparative density functional study on electrical properties of layered penta-graphene. *Journal of Applied Physics*. 118: 165706–165712.
- Zhang Y. H., Chen Y. B., Zhou K. G., Liu C. H., Zeng J., Zhang H. L., and Peng Y., 2009. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, 20(18): 185504.
- Zhang S., Zhou J., Wang Q., Chen X., Kawazoe Y., and Jena P., 2015. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 112( 8): 2372–2377.
- Zhang C. P., Li B., and Shao Z. G., 2019. First-principle investigation of CO and CO<sub>2</sub> adsorption on Fe-doped penta-graphene. *Applied Surface Science*, 469: 641-646.