

Tc 掺杂空位缺陷 C₃N 单层吸附 NO₂ 的第一性原理研究*

徐凤霞¹⁾ 王子阳¹⁾ 周小轲¹⁾ 马佳奇¹⁾ 谭恬佳¹⁾ 李英杰¹⁾

岳远霞¹⁾ 冯庆¹⁾ 朱洪强^{1†)}

1) (重庆师范大学, 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘 要

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 本文系统研究了本征 C₃N 单层、含 C 空位 (V_C) 和 N 空位 (V_N) 缺陷的 C₃N 以及 Tc 掺杂空位缺陷 (Tc-V_C 和 Tc-V_N) 的 C₃N 共五种体系对 NO₂ 的吸附行为、电子结构及光学性质。研究发现: 引入空位缺陷和 Tc 掺杂后, 体系的吸附能均增强; Tc-V_C/NO₂ 体系的带隙最窄 (0.264 eV), 导电性显著增强; Tc-V_N/NO₂ 体系表现出明显的自旋极化特征, 磁矩为 0.555 μ_B 。Tc-4d 轨道与 C₃N 基底及 NO₂ 分子轨道之间发生了显著的轨道杂化。在近红外至紫外能区 (0-5 eV), Tc-V_C/NO₂ 体系光学性能提升最优: 其静态介电常数由本征的 5.66 提升至 16.43; 介电函数虚部在约 0.47 eV 处出现显著特征峰, 强度约为本征体系的 6.00 倍; 同时吸收边发生明显红移, 其中红外区 (约 0-1.2 eV) 的吸收系数显著增强。引入空位缺陷和 Tc 掺杂可以有效提升 C₃N 对 NO₂ 的吸附性能和光学响应, 该研究为基于 C₃N 材料的高性能 NO₂ 气敏及光电子器件设计提供了理论支撑。

关键词: 第一性原理, C₃N, NO₂, 缺陷, 吸附

* 国家自然科学基金 (批准号:12104076), 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTB2023NSCQ-MSX0207, CSTB2023NSCQ-MSX0425) 和重庆市教委科学技术研究计划 (批准号: KJQN202300513, KJZD-K202300516) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn

第一作者. E-mail: xufengxia00@163.com

1. 引言

二氧化氮 (NO_2) 是大气中主要的污染物之一, 主要来源于燃料燃烧、机动车尾气和工业排放^[1,2]。 NO_2 不仅会引发酸雨和光化学烟雾等环境问题^[3], 还会对人体呼吸系统造成严重损害, 长期暴露可导致肺部炎症和免疫系统损伤^[4]。因此, 开发高灵敏度的 NO_2 气体传感器对于环境保护和公共健康具有重要意义^[5,6]。近年来, 二维材料因其原子级厚度、大比表面积和可调控的电子结构, 在气体传感领域展现出巨大潜力^[7,8]。其中, C_3N 作为一种新型类石墨烯二维材料, 由碳和氮原子构成蜂窝状晶格, 具有无孔的二维结构^[9]。本征 C_3N 具有适中带隙, 兼具类似石墨烯的结构稳定性和载流子迁移率^[9,10]。Cui 等人通过第一性原理计算发现本征 C_3N 对 NO_2 和 SO_2 等有毒气体具有选择性和敏感性^[11]。Zhao 等人进一步研究了 NO_2 在本征 C_3N 单层上的吸附行为, 发现其吸附能较小, 属于弱化学吸附, 表明本征 C_3N 对 NO_2 的吸附强度仍不足以满足高性能气体传感器的需求^[12]。

为提升 C_3N 的气敏性能, 研究者们尝试了多种改性策略。在缺陷工程方面, 空位缺陷可在 C_3N 费米能级附近引入局域态并诱导磁矩^[13,14], 同时空位本身也是重要的活性位点, 可与气体分子发生反应^[15]。在过渡金属掺杂方面, 4d 过渡金属 Tc 掺杂可通过调控 C_3N 的电子结构和光学性质提供大量活性吸附位点, 从而增强对 CO 、 NO_2 等有害气体的吸附能力^[16,17]。上述研究表明, 空位缺陷与 Tc 掺杂均能有效调控 C_3N 的电子结构并增强表面活性。然而, 目前将空位缺陷与 Tc 掺杂相结合对 C_3N 进行协同改性的研究尚不多见, 将两者结合有望同时提升其对 NO_2 的吸附性能和光学响应。因此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究本征 C_3N 、含 C 空位 (V_C) 和 N 空位 (V_N) 缺陷的 C_3N 及 Tc 掺杂空位缺陷 (Tc-V_C 和 Tc-V_N) 的 C_3N 共五种体系对 NO_2 的吸附行为、

电子结构及光学性质，为基于 C₃N 材料的高性能 NO₂ 气敏及光电子器件设计提供理论支撑。

2. 模型构建与计算方法

本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，所有计算通过 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块完成^[18]。电子交换关联能采用广义梯度近似（GGA）下的 PBE 交换关联泛函，并通过 DFT-D 方法进行色散校正^[19-22]。离子势采用超软赝势描述，平面波截断能设置为 500 eV，自洽收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom^[23]。构建了 2×2×1 的 C₃N 单层超晶胞模型，真空层厚度设置为 20 Å，布里渊区 K 点网格设置为 9×9×1，详细的 k 点收敛性测试见补充材料图 S1。几何优化收敛标准为：原子力小于 0.03 eV/Å，体系总能量变化小于 1.0×10^{-5} eV/atom，内应力小于 0.05 GPa。

为评价气体分子与 C₃N 基底之间的吸附强度，定义吸附能 E_{ads} 如下：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{gas@system}} - E_{\text{system}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

其中， $E_{\text{gas@system}}$ 为吸附体系总能量， E_{system} 为基底总能量， E_{gas} 为孤立 NO₂ 分子的能量。

为表征吸附过程中电荷转移行为，电荷转移量 Q 通过 Mulliken 电荷分析计算，计算公式如下：

$$Q = Q_{\text{ads}} - Q_{\text{iso}} \quad (2)$$

其中， Q_{ads} 为吸附后 NO₂ 分子的 Mulliken 电荷， Q_{iso} 为孤立 NO₂ 分子的 Mulliken 电荷。负值表示 NO₂ 分子获得电子（电子从 C₃N 基底转移至 NO₂ 分子），正值表示 NO₂ 分子失去电子。

为评价空位缺陷模型的热力学稳定性，定义空位形成能如下^[24,25]：

$$E_{\text{vacancy}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{pristine}} + \mu_{\text{removed}} \quad (3)$$

其中， E_{defect} 为含空位超胞总能量， E_{pristine} 为本征 C_3N 超胞总能量， μ_{removed} 为被移除原子（C 或 N）的化学势。

对于 Tc 掺杂体系，采用总形成能 E_{form} 来评价其热力学稳定性^[26]：

$$E_{\text{form}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{pristine}} - \mu_{\text{Tc}} + \mu_{\text{vacancy}} + \mu_{\text{substituted}} \quad (4)$$

其中， E_{complex} 为含空位缺陷和 Tc 掺杂超胞的总能量， μ_{Tc} 为 Tc 原子的化学势， μ_{vacancy} 为形成空位所移除形成空位的原子（C 或 N）的化学势， $\mu_{\text{substituted}}$ 为被 Tc 替换的原子（C 或 N）的化学势。在上述形成能表达式中，各原子化学势并非固定值，而是在体系热力学平衡条件约束下可变、对应实验上元素富余（rich）或贫乏（poor）生长条件的取值范围。对 C_3N 体系，C 与 N 的化学势由平衡条件限定：

$$\mu(\text{C}_3\text{N}) = 3\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{N}} \quad (5)$$

本文中被移除或替换的 C、N 原子化学势分别取完美石墨烯单原子总能与 N_2 分子总能的一半，Tc 化学势取 Tc 金属体相单原子总能，对应富碳（C-rich）主生长条件。

3. 结果与讨论

3.1 本征及改性 C_3N 的几何结构与吸附位点

对本征 C_3N 单层进行几何结构优化如图 1(a)，其能带结构与分波态密度 (PDOS) 如图 1(b)、(c) 所示。结果显示，本征 C_3N 的带隙为 0.449 eV，与文献报道一致^[27,28]，验证了计算方法的可靠性。其 PDOS 与能带结构吻合，且自旋向上与自旋向下通道对称，表明 C_3N 为非磁性半导体。

为构建改性 C_3N 体系，分别移除了一个 C 原子和一个 N 原子，构建了 V_C

和 V_N 两种缺陷模型如图 1(d)、(e)所示。由公式(3)计算其空位形成能分别为 3.87 eV 和 5.28 eV,与文献报道的 C_3N 空位形成能计算取法一致^[29]。 V_C 的形成能更低,表明 C 空位更易形成,与文献中趋势一致^[24,30]。在此基础上,将 Tc 原子替换空位邻近的原子,构建了 Tc- V_C 和 Tc- V_N 两种复合缺陷构型,如图 1(f)、(g)所示。由公式(4)计算其总形成能分别为 3.32 eV 和 5.62 eV。 $Tc-V_C$ 的形成能更低,表明该构型在能量上更具优势。对所有体系的吸附位点进行了系统测试,结果表明,本征 C_3N 的最稳定吸附位点为 T_N 位点, V_C 、 V_N 及 Tc 掺杂体系($Tc-V_C$ 和 $Tc-V_N$)的最稳定吸附位点均为空位中心,详见补充材料图 S2、S3 及表 S1、S2。

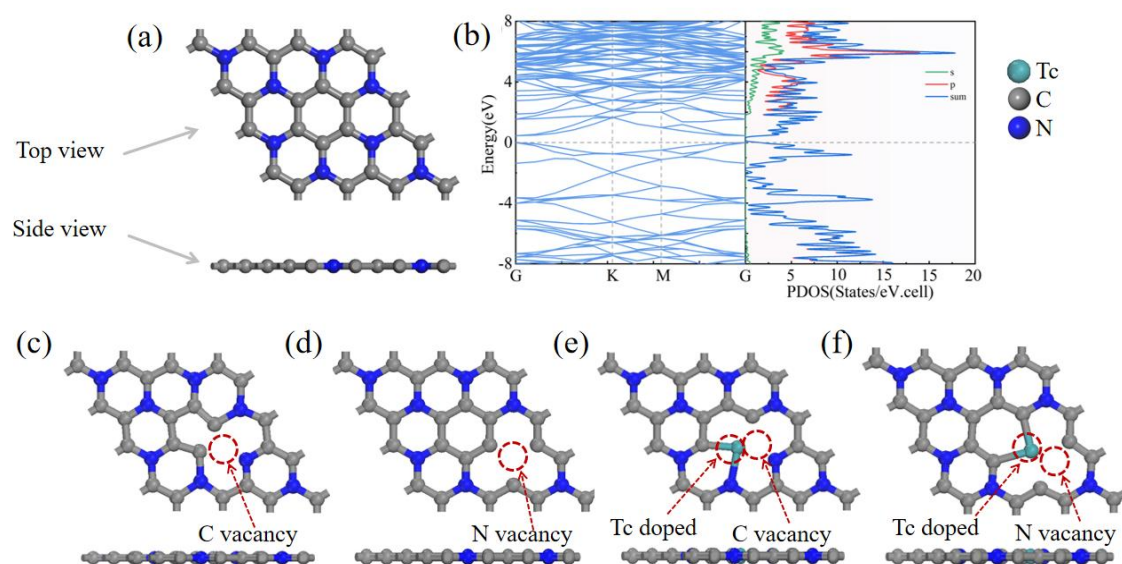


图 1 本征及改性 C_3N 单层的几何结构（俯视图和侧视图）。(a) 本征 C_3N ; (b) 本征 C_3N 的能带结构和态密度 (DOS); (c) V_C , 红色圆圈标注 C 空位位置; (d) V_N , 红色圆圈标注 N 空位位置; (e) Tc- V_C , 红色圆圈标注 C 空位及 Tc 掺杂位点; (f) Tc- V_N , 红色圆圈标注 N 空位及 Tc 掺杂位点

Figure 1 Top and side views of the geometric structures of pristine and modified C_3N monolayers. (a) Pristine C_3N ; (b) band structure and density of states (DOS) of pristine C_3N ; (c) V_C , the red circle marks the C vacancy site; (d) V_N , the red circle marks the N vacancy site; (e) Tc- V_C , the red circles mark the C vacancy and Tc doping sites; (f) Tc- V_N , the red circles mark the N vacancy and Tc doping sites.

3.2 本征及改性 C₃N 对 NO₂ 的吸附性能

为系统评估本征及改性 C₃N 单层对 NO₂ 的吸附能力，将 NO₂ 分子置于五种体系表面最稳定吸附位点的上方。前期构型测试中 NO₂ 分子 O 端未收敛至稳定态，故文中统一采用 N 端成键构型。初始吸附距离设为 3.000 Å，优化后的吸附构型如图 2 所示。相应吸附参数列于表 1。由表 1 数据可知，本征 C₃N 对 NO₂ 的吸附能为 -1.793 eV，介于物理吸附与弱化学吸附之间。引入空位缺陷和 Tc 掺杂后，所有体系的吸附能均显著增强，吸附距离也明显缩短，两者共同促进了基底与吸附物之间的相互作用。五种体系的吸附能顺序为：C₃N/NO₂ (-1.793 eV) < V_C/NO₂ (-2.300 eV) < V_N/NO₂ (-4.268 eV) < Tc-V_C/NO₂ (-4.443 eV) < Tc-V_N/NO₂ (-5.942 eV)，表明空位缺陷与 Tc 掺杂均能增强 C₃N 对 NO₂ 的吸附能力，其中 Tc 掺杂的贡献大于空位缺陷，在协同效应中起主导作用。与先前研究中贵金属 Pt 掺杂 C₃N (-2.25 eV)^[17]和 Tc 掺杂 C₃N (无空位, -3.734 eV)^[31]体系对 NO₂ 的吸附能相比，本工作中 Tc-V_C/NO₂ 和 Tc-V_N/NO₂ 体系的吸附能 (-4.443 eV、-5.942 eV) 显著提高，表明空位缺陷与 Tc 掺杂的协同效应优于单一掺杂策略。

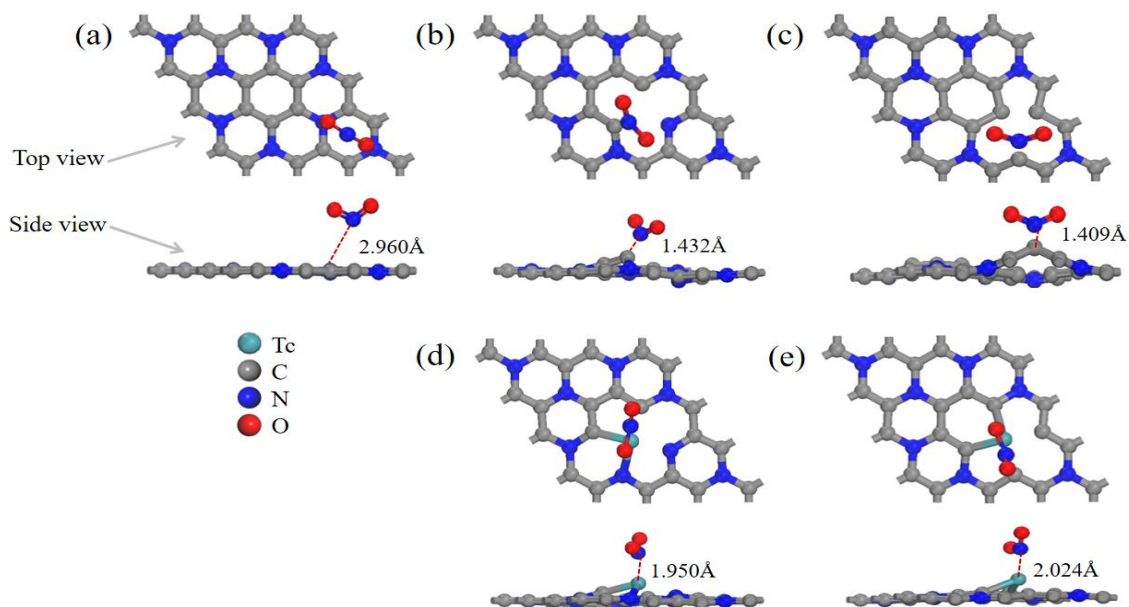


图 2 五种体系吸附 NO₂ 后的优化构型（俯视图和侧视图）：(a)C₃N/NO₂；(b)V_C/NO₂；

(c) V_N/NO_2 ; (d) $Tc-V_C/NO_2$; (e) $Tc-V_N/NO_2$ 。红色虚线标注吸附距离。

Figure 2 Optimized configurations of NO_2 adsorption on the five systems (top and side views): (a) C_3N/NO_2 ; (b) V_C/NO_2 ; (c) V_N/NO_2 ; (d) $Tc-V_C/NO_2$; (e) $Tc-V_N/NO_2$. The red dashed lines indicate the adsorption distances.

表 1 五种体系吸附 NO_2 的吸附参数：初始吸附距离 (d_{init})、优化后吸附距离 (d_{opt})、吸附能 (E_{ads})、电荷转移量 (Q ，负值表示电子从 C_3N 基底转移至 NO_2 分子) 和总磁矩 (μ)。
Table 1 Adsorption parameters of NO_2 on pristine and modified C_3N monolayers: initial distance (d_{init}), optimized distance (d_{opt}), adsorption energy (E_{ads}), charge transfer (Q), and total magnetic moment (μ). Negative Q values denote electron transfer from the substrate to the NO_2 molecule.

System	$d_{init}(\text{\AA})$	$d_{opt}(\text{\AA})$	$E_{ads}(\text{eV})$	$Q(e)$	$\mu(\mu B)$
C_3N/NO_2	3.000	2.960	-1.793	-0.46	0.635
V_C/NO_2	3.000	1.432	-2.300	-0.45	0.111
V_N/NO_2	3.000	1.409	-4.268	-0.48	0
$Tc-V_C/NO_2$	3.000	1.950	-4.443	-0.57	0
$Tc-V_N/NO_2$	3.000	2.024	-5.942	-0.56	0.555

3.3 电子结构

3.3.1 能带结构

图 3(a-e)展示了五种体系吸附 NO_2 后的自旋极化能带结构，费米能级 (E_F) 均设为 0 eV；图 3(f)汇总了各体系的带隙值。结合表 1 磁矩数据，可系统分析不同吸附体系电子结构的变化规律。如图 3(a)所示，本征 C_3N 吸附 NO_2 后，带隙由 0.449 eV 缩小至 0.339 eV，费米能级附近出现新的杂质态，同时自旋通道呈现不对称性，对应磁矩为 0.635 μB ，表明 NO_2 的吸附向体系引入了新的电子态并诱导了磁性。 V_C/NO_2 和 V_N/NO_2 体系（图 3b、c）的能带结构变化显著但趋势相反。 V_C/NO_2 体系的带隙增加至 0.429 eV，自旋通道不对称，磁矩为 0.111 μB 。 V_N/NO_2 体系则呈现出金属化特征，带隙降至 0.273 eV，费米能级处出现杂质态贯穿，自旋不对称消失，磁矩为 0 μB 。 $Tc-V_C/NO_2$ 和 $Tc-V_N/NO_2$ 体系（图 3d、e）的带隙均有所减小，其中 $Tc-V_C/NO_2$ 体系的带隙缩小至 0.264 eV，自旋通道完全对称，磁矩为 0 μB ，表明 Tc 掺杂与 C 空位的协同效应最有效地收窄了带隙，增

强了体系的导电性。 $\text{Tc-V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 的带隙为 0.273 eV，与 $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 体系相当，但其自旋通道呈明显不对称分布，磁矩为 0.555 μB 。上述能带结构的变化为后续态密度和光学性质分析提供了依据。

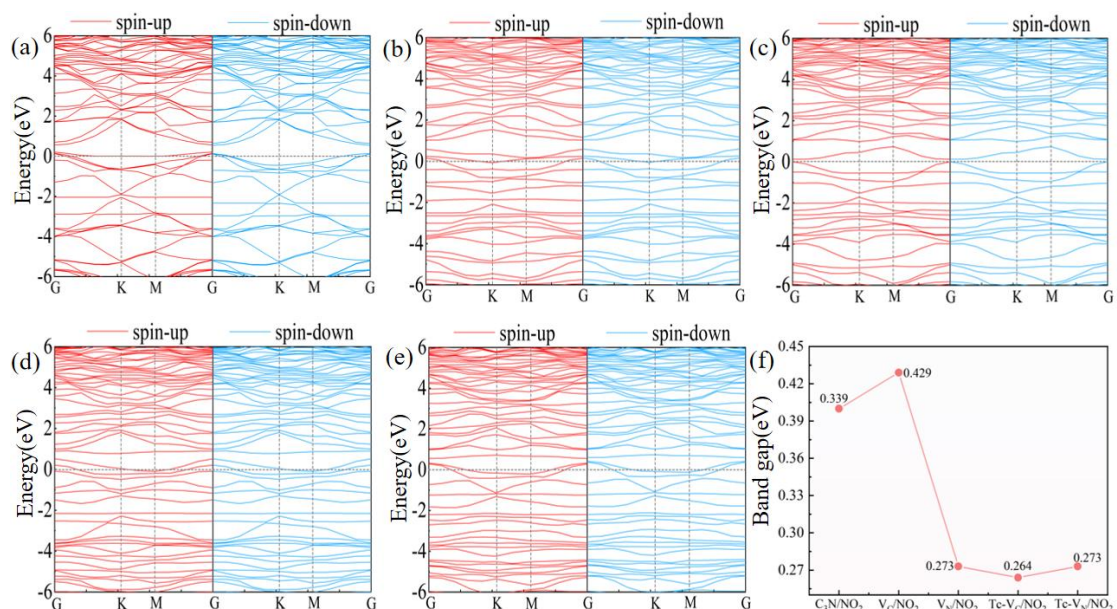


图 3 五种体系吸附 NO_2 后的能带结构。(a) $\text{C}_3\text{N}/\text{NO}_2$; (b) $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$; (c) $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$; (d) $\text{Tc-V}_\text{C}/\text{NO}_2$; (e) $\text{Tc-V}_\text{N}/\text{NO}_2$; (f) 五种吸附体系带隙值。灰色虚线表示费米能级 ($E_\text{F} = 0 \text{ eV}$)

Figure 3 Band structures of the five systems after NO_2 adsorption: (a) $\text{C}_3\text{N}/\text{NO}_2$; (b) $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$; (c) $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$; (d) $\text{Tc-V}_\text{C}/\text{NO}_2$; (e) $\text{Tc-V}_\text{N}/\text{NO}_2$; (f) band gap values of the five adsorption systems. The gray dashed line indicates the Fermi level ($E_\text{F} = 0 \text{ eV}$).

3.3.2 态密度

图 4 展示了五种体系吸附 NO_2 后的分波态密度。如图 4(a)所示，本征 $\text{C}_3\text{N}/\text{NO}_2$ 体系中，费米能级附近的态密度主要由 C_3N 的 C-2p 和 N-2p 轨道贡献， NO_2 分子的 O-2p 轨道在费米能级附近产生明显的杂质峰，表明 NO_2 引入了新的电子态；同时，吸附后态密度整体由价带向导带方向移动。对于 $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 和 $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 体系（图 4b、c），空位缺陷显著改变了态密度分布： $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 体系中费米能级处的态密度主要由 C-2p 轨道贡献，来源于 C 空位的局域悬挂键； $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 体系中 C-2p 和 N-2p 轨道的贡献相当。在 $\text{Tc-V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 和 $\text{Tc-V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 体系中（图 4d、e），Tc-4d

轨道与 C_3N 的 C-2p、N-2p 轨道以及 NO_2 的 2p 轨道在 -1 eV 附近发生杂化，形成占据杂化态；同时，在 0-5 eV 能量范围内出现明显的未占据杂质态特征峰，这些未占据态为电子跃迁提供了通道，预示其光学响应可能增强^[12,32]。

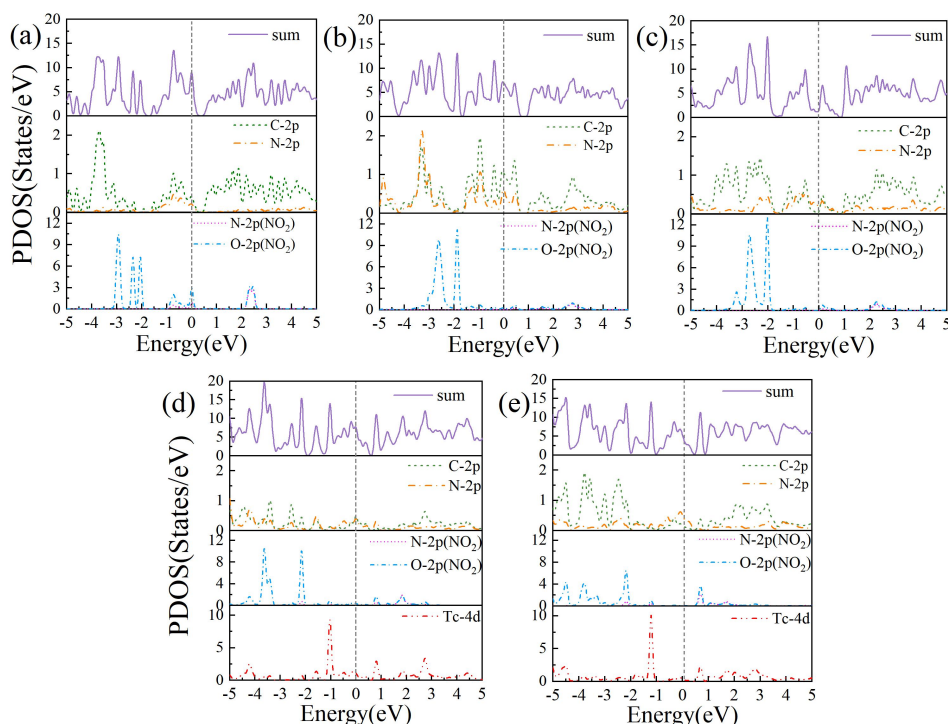


图 4 五种体系吸附 NO_2 后的分波态密度 (PDOS)。(a) C_3N/NO_2 ; (b) V_C/NO_2 ; (c) V_N/NO_2 ; (d) $Tc-V_C/NO_2$; (e) $Tc-V_N/NO_2$ 。

Figure 4 Projected density of states (PDOS) for NO_2 adsorbed on pristine and modified C_3N monolayers: (a) C_3N/NO_2 ; (b) V_C/NO_2 ; (c) V_N/NO_2 ; (d) $Tc-V_C/NO_2$; (e) $Tc-V_N/NO_2$.

3.3.3 电荷密度差分

图 5 为五种体系吸附 NO_2 后的电荷密度差图(CDD)和电子密度差图(ECD)。从图 5(a)、(b)、(c)可以看出，本征 C_3N 与 NO_2 分子之间未观察到明显的电荷密度重分布，表明相互作用较弱。相比之下， V_C/NO_2 和 V_N/NO_2 体系中，空位中心与 NO_2 之间电子电荷积累区域显著增大，说明形成了较强化学键。对于 $Tc-V_C/NO_2$ 和 $Tc-V_N/NO_2$ 体系，Tc 原子周围及 NO_2 附近出现了更为明显的电荷密度变化，证实 Tc 掺杂进一步增强了基底与吸附物之间的相互作用。另外，CDD

图显示所有体系中 NO_2 分子上均发生了电荷积累， C_3N 基底表面发生了电荷耗散，表明吸附过程中电子从 C_3N 基底转移至 NO_2 分子， NO_2 为电子受体；其中 Tc 掺杂后电荷积累更为集中，与其较高的电荷转移量一致。这些结论与吸附能分析和 Mulliken 电荷分析结果相吻合。此外，表 1 中吸附距离与吸附能之间并非简单单调对应关系，这源于吸附能由整体的轨道杂化与电荷转移主导，而非单一几何键长。

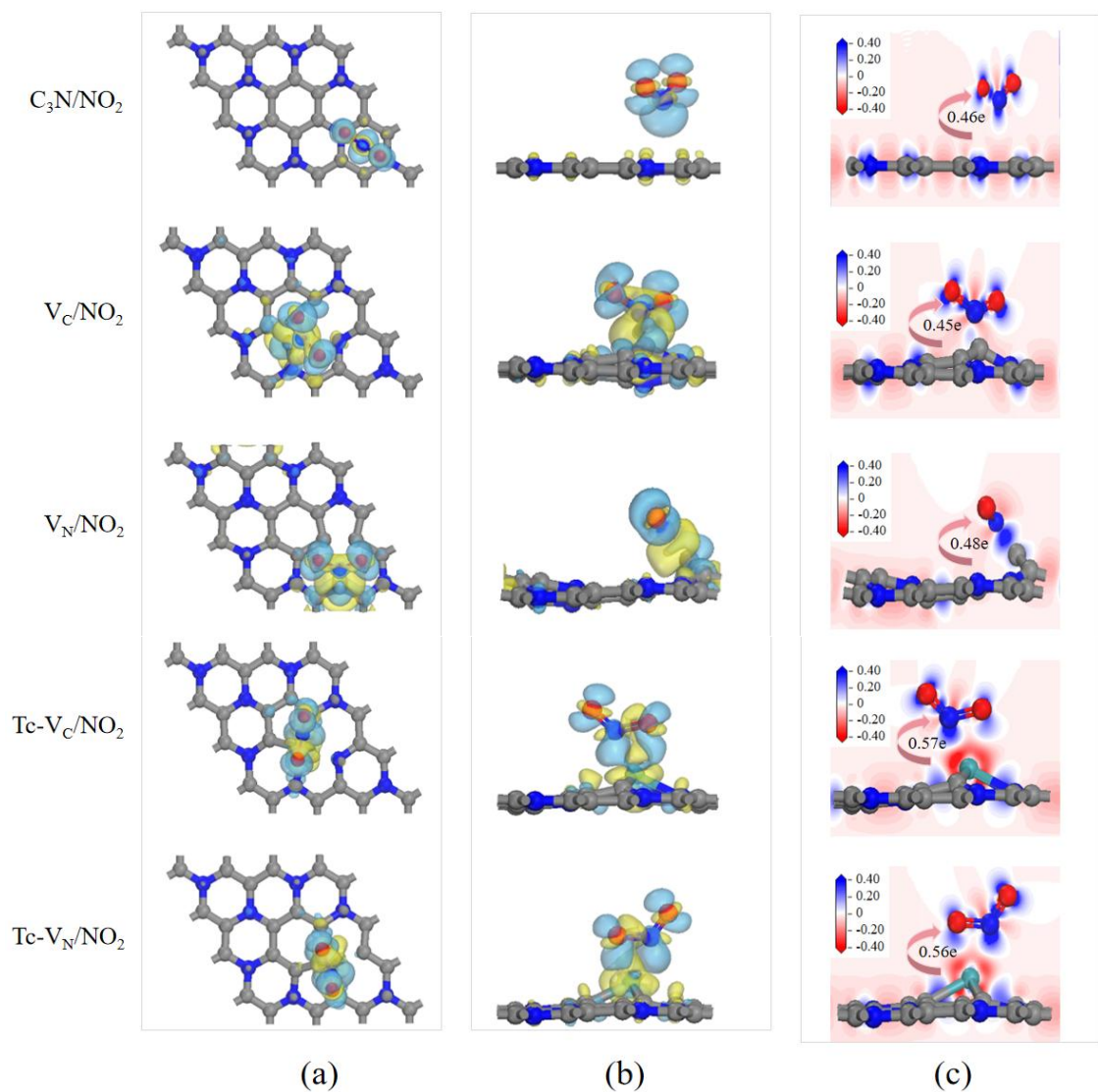


图 5 五种体系吸附 NO_2 后的(a)电荷密度差(CDD)俯视图、(b)电荷密度差(CDD)侧视图和(c)电子密度差图(ECD)。CDD 图等值面值设为 $0.02\text{e}/\text{\AA}^3$ ，蓝色和黄色区域分别代表电荷积累

和耗尽；ECD 图蓝色代表电荷聚集；红色代表电荷耗尽。ECD 图中箭头表示电子转移方向，数值为电荷转移量的绝对值，与表 1 中 Q （负值表示 NO_2 得电子）的物理含义一致。

Figure 5 (a) Top-view and (b) side-view charge density difference (CDD) maps, and (c) electron density difference (ECD) maps of the five systems after NO_2 adsorption. The isosurface value is set to $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ for CDD, where blue and yellow regions represent charge accumulation and depletion, respectively. In ECD maps, blue and red regions denote charge accumulation and depletion, respectively. The arrows in ECD maps indicate the direction of electron transfer, and the numerical values are the absolute values of charge transfer, which are consistent with the physical meaning of Q in Table 1 (negative values indicate that NO_2 gains electrons).

3.3.4 功函数

功函数被定义为将电子从材料的费米能级移动到真空能级所需的最小能量，它表征物质束缚电子能力的强弱。功函数越小,电子越容易离开材料表面并完成跃迁。其表达式为^[33]:

$$\phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{fermi}} \quad (6)$$

其中, E_{vacuum} 表示真空能级, E_{fermi} 表示材料的费米能级^[34]。图 6 展示了五种体系吸附 NO_2 后的功函数。本征 $\text{C}_3\text{N}/\text{NO}_2$ 的功函数为 4.098 eV 。引入 C 空位后, $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 体系的功函数升高至 4.200 eV , 与 $\text{V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 体系带隙增宽的趋势一致。相比之下, $\text{V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 、 $\text{Tc-V}_\text{C}/\text{NO}_2$ 和 $\text{Tc-V}_\text{N}/\text{NO}_2$ 体系的功函数均降低, 表明引入空位及 Tc 掺杂有效降低了表面电子逸出势垒, 促进了电子发射。

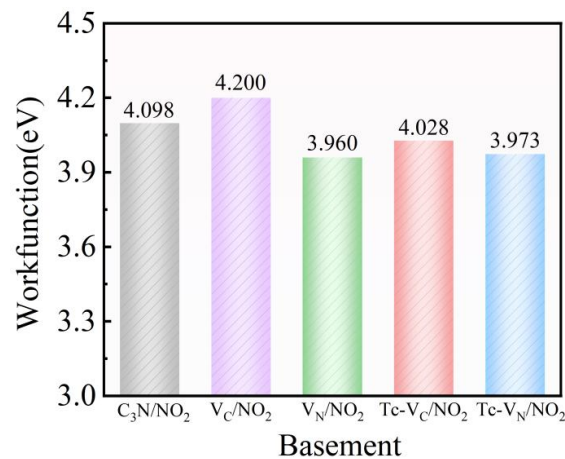


图 6 五种体系吸附 NO₂ 后的功函数。

Figure 6 Work functions of the five systems after NO₂ adsorption.

3.4 光学性质

我们计算了 C₃N 材料的介电函数、吸收谱和反射谱。介电函数是描述材料光子吸收与发射特性的关键物理量，能够表征电子跃迁的动态过程，其复数形式表示为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ，其中 ω 为角频率。具体而言，介电函数的实部 ε_1 与折射率 n 及消光系数 k 相关联，表示为 $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ ；而虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 则反映了占据态与非占据态间的动量矩阵元信息，其计算公式为 $\varepsilon_2 = 2nk$ $\varepsilon_2 = 2nk$ ^[35]。值得注意的是，实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可通过 Kramers-Kronig 色散关系由虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 推导得出，还能进一步推导出材料的吸收系数和反射率。介电函数的完整表达式如下^[36]：

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - l}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + l} \right| \quad (7)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_2(\omega)]^{1/2}} \quad (8)$$

图 7(a)和(b)分别展示了五种吸附体系在近红外至紫外能区（0-5 eV）的介电函数实部和虚部变化。在零光子能量处，介电函数实部对应静态介电常数，其值越高表明材料的极化能力越强，越有利于增强光与物质的相互作用^[37]。如图 7(a)所示，本征 C₃N/NO₂ 体系的静态介电常数为 5.66，改性后，V_C/NO₂、V_N/NO₂、Tc-V_C/NO₂ 和 Tc-V_N/NO₂ 体系的静态介电常数分别提升至 8.27、9.23、16.43 和 12.29，其中 Tc-V_C/NO₂ 体系的提升最为显著，表明 C 空位与 Tc 掺杂的协同效应最显著地增强了材料的极化能力。介电函数虚部反映了电子在能带间的跃迁概率。在图 7(b)中，四种改性吸附体系的介电函数虚部峰值均发生红移且强度明显增强，其中 Tc-V_C/NO₂ 体系提升最为显著，在约 0.47 eV 处出现特征峰（5.15），强度

约为本征体系峰值的 6.00 倍。这一显著增强归因于费米能级附近杂质态的引入，增强了低能区电子跃迁概率^[38]。

吸收系数和反射系数是直接评估材料光捕获能力和光响应能力的关键参数。图 8(a)和(b)分别展示了五种体系在近红外至紫外能区（0-5 eV）的吸收系数和反射系数。如图 8(a)所示，随着空位缺陷的引入和 Tc 掺杂，各改性体系的吸收边均发生红移，在红外光区（约 0-1.2 eV）的吸收系数明显增强，其中 Tc-V_C/NO₂ 体系的增强最为显著。吸收边的红移与其最窄的带隙（0.264 eV）直接对应，表明带隙收窄有效降低了电子激发所需的最低光子能量^[39]。图 8(b)展示了五种体系的反射系数，在光子能量为 0 eV 处，本征吸附体系的反射率为 0.17，Tc-V_C/NO₂ 体系在该能量处的反射率提升至 0.37，提升了约 2.18 倍。反射率的提升与吸收系数的增强相对应，表明改性体系在低能区具有更优的光能利用效率。

综合五种体系的光学性质分析，Tc-V_C/NO₂ 体系在静态介电常数、介电函数虚部峰值、吸收系数和反射率调控等方面提升最为显著，这一优异的光学性能使其在光电子器件领域具有潜在应用前景，同时也为基于 C₃N 气体传感器的光学检测应用提供了理论支持。

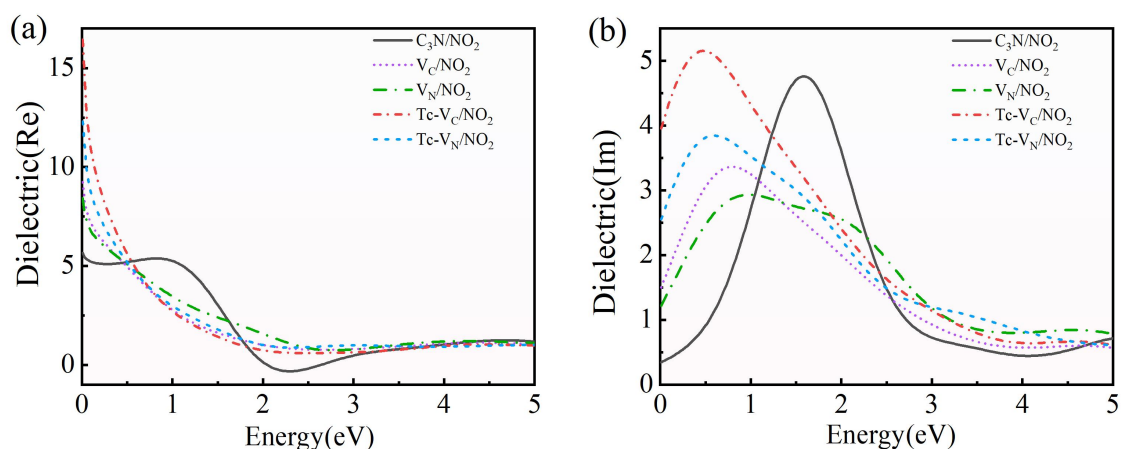


图 7 五种体系吸附 NO₂ 后的介电函数。(a) 实部 (ϵ_1)；(b) 虚部 (ϵ_2)。

Figure 7 Dielectric functions of the five systems after NO₂ adsorption: (a) real part (ϵ_1); (b) imaginary part (ϵ_2).

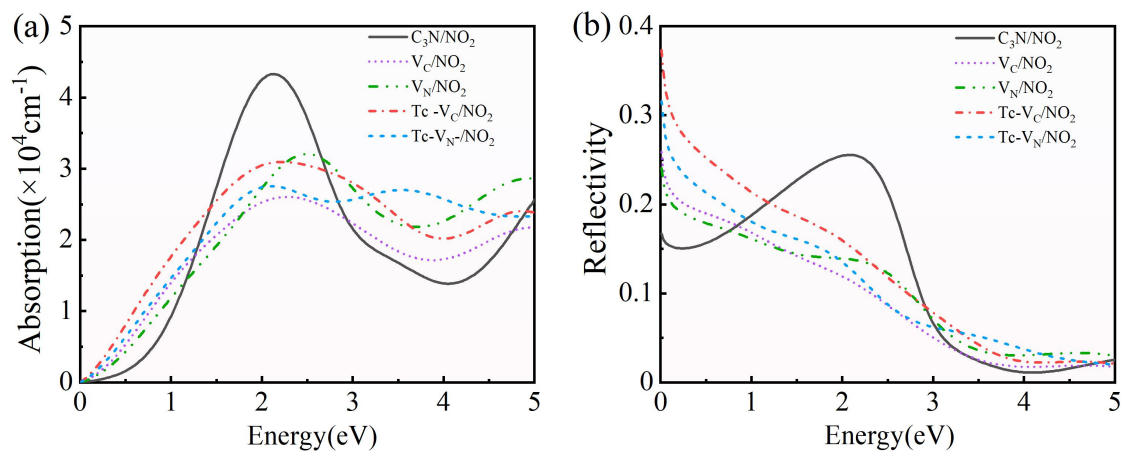


图 8 五种体系吸附 NO₂ 后的(a)吸收系数和(b)反射系数。

Figure 8 (a) Absorption coefficients and (b) reflectance spectra of the five systems after NO₂ adsorption.

4. 结论

本文基于第一性原理计算，系统研究了本征 C₃N、空位缺陷及 Tc 掺杂空位缺陷共五种体系对 NO₂ 的吸附行为、电子结构及光学性质，主要结论如下：

(1) 引入空位缺陷和 Tc 掺杂后，体系吸附能显著提升，吸附距离明显缩短。

Mulliken 电荷分析表明，电子从 C₃N 基底转移至 NO₂ 分子，且 Tc 掺杂空位缺陷体系的电荷转移量高于单一空位体系。

(2) Tc-VC/NO₂ 体系的带隙缩小至 0.264 eV，为五种体系中最小，导电性显著增强；Tc-VN/NO₂ 体系则表现出明显的自旋极化特征，磁矩为 0.555 μ_B 。Tc-4d 轨道与 C₃N 及 NO₂ 的 2p 轨道在 -1 eV 附近发生明显杂化。

(3) 在近红外至紫外能区 (0-5 eV)，Tc-VC/NO₂ 体系的光学性能提升最为显著：静态介电常数由本征的 5.66 提升至 16.43；介电函数虚部在约 0.47 eV 处的特征峰强度约为本征体系的 6.00 倍；同时吸收边明显红移，红外区吸收系数显著增强，反射率在 0 eV 处提升了约 2.18 倍。

264 综上,空位缺陷与 Tc 掺杂的协同改性可有效提升 C₃N 对 NO₂ 的吸附性能和
265 光学响应。本研究为基于 C₃N 材料的高性能 NO₂ 气敏传感器及光电子器件设计
266 提供了理论支撑。

270 参考文献

- 271 [1] Zheng H T, Wu D, Wang S X, Li X D, Jin L N, Zhao B, Li S Y, Sun Y S, Dong Z
272 X, Wu Q R, Chen X, Liu Y Z, Chen J M, Tian H Z, Liu Q, Jiang J K, Kan H D,
273 He K B, He H, Chen C C, Zhao J C, Weichenthal S, Ji J S, Cohen A J, Hao J M,
274 Li Q 2025 *Nature* **643** 404
- 275 [2] Cooper M J, Martin R V, Hammer M S, Levelt P F, Veeffkind P, Lamsal L N,
276 Krotkov N A, Brook J R, McLinden C A 2022 *Nature* **601** 380
- 277 [3] Wang S, Liu J, Yi H H, Tang X L, Yu Q J, Zhao S Z, Gao F Y, Zhou Y S, Zhong T
278 T, Wang Y X 2022 *Chemosphere* **291** 132917
- 279 [4] Henning R J 2024 *Curr. Probl. Cardiol.* **49** 102094
- 280 [5] Lee S W, Lee W, Hong Y, Lee G, Yoon D S 2018 *Sens. Actuators B* **255** 1788
- 281 [6] Bano A, Krishna J, Pandey D K, Gaur N K 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**
282 4633
- 283 [7] Varghese S S, Lonkar S, Singh K K, Swaminathan S, Abdala A 2015 *Sens.*
284 *Actuators B* **218** 160
- 285 [8] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I,
286 Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652

- 287 [9] Zhou X, Zhao C, Wu G, Chen J, Li Y 2018 *Appl. Surf. Sci.* **459** 354
- 288 [10] Wang H D, Wu H, Yang J L 2017 *arXiv*:**1703.08754** [cond-mat.mtrl-sci]
- 289 [11] Cui H P, Zheng K, Zhang Y Y, Ye H Y, Chen X P 2017 *IEEE Electron Device Lett.*
- 290 **39** 284
- 291 [12] Zhao Z J, Yong Y L, Hu S, Li C T, Kuang Y M 2019 *AIP Adv.* **9** 125308
- 292 [13] Bafekry A, Ghergherehchi M, Farjami Shayesteh S, Peeters F M 2019 *Chem. Phys.*
- 293 **526** 11042
- 294 [14] Wang S F, Liang J, Xue D, Chen L Y, Xie Y, Zhang J M 2023 *Mater. Today*
- 295 *Commun.* **37** 107295
- 296 [15] Ma D W, Zhang J, Tang Y N, Fu Z M, Yang Z X, Lu Z S 2018 *Phys. Chem. Chem.*
- 297 *Phys.* **20** 13517
- 298 [16] Xue D, Wang S F, Chen L Y, Xie Y, Song Y L 2025 *Mater. Today Commun.* **46**
- 299 112718
- 300 [17] Zheng L J, Yin X M 2024 *Diamond Relat. Mater.* **146** 111238
- 301 [18] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M
- 302 C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- 303 [19] Hermann J, DiStasio Jr R A, Tkatchenko A 2017 *Chem. Rev.* **117** 4714
- 304 [20] Rydberg H, Dion M, Jacobson N, Schröder E, Hyldgaard P, Simak S I, Langreth
- 305 D C, Lundqvist B I 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 126402
- 306 [21] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J,
- 307 Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- 308 [22] Basiuk V A, Henao-Holguín L V 2014 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **11** 1609

309 [23]Yang Z H, Wang X Y, Su X P 2012 *J. Cent. South Univ.* **19** 1796

310 [24]Faye O, Eduok U, Szpunar J A, Beye A C 2020 *Physica E* **117** 113794

311 [25]Li Q, Gao T C, Zhang K, Che X M, Ni G L 2025 *Molecules* **30** 192

312 [26]Wen J M, Wang M M, Chen G X, Zhang J M 2025 *Mater. Today*

313 *Commun.* **44** 112053

314 [27]Guo G C, Luo S W, Lai C, Ming B M, You M Q, Liu X L, Huang Z Y, Wei X L,

315 Wang R Z, Zhong J X 2022 *Appl. Surf. Sci.* **571** 151330

316 [28]Yang Y, Wang Z 2019 *RSC Adv.* **9** 19837

317 [29]Zhou Y N, Gao G P, Kang J, Chu W, Wang L W 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 12050

318 [30]Sadeghzadeh S 2018 *Diamond Relat. Mater.* **89** 257

319 [31]Cui H, Jia P F, Peng X Y, Hu X F 2021 *IEEE Sens. J.* **21** 3602

320 [32]Huang B Q, Zhou T G, Wu D X, Zhang Z F, Li B K 2019 *Acta Phys. Sin.* **68**

321 246301 (in Chinese) [黄炳铨, 周铁戈, 吴道雄, 张召富, 李百奎 2019 物理学

322 报 **68** 246301]

323 [33]Lu D T, Huang L, Zhang J Q, Zeng W, Zhou Q 2024 *ACS Appl. Nano*

324 *Mater.* **7** 4239

325 [34]Zhai S C, Jiang X P, Wu D, Chen L, Su Y F, Cui H, Wu F 2023 *Surf.*

326 *Interfaces* **37** 102735

327 [35]Tong Z, Dumitrica T, Frauenheim T 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 19627

328 [36]Loh K P, Mohamed M A, Mondal A K, Taib M F M, Samat M H, Berhanuddin D

329 D, Menon P S, Bahru R 2021 *Micromachines* **12** 348

330 [37]Yun J N, Zhang Y N, Yan J F, Zhao W, Zhang Z Y 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 13133

331 [38]Yin K H, Zhu H Q, Xu F X, Wu Z B, Gao T J, Yang Y, Feng Q, Yue Y X, Jiao W
332 Y 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 223101 (in Chinese) [尹开慧, 朱洪强, 徐凤霞, 吴泽
333 邦,高田军, 杨英, 冯庆, 岳远霞, 贾伟尧 2025 物理学报 **74** 223101]
334 [39]Sultana R, Islam K, Chakraborty S 2025 *Trans. Electr. Electron. Mater.* **26** 48
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358

First-principles study of NO₂ adsorption on Tc-doped C₃N monolayers with vacancy defects^{*}

XU Fengxia¹⁾ WANG Ziyang¹⁾ ZHOU Xiaoke¹⁾ MA Jiaqi¹⁾ TAN Tianjia¹⁾

LI Yingjie¹⁾ YUE Yuanxia¹⁾ FENG Qing¹⁾ ZHU Hongqiang¹⁾[†]

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

Abstract

Objective Nitrogen dioxide (NO₂) is a major atmospheric pollutant, causing acid rain, photochemical smog, and severe harm to the human respiratory system. Developing highly sensitive NO₂ gas sensors is therefore crucial. Two-dimensional materials show great potential in gas sensing. C₃N, a graphene-like 2D material, possesses a moderate band gap, good stability, and high carrier mobility, but pristine C₃N weakly adsorbs NO₂. Modification strategies include defect engineering and transition metal doping. Vacancy defects introduce localized states and magnetic moments and act as active sites, while 4d transition metal Tc doping provides active adsorption sites by modulating electronic and optical properties. However, combining vacancy defects with Tc doping for synergistic modification remains scarce. Here, we investigate the synergistic effect of vacancy defects and Tc doping on NO₂ adsorption, electronic structure, and optical properties of C₃N monolayers, providing theoretical support for high-performance NO₂ sensors and optoelectronic devices.

Methods Calculations use first-principles DFT in the CASTEP module of Materials Studio. Exchange-correlation is treated with GGA-PBE and DFT-D dispersion correction. Ultrasoft pseudopotentials are used with a plane-wave cutoff of 500 eV and self-consistent convergence of 1.0×10^{-5} eV/atom. A $2 \times 2 \times 1$ C₃N supercell with a 20 Å vacuum layer is constructed, and the Brillouin zone K-point mesh is $9 \times 9 \times 1$. Geometry optimization convergence criteria: atomic force < 0.03 eV/Å, total energy change $< 1.0 \times 10^{-5}$ eV/atom, internal stress < 0.05 GPa. Five systems are built: pristine C₃N, V_C, V_N, Tc-V_C, and Tc-V_N. Adsorption energy, charge transfer, vacancy formation energy, and total formation energy are calculated.

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.12104076), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos.CSTB2023NSCQ-MSX0207, CSTB2023NSCQ-MSX0425), and the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant Nos. KJQN202300513, KJZD-K202300516).

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

The first author. E-mail: xufengxia00@163.com

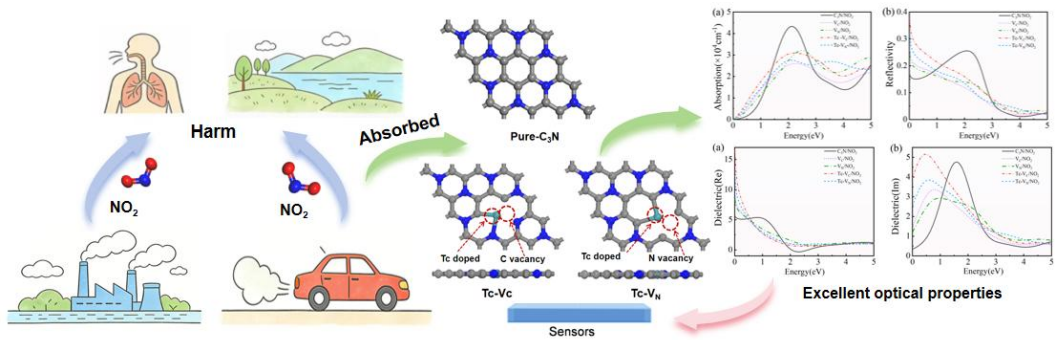
Results and Discussions The adsorption energies follow: C_3N/NO_2 (-1.793 eV) < V_C/NO_2 (-2.300 eV) < V_N/NO_2 (-4.268 eV) < $Tc-V_C/NO_2$ (-4.443 eV) < $Tc-V_N/NO_2$ (-5.942 eV). Both vacancy defects and Tc doping enhance NO_2 adsorption, with Tc doping dominating the synergistic effect. Compared with Pt-doped C_3N (-2.25 eV) and Tc-doped C_3N without vacancies (-3.734 eV), $Tc-V_C/NO_2$ and $Tc-V_N/NO_2$ show significantly improved adsorption energies, demonstrating the synergistic effect is superior to single doping. The $Tc-V_C/NO_2$ system exhibits the narrowest band gap of 0.264 eV, indicating enhanced electrical conductivity, while $Tc-V_N/NO_2$ shows pronounced spin polarization with a magnetic moment of 0.555 μ_B . Projected density of states reveals that Tc-4d orbitals hybridize strongly with C-2p, N-2p, and NO_2 -2p orbitals near -1 eV, forming occupied hybridized states; meanwhile, unoccupied impurity states appear in the 0-5 eV range, providing channels for electron transitions and suggesting enhanced optical response. Charge density difference analysis shows that electrons transfer from the C_3N substrate to the NO_2 molecule, with more concentrated charge accumulation in Tc-doped systems, consistent with the higher charge transfer values. Work function analysis indicates that vacancy and Tc doping effectively reduce the surface electron escape barrier, promoting electron emission. In terms of optical properties, the $Tc-V_C/NO_2$ system demonstrates the most significant enhancement in the near-infrared to ultraviolet region (0-5 eV): its static dielectric constant increases from 5.66 (pristine) to 16.43, the imaginary part of the dielectric function exhibits a prominent peak at approximately 0.47 eV with an intensity about 6.00 times that of the pristine system, and the absorption edge undergoes a noticeable redshift with substantially enhanced infrared absorption coefficient. The reflectance at 0 eV increases from 0.17 to 0.37, approximately 2.18 times higher. These results indicate that the synergistic modification by vacancy defects and Tc doping effectively improves both the adsorption capacity and optical response of C_3N toward NO_2 .

Conclusions In summary, the adsorption behavior, electronic structure, and optical properties of NO_2 on pristine C_3N , V_C , V_N , $Tc-V_C$, and $Tc-V_N$ C_3N monolayers were systematically investigated using first-principles calculations. Both vacancy defects and Tc doping significantly enhance the adsorption energy of NO_2 , with Tc doping contributing more than vacancy defects and playing a dominant role in the synergistic effect. The $Tc-V_C/NO_2$ system exhibits the narrowest band gap of 0.264 eV, while the $Tc-V_N/NO_2$ system shows pronounced spin polarization with a magnetic moment of 0.555 μ_B . The Tc-4d orbitals hybridize strongly with C-2p, N-2p, and NO_2 -2p orbitals, strengthening the substrate-adsorbate interaction. In the near-infrared to ultraviolet region (0-5 eV), the $Tc-V_C/NO_2$ system demonstrates the most significant optical enhancement, with the static dielectric constant increasing from 5.66 to 16.43, the dielectric function imaginary part peak intensity about 6.00 times that of the pristine system, and the absorption edge showing a noticeable redshift with substantially enhanced infrared absorption. These findings demonstrate that the synergistic modification by vacancy defects and Tc doping effectively improves both the adsorption capacity and optical response of C_3N toward NO_2 , providing a theoretical

foundation for the design of high-performance C₃N-based NO₂ gas sensors and optoelectronic devices.

Keywords: first-principles, C₃N, NO₂, defects, adsorption

Graphical Abstract:



补充材料

Tc 掺杂空位缺陷 C₃N 单层吸附 NO₂ 的第一性原理研究*

徐凤霞¹⁾ 王子阳¹⁾ 周小轲¹⁾ 马佳奇¹⁾ 谭恬佳¹⁾ 李英杰¹⁾

岳远霞¹⁾ 冯庆¹⁾ 朱洪强^{1†)}

1) (重庆师范大学, 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

内容说明: 本补充材料包含正文中省略的 K 点收敛性测试和吸附位点测试数据。

图表目录: 共含图 S1-S3, 表 S1-S2, 共 3 页。

1. 为了确定合适的 k 点网格, 我们对本征 C₃N 单层进行了系统的收敛性测试, 网格密度从 1×1×1 逐步增加至 9×9×1。结果显示, 总能量在 5×5×1 时已基本收敛, 而 9×9×1 的网格具有更高的精度。因此, 我们采用 9×9×1 的 k 点网格用于所有自洽场计算和性质计算。详细的收敛性数据已包含在正文的方法部分。

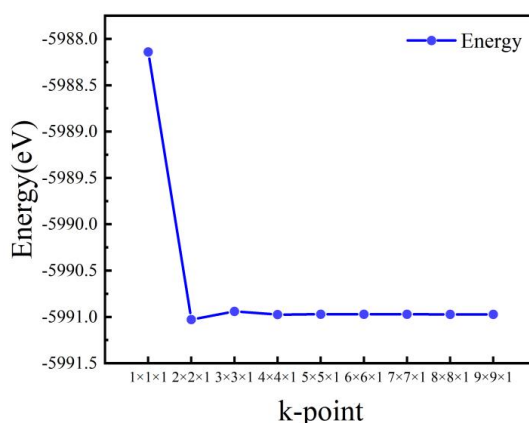


图 S1 本征 C₃N 单层总能量随 k 点网格变化的收敛性测试

Figure S1. Convergence test of the total energy of the pristine C₃N monolayer with respect to the k-point mesh.

2.为确定 NO₂ 在本征 C₃N 上的最稳定吸附位点，考虑了 C 原子顶位 (T_C)、N 原子顶位 (T_N)、C-N 桥位 (B_{CN})、C-C 桥位 (B_{CC})、C-N 六元环中心 (H_{CN}) 及 C-C 六元环中心 (H_{CC}) 六个高对称位点 (附图 S2)，通过如下公式(1)计算各构型的吸附能：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{gas@system}} - E_{\text{system}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

其中， $E_{\text{gas@system}}$ 为吸附体系总能量， E_{system} 为基底总能量， E_{gas} 为孤立 NO₂ 分子的能量。各位点吸附能计算结果如表 S1 所示，结果表明 T_N 位点吸附能最低，因此被确定为最稳定吸附位点，后续本征 C₃N 体系的研究均采用该位点。

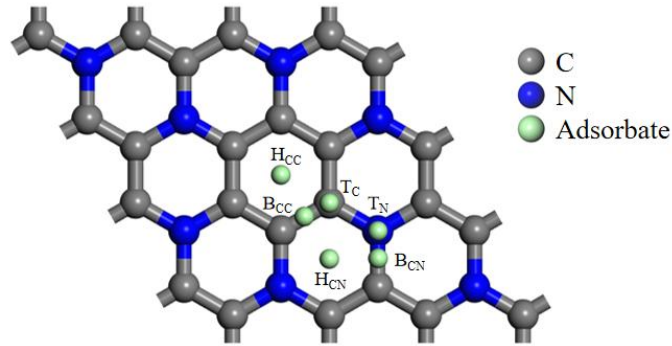


图 S2 本征 C₃N 单层上 NO₂ 的六个高对称吸附位点示意图。灰色和蓝色小球分别代表 C 原子和 N 原子，绿色小球及其中字母标注 (T_C、T_N、B_{CN}、B_{CC}、H_{CN}、H_{CC}) 为吸附位点位置。
Figure S2. Schematic diagram of six high-symmetry adsorption sites for NO₂ on the pristine C₃N monolayer. The gray and blue balls denote the C and N atoms, respectively. The green balls labeled with letters (T_C, T_N, B_{CN}, B_{CC}, H_{CN}, H_{CC}) indicate the adsorption sites.

表 S1 NO₂ 在本征 C₃N 六个高对称位点的吸附能

Table S1. Adsorption energies of NO₂ on the six high-symmetry sites of the pristine C₃N monolayer.

吸附位点	$E_{\text{ads}}(\text{eV})$
T _C	-1.3109
T _N	-1.7928
B _{CN}	-1.7474
B _{CC}	-1.7920
H _{CN}	-1.7914
H _{CC}	-1.7133

3.为确定含空位改性体系的最稳定吸附位点，对 V_C 和 V_N 分别测试了空位中心 H）、C 顶位（ T_C ）、N 顶位（ T_N ）三个吸附位点（附图 S3），通过公式(1) 计算各构型的吸附能（附表 S2），结果表明两种空位体系的最稳定吸附位点均为 H（空位中心）。对于 T_C - V_C 和 T_C - V_N 复合缺陷构型，由于空位依然存在，其最稳定吸附位点与对应的空位体系一致，均为空位中心（图 1e、f 中红色虚线圆圈标注）。

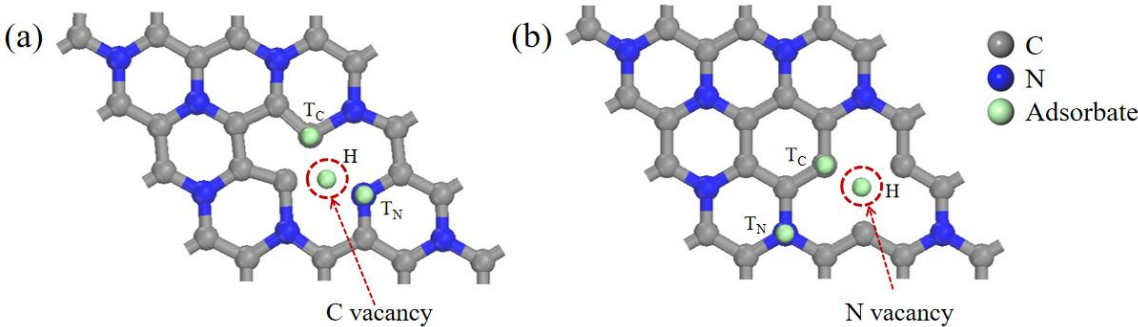


图 S3 V_C 和 V_N 空位体系吸附位点示意图。灰色和蓝色小球分别代表 C 原子和 N 原子，红色虚线圆圈标注空位位置，绿色小球及其中字母标注（H、 T_C 、 T_N ）。

Figure S3. Schematic diagrams of adsorption sites on the V_C and V_N vacancy systems. The gray and blue balls represent C and N atoms, respectively. The red dashed circles mark the vacancy sites, and the green balls labeled with letters (H, T_C , T_N) indicate the adsorption sites.

表 S2 V_C 和 V_N 空位体系在不同吸附位点的吸附能

Table S2. Adsorption energies of V_C and V_N vacancy systems at different adsorption sites.

体系	吸附位点	$E_{ads}(eV)$
V_C/NO_2	H	-2.9989
V_C/NO_2	T_C	-2.9986
V_C/NO_2	T_N	-2.9988
V_N/NO_2	H	-2.9558
V_N/NO_2	T_C	-2.9185
V_N/NO_2	T_N	-1.3284