

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.04.025

C/N 自掺杂提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光响应的理论研究

李宗宝, 王霞, 石维

(铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

摘要: 依托半导体的光催化性能对环境中的污染物进行降解是解决环境污染的一种有效途径. 类石墨烯相 C_3N_4 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 具有稳定的化学性能和独特的电子结构, 在光催化领域展现出巨大的应用潜力. 采用第一性原理, 本文对不同比例的 C/N 自掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构和电子结构进行了探究. 通过不同掺杂位形成能的比较, 探究了单原子替位掺杂和多原子表面转移掺杂的最优化结构. 通过电子结构的比较发现: C 原子自掺杂较 N 原子自掺杂形成能更低, 易于在实验中实现; 随 N 掺杂比例的增加, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收光谱向红外移动; C 掺杂比例为 1/12 时对可见光的响应最强. 该理论结果除获得掺杂的微观机理解释, 亦利于对后续实验的合成提供理论依据和指导.

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; C/N 自掺杂; 电子结构; 形成能

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)04-0735-08

Theoretical study on optical response improving of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by C/N self-doping

LI Zong-Bao, WANG Xia, SHI Wei

(School of Material and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

Abstract: It becomes an effective way to solve environmental pollution by using photocatalysis of semiconductors. For the reasons of chemical stabilization and unique electronic structure, polymeric graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) has been used extensively in the field of photocatalysis. Using the first principle calculations, optimized crystal structures and electronic structures are calculated for the doped cases. From comparisons of formation energies, the most stable crystal structures are obtained for monatomic substitutional doping cases and polyatomic surface transfer doping ones. The results reveal that C/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ can be easier synthesized than N/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ because of its lower formation energy. The results show that the best doping ratio of C is 1/12 for the reason of high visible light response. The calculated results are helpful to provide theoretical basis and instruction for subsequent synthesis in addition to the microscopic mechanism of doping.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; C/N self-doping; Electronic structure; Formation energy

1 引言

能源短缺与环境污染是目前面临的两大全球

性问题. 基于绿色高效的优点, 近年来半导体光催化剂在太阳能利用和污染物催化降解方面引起人们的普遍关注^[1]. TiO_2 由于其优越的化学稳定

收稿日期: 2018-08-02

基金项目: 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2016]1150, 黔科合平台人才[2017]5604, 化学工程与技术贵州省重点学科, 黔学位合字 ZDXK[2017]8 号, 黔教合人才团队字[2015]67 号)

作者简介: 李宗宝(1982-), 男, 研究方向为功能材料的改性研究.

通讯作者: 石维. E-mail: wzlswd@163.com

性、无毒和低成本等优势引起人们的普遍关注。但大的禁带宽度(3~3.2 eV)和高的光生电子-空穴对的复合效率,使其对太阳能的利用效率较低^[2-3]。另类光催化剂,如 CdS 等^[4],虽然有与可见光波长范围相匹配的禁带宽度(2.4 eV),但化学稳定性差且易氧化。因此开发一种具有良好光生载流子浓度和宽响应波长范围的新型光催化剂就显得尤为重要。

类石墨烯相 C_3N_4 ($g-C_3N_4$) 具有独特的电子结构、优异的光催化活性、良好的稳定性、低廉的制造成本及二维层状结构,使其成为极具潜力的半导体聚合物光催化剂。实验证明 $g-C_3N_4$ 在光催化水制氢、催化氧化苯甲酸和污染物降解方面表现出优异的性能^[5]。纯 $g-C_3N_4$ 只能对波长 $\lambda < 450$ nm (2.7 eV) 的光有响应,限制了对可见光响应范围及利用效率。为克服上述缺陷,非金属元素掺杂改性是提高其光催化活性的有效方法之一。Yan 等^[6]通过催化降解罗丹明 B 证明硼掺杂可以有效提高 $g-C_3N_4$ 对可见光的响应速度及光催化效率。Liu 等^[7]发现 S 替代 N 原子可以提高 $g-C_3N_4$ 的量子效率。Chen 等^[8]则通过理论计算给出了 S 掺杂改性的微观机理。Fu 等^[9]合成了 O 掺杂 $g-C_3N_4$ 纳米管并实现了对 CO_2 的光催化降解。阴离子掺杂在改善禁带宽度、增强电子空穴对分离等方面具有较好的效果。但杂质原子的引入易造成晶格对称性的破坏,引起载流子的复合及存在光生空穴氧化能力降低等缺点。

在不引入杂质离子和光生载流子复合中心缺陷的条件下,自掺杂可以有效改变无机半导体光催化剂的表面性质和电子结构,提高其光响应及催化活性^[10-12]。目前已报导 C/N 自掺杂 $g-C_3N_4$ 的方法可以归结为替位掺杂和表面转移掺杂两类。由于实验合成方法的不同,不同掺杂方式及掺杂浓度对晶体结构和电子结构的影响存在巨大差异。表面转移掺杂主要是 $g-C_3N_4$ 与表面吸附掺杂剂之间存在电子转移而引起的掺杂^[13]。电子的转移方向由掺杂剂的最高占据轨道和最低未占据轨道与半导体费米能级之间的相对位置决定^[14]。基于 N 与 C 原子外层电子不同,替位掺杂易向晶格中引入了电子或空穴,从而改变半导体的能带结构。总之,替位掺杂具有更高的化学稳定性;而表面转移掺杂则易于实现大浓度掺杂改性。

采用 C 自掺杂方法, Li 等^[13]通过水热法合成了 C/ $g-C_3N_4$ 光催化剂,其对甲基蓝表现出更强

的光催化降解能力。C 自掺杂形成的局域 π 键引起 $g-C_3N_4$ 电子结构和能带发生明显变化,从而增加对可见光的吸收及表面电导,提升光催化性能^[15-17]。同时,通过 N 掺杂来提升半导体的光催化活性亦是人们常用的方法之一^[18-21]。Yu 等^[22]通过氮自掺杂合成了催化性能优良的多孔 $g-C_3N_4$ 纳米片。实验结果表明:碱性条件下,当氮含量为 11.6% 时, $g-C_3N_4$ 较商业 Pt/C 电催化剂有更好的化学稳定性。虽然 C/N 自掺杂在提高 $g-C_3N_4$ 光响应范围和提升光催化活性方面均具有较好的效果,但不同掺杂方式及不同掺杂浓度的 C/N 自掺杂对 $g-C_3N_4$ 晶格结构、电子结构的系统研究还鲜见报道,其对应的微观机理尚不明确。基于此,本文构建了 C/N 单一替位掺杂 $g-C_3N_4$ 和多浓度表面转移掺杂 $g-C_3N_4$ 的结构模型,通过形成能的比较获得了 C/N 自掺杂 $g-C_3N_4$ 最可能的晶体位置,并对最稳定状态的晶体结构和电子结构进行分析比较,同时对多浓度表面转移共掺杂所引起的性质的变化进行了对比分析。研究结果对其它半导体的合成及掺杂改性提供了一定理论指导。

2 计算方法及模型构建

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,采用广义梯度近似 GGA+PBE 处理电子间的交换关联势^[23]。在倒格矢空间^[24],取平面波截断能 $E_{cut} = 400$ eV, K 点为 $4 \times 4 \times 1$, 计算在 VASP 软件包中进行^[25]。虽然 GGA 理论低估 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度(2.7 eV)^[5],但并不影响讨论因掺杂而引起的能带的变化趋势。计算中,替位掺杂的形成能(E_{form})采用如下公式:

$$E_{form} = E_{doped} - E_{pure} - (\mu_{ion} - \mu_{sub}) \quad (1)$$

表面转移掺杂的形成能为:

$$E_{form} = E_{doped} - E_{pure} - n \cdot \mu_{ion} \quad (2)$$

其中, E_{doped} 为掺杂后 $g-C_3N_4$ 的能量; E_{pure} 为 $g-C_3N_4$ 的能量; μ_{ion} 为掺杂原子的能量; μ_{sub} 为被替代原子的能量; n 为掺杂原子的数量。在替位掺杂中,掺杂比例一般较低,文中只讨论发生一个原子替位掺杂的情况。

图 1 列出了 $g-C_3N_4$ 可能存在的所有掺杂位置。计算中,通过对不同位置掺杂后形成能的比较得到 C/N 自掺杂的最可能结构。对于表面转移掺杂,大比例掺杂是在前一个最优化掺杂基础上进一步掺杂得到。为区别自掺杂原子及晶体原有原子,下标 A 标注表面吸附转移掺杂原子, S 标注

替位掺杂原子.

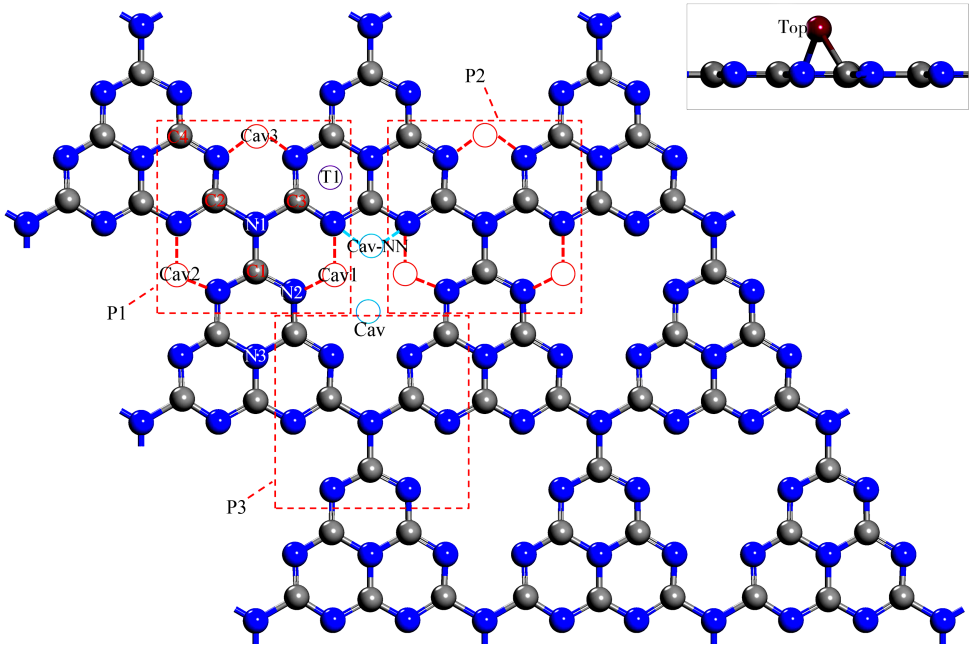


图 1 本征 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构模型及可能出现的不同掺杂位; P1~P3 指近邻等价掺杂区域; 内嵌图为表面转移掺杂吸附的侧视图

Fig. 1 Intrinsic $g\text{-C}_3\text{N}_4$ model and all potential doping sites; P1~P3 are three equivalent doping regions; inset is side view of positions in surface transfer doping

3 结果与讨论

3.1 C 自掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

为探究 C 自掺杂对材料性质的影响,其不同掺杂的形成能如表 1 所示. 通过对比可以看出: C 替代 N 位掺杂的形成能均为负值, 为放热反应, 证明实验合成较易实现, 与实验结果一致^[13]. 最小形成能($E_{\text{form}} = -3.36 \text{ eV}$)表明 C 原子掺杂更倾向于替代 N1 原子, 获得的稳定结构如图 2a 所示. 单原子表面转移掺杂形成能表明: C 更倾向于吸附在 N1 原子顶部并与 N1 及近邻 C 原子形成新的 N-C-C 键, 其形成能为 $E_{\text{form}} = -7.20 \text{ eV}$, 最优化结构如图 2b 所示. 新键的形成使晶格结构在掺杂位置附近出现了微小的晶格畸变并偏离晶面. 随 C 原子表面转移掺杂量的增加, 通过形成能可以看出: 后续掺杂的 C 原子更倾向于出现在晶隙位; 随着掺杂量的增加, 形成能明显增大. 图 2c、d 给出掺杂比例为 1/12、1/8、1/6 的 C 表面转移掺杂的最优化晶体结构. 可以看出: C 的晶隙掺杂使其易与近邻 C 及 N 原子成键; 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体本身六元环结构不同, 1/12、1/8 比例掺杂在晶隙中形成新的五元环结构; 进一步增加掺杂量至 1/6, 新掺杂的 C 原子独立悬挂在晶隙中, 并造成较大

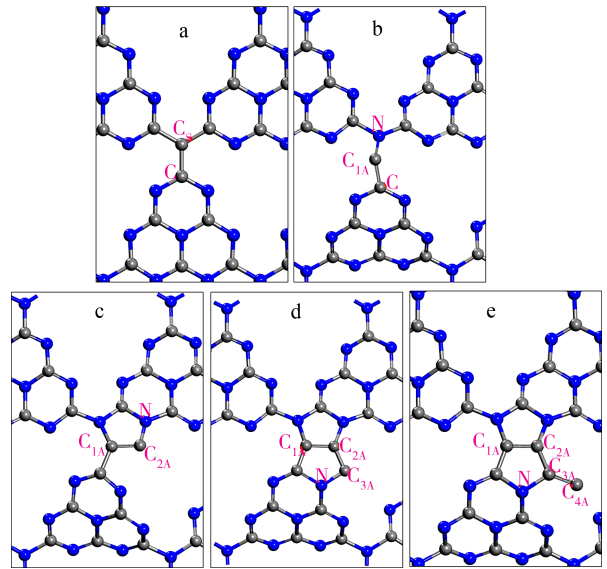


图 2 不同比例 C 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的最优化结构: (a) 为 C 替代 N1 原子掺杂的最优化结构; (b)~(e) 掺杂原子比例分别为 1/24、1/12、1/8 和 1/6 的 C 表面转移掺杂最优化结构

Fig. 2 Optimized structures of C doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with different ratios: (a) Optimized structure of C substituted N atom; (b)~(d) C doped with ratios as 1/24, 1/12, 1/8 and 1/6 in surface transfer doping means

的晶体畸变, 证明掺杂浓度达到饱和.

表 1 C 原子不同位置替位掺杂和表面转移掺杂的形成能

Tab. 1 Formation energies of C doped C_3N_4 in substitution and surface transfer doping means

	1/24 C atom doped						
	Substitution			Surface transfer doping			
	N1	N2	N3	Cav	T1	N1-Top	Cav-NN
E_{form}	-3.36	-1.53	-3.31	-6.77	-5.60	-7.20	-4.15
	1/12 C atoms doped/ N1-Top						
	Cav1	Cav2	Cav3	Cav3-P3	N1-Top-P3	N1-Top	Cav2-P2
E_{form}	-9.01	-9.00	-9.00	-5.59	-4.90	-7.48	-5.48
	1/8 C atoms doped/Cav1						
	Cav3	Cav2	Cav	Cav3-P3	Cav-NN		
E_{form}	-4.48	-4.55	-8.13	-4.76	-5.65		
	1/6 C atoms doped/Cav						
	Cav2	Cav3	Cav				
E_{form}	-4.05	-4.48	-5.90				

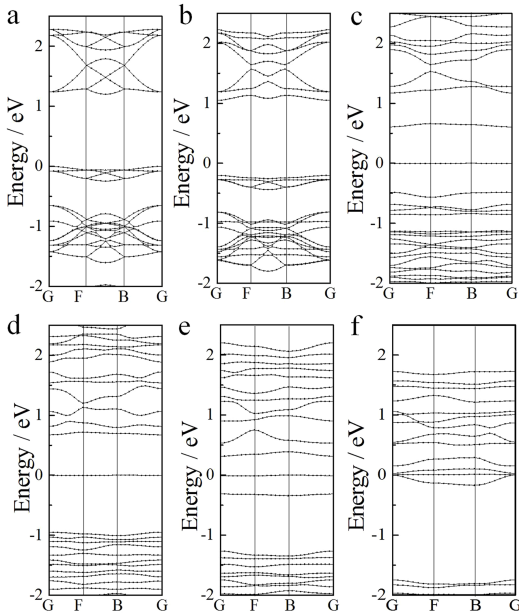


图 3 不同比例 C 原子自掺杂 $g-C_3N_4$ 的能带图: (a) 纯 $g-C_3N_4$ 能带图; (b) 单个 N 原子替代 C 原子的电子结构; (c)~(f) 转移掺杂比例分别为 1/24、1/12、1/8 和 1/6 的能带结构

Fig. 3 Band structures of $g-C_3N_4$ with different C doped ratios; (a) band structures of pure $g-C_3N_4$; (b) C substitutes N atom; (c)~(f) doped with different ratios as 1/24, 1/12, 1/8 and 1/6 in surface transfer doping means

为进一步探究不同掺杂对材料性能的影响, 图 3 给出了 C 不同比例掺杂的能带结构. 为更好进行对比, 图 3a 给出了 $g-C_3N_4$ 的能带结构. 基于原子自掺杂发生在单层 $g-C_3N_4$, 文中只给出了二维晶面高对称点的能带结构. 由于 GGA 易低估材料的禁带宽度, 计算所得 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度为 1.194 eV, 与 Chen 的报道^[8]吻合. (1) 由图 3b 可

以看出, C 替代 N 原子掺杂使: ① $g-C_3N_4$ 的费米能级轻微上移, 但禁带宽度几乎保持不变; ② 导带能级离散展宽, 价带顶几乎无变化. (2) 与单原子替位掺杂不同, 单 C 原子表面转移掺杂使 N-C-C 键附近出现未成键的孤对电子, 从而在费米面及导带底形成新的施主杂质能级, 如图 3c 所示. 孤对电子的存在使导带及价带顶能级发生弛豫展宽并使价带顶向低能级方向移动. (3) 当碳原子掺杂比例增加至为 1/12 时, 由图 3d 可以看出: ① 价带顶及导带底附近杂质能级数量增加, 能级重叠增强; ② 费米面向高能级方向移动且费米面处杂质能级保持不变; ③ 不考虑杂质能级条件下, 掺杂使禁带宽度进一步增加. C 掺杂量的增加使导带底和价带顶的杂质能级数量增加, 并与导带和价带发生重叠而利于能级的展宽及提高电子的跃迁效率. (4) 增加 C 掺杂比例至 1/8 (如图 3e), 费米能级进一步向高能级方向移动并穿越导带底附近杂质能级, 使材料呈现出金属性特征. (5) 由图 3f 可见, ① C 表面转移掺杂的饱和使杂质能级局限于导带底附近并穿越费米面附近; ② 杂质能级与导带底充分重叠使导带发生明显展宽, 但使掺杂后的有效禁带宽度较 $g-C_3N_4$ 的禁带宽度增大; ③ 碳原子的进一步掺杂使材料的金属特性进一步增强. 通过不同比例 C 表面转移掺杂能带结构的对比可以看出: C 的表面转移自掺杂主要在导带底及费米面处引入杂质能级; 并随着 C 掺杂量的增加, 杂质能级与导带底发生强烈重叠而展宽; 费米面不断向高能级方向移动并穿越导带底附近杂质能级从而使材料表现出较强的金属性特征.

为进一步探究 C 自掺杂对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 改性的物理机理, 图 4 给出了不同掺杂比例下晶体主要原子的分波态密度图. (1) 由图 4a 所示 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的态密度图可以看出, 价带顶处的能级主要由 N2/N3-2p 态贡献, 导带底的能级主要由 C1/C4/N3-2p 态贡献, 其它原子态的贡献较小, 证明其价带至导带的跃迁主要以 p-p 态跃迁为主. (2) 由于 C_s 原子替代 N 原子, 由图 4b 可以看出, 在 -1 eV 处引入了施主能级, 而 $\text{C}_s\text{-}2\text{p}$ 态对导带顶和价带底几乎无贡献. C_s 原子替代掺杂使近邻 C-2p 态发生劈裂并使导带底能级出现离散(图 3b). (3) 与替位掺杂不同, C 原子的表面转移掺杂在禁带中引入的杂质能级主要由 $\text{C}_{1A}\text{-}2\text{p}$ 态贡献(图 4c); 近邻 C/N-2p 态与 $\text{C}_{1A}\text{-}2\text{p}$ 态发生重叠并贡献于杂质能级. (4) 当 C 自掺杂比例为 $1/12$ 时, 由图 4d 可以看

出, $\text{C}_{2A}\text{-}2\text{s}/2\text{p}$ 态主要贡献于费米面附近杂质能级, $\text{C}_{1A}\text{-}2\text{p}$ 态的贡献消失; 价带顶附近的杂质能级主要由 $\text{C}_{1A}/\text{C}_{2A}\text{-}2\text{p}$ 态贡献, 且 $\text{C}_{2A}\text{-}2\text{p}$ 态较 $\text{C}_{1A}\text{-}2\text{p}$ 态的贡献大, 对导带底附近杂质能级的贡献二者则相反. 杂质能级的出现进一步提高了 p-p 态跃迁概率. (5) 通过图 4e 可以看出, 当 C 掺杂比例为 $1/8$ 时, $\text{C}_{3A}\text{-}2\text{s}/2\text{p}$ 态进一步贡献于费米面处杂质能级, $\text{C}_{1A}/\text{C}_{2A}\text{-}2\text{p}$ 主要贡献 -0.3 eV 附近杂质能级; $\text{C}_{1A}/\text{C}_{2A}/\text{C}_{3A}\text{-}2\text{p}$ 态贡献于价带顶能级. (6) 掺杂比例为 $1/6$ 时, 掺杂 C 原子数量达到饱和, 后掺杂的 $\text{C}_{1A}\text{-}2\text{p}$ 态对费米面处杂质能级的贡献最大, 其它掺杂 C 原子的贡献被抑制; 所有掺杂 C 原子的 2p 态在构筑材料价带顶的同时抑制了导带底能级的展宽.

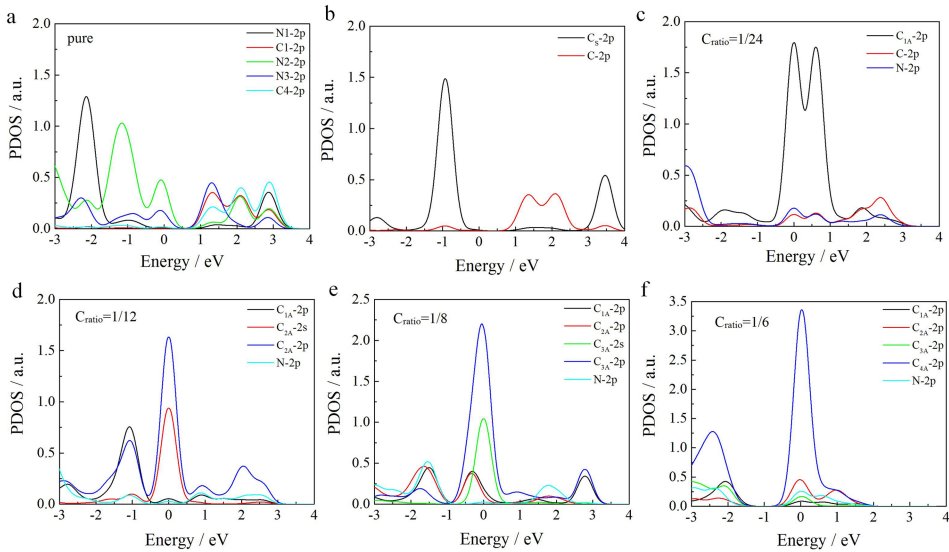


图 4 不同比例 C 原子自掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的分波态密度图
Fig. 4 The PDOSs of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with different C doped ratios

3.2 N 自掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

与 C 自掺杂类似, 计算了单个 N 原子替位掺杂(掺杂比例为 $1/32$)和不同比例表面转移掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (掺杂比例为 $1/32, 1/16, 3/32$)的晶体结构和电子结构. 不同掺杂状态的最优化形成能及晶体结构分别见表 2 和图 5. 基于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的高对称性, N 的可能替代位为 C1 和 C4. 从表 2 可以看出: (1) N 原子替代 C 位掺杂, 形成能均为正值且两者相差不大, 表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有较高的稳定性, 实现 N 替位掺杂需外界提供较高能量. N 替代 C4 原子所需能量($E_{\text{form}} = 6.38\text{ eV}$)较替代 C1($E_{\text{form}} = 6.48\text{ eV}$)稍低, 为替位掺杂最可能方式. 通过最

优化结构(图 5a)可以看出, 由于 N 的原子半径与 C 的原子半径相近, N 替位 C 原子掺杂引起的晶格畸变较小(C-N 为 1.336 \AA , $\text{N}_s\text{-N}$ 为 1.316 \AA). (2) 单个 N 原子表面转移掺杂(掺杂比例为 $1/32$), 除在 T1 位吸附掺杂的形成能为正值外其它掺杂方式的形成能均为负值(表 2), 为放热反应, 表明表面转移掺杂较替位掺杂更易实现. N 吸附在 Cav1 位的形成能最小($E_{\text{form}} = -4.31\text{ eV}$), 为单个 N 原子表面转移掺杂的最可能形式. 由最优化晶体结构可以看出(图 5b), N 原子掺杂后与 C_{2N} 及近邻 N 原子形成了新的化学键并引起明显的晶格畸变. N 原子的掺杂在晶格畸变处出现富余的局

域电子, 易成为催化反应的反应位. 进一步增加 N 原子的掺杂(为 1/16), 由形成能可以看出, N_{2A} 倾向于吸附在 Cav3 位($E_{form} = -2.85$ eV)并与晶格中近邻 N1 和 N2 原子形成新的化学键, 如图 5c 所示. N_{2A} 原子进入晶格后占据空穴位, 未引起明显的晶格畸变. N_{1A} 原子的掺杂在晶格中出现富余的局域电子, 对 N_{2A} 原子起到排斥作用而使其掺杂在其它空穴位. 进一步增加 N 原子掺杂(为

3/32), 由图 5d 最优化结构可以看出, N_{3A} 吸附在 Cav2 位后与近邻 N 原子形成新的 N=N 键并促使 N1-C 键发生断裂而形成新的 C-N= N_{2A} 键. 由于形成能较低, 三个 N 原子的共掺杂破坏了晶格的周期性, 利于孤立电子在晶格中发生局域分布. 若进一步增加 N 的掺杂浓度, 晶格结构将发生巨大畸变并破坏其完整性, 证明掺杂浓度达到饱和.

表 2 N 原子不同位置替位掺杂和表面转移掺杂的形成能

Tab. 2 Formation energies of N doped $g-C_3N_4$ in substitution and surface transfer doping means

	1/32 N atom doped					
	Substitution		Surface transfer doping			
	C1	C4	Cav1	Cav	T1	Cav-NN
E_{form}/eV	6.48	6.38	-4.31	-4.01	0.21	-1.29
	1/16 N atoms doped/Cav1					
	Cav1	Cav2	Cav3	Cav2-P2	Cav	
E_{form}/eV	-2.65	-2.45	-2.85	-2.73	-2.66	
	3/32 N atoms doped/ Cav3					
	Cav3	Cav2	Cav1			
E_{form}/eV	-2.13	-4.53	-3.15			

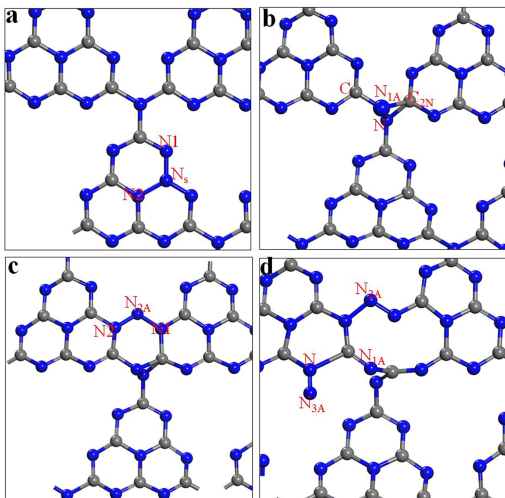


图 5 不同比例 N 掺杂 $g-C_3N_4$ 的最优化结构: (a) N_s 替代 C4 原子掺杂的最优化结构; (b)~(d) 掺杂原子比例分别为 1/32、1/16 和 3/32 的表面转移掺杂最优化结构

Fig. 5 Optimized structures of N doped $g-C_3N_4$ with different ratios; (a) optimized structure of N substitutes C4 atom; (b)~(d) optimized structures in surface transfer doping means with different ratios as 1/32, 1/16 and 3/32

基于最优化晶体结构, 计算了掺杂后的能带结构及主要原子的分波态密度, 分别如图 6 和 7 所示. 由能带结构(图 6a)可以看出: N_s 替代 C4 原子使费米能级向高能量方向移动; 替位掺杂使晶格中出现富余的局域电子, 并在费米面处形成杂

质能级; 掺杂引起的晶格畸变使导带底和价带顶能级发生展宽. 通过 PDOS 可以看出(图 7a), N_s-2p 态与近邻 $N2/N1-2p$ 态发生较强的重叠并贡献于杂质能级; 电子态的重叠使 $N2-2p$ 态发生劈裂而使其对价带顶的贡献减弱; 掺杂引起成键的变化使 $N1-2p$ 态对价带顶和导带底的贡献增强. 与替位掺杂不同, 如图 6b 所示, N 表面转移掺杂在能带中引入杂质能级并填充在价带顶; 掺杂引入

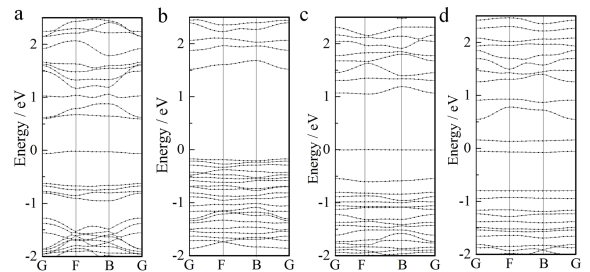


图 6 不同比例 N 掺杂 $g-C_3N_4$ 的能带结构: (a) N 替代 C 原子的能带结构; (b)~(d) 转移掺杂比例分别为 1/32、1/16 和 3/32 的能带结构

Fig. 6 Band structures of $g-C_3N_4$ with different N doping ratios; (a) band structure of N substitutes C atom; (b)~(d) band structures of N doped with ratios as 1/32(c), 1/16(d) and 3/32 (e) in surface transfer doping means

的局域电子使导带底发生明显上移, 从而增加材料的禁带宽度. 通过图 7b 可以看出: $N_{1A}-2p$ 与

N-2p 态出现明显重叠, 证明 N_{1A} 与晶体中 N 原子等价; 由于晶格中局域电子的出现使晶体中 C、N 原子的成键发生变化, 使导带底能级发生展宽. 随 N 原子在晶体空穴中的进一步掺杂(掺杂比例为 1/16), 由图 6c 可以看出, 费米能级进一步向高能级移动并在费米面处出现新的杂质能级. 由图 7c 可见, 费米面附近的杂质能级主要由 N_{2A} -2p 态贡献, 而其近邻 N1-2p 和 N2-2p 态的贡献较小; N_{2A} /N1/N2-2p 态弛豫在导带底和价带顶附近并使能级发生展宽. 与之类似, N_{3A} 在 Cav2 的进一步掺杂使禁带中的杂质能级数量进一步增加(图

6d). 从对应的 PDOS 可以看出(图 7d), N_{3A} 由于独立悬挂在晶隙中, N_{3A} -2p 态贡献于新的杂质能级并弛豫在费米面附近. 通过对比可以看出, 随着 N 原子表面转移掺杂浓度的增加, 新的杂质能级出现在费米面附近, 使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现出较强的金属性. 同时, 由于大量杂质能级弛豫于费米面以上, 易使电子通过吸收多个光子并通过多阶跃迁到达导带, 提高对可见光的吸收效率. 较 N 原子替位掺杂, 多个 N 原子协同表面转移掺杂在提高 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光吸收效率方面具有更佳的效果, 为 N 掺杂改性 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的较佳方式.

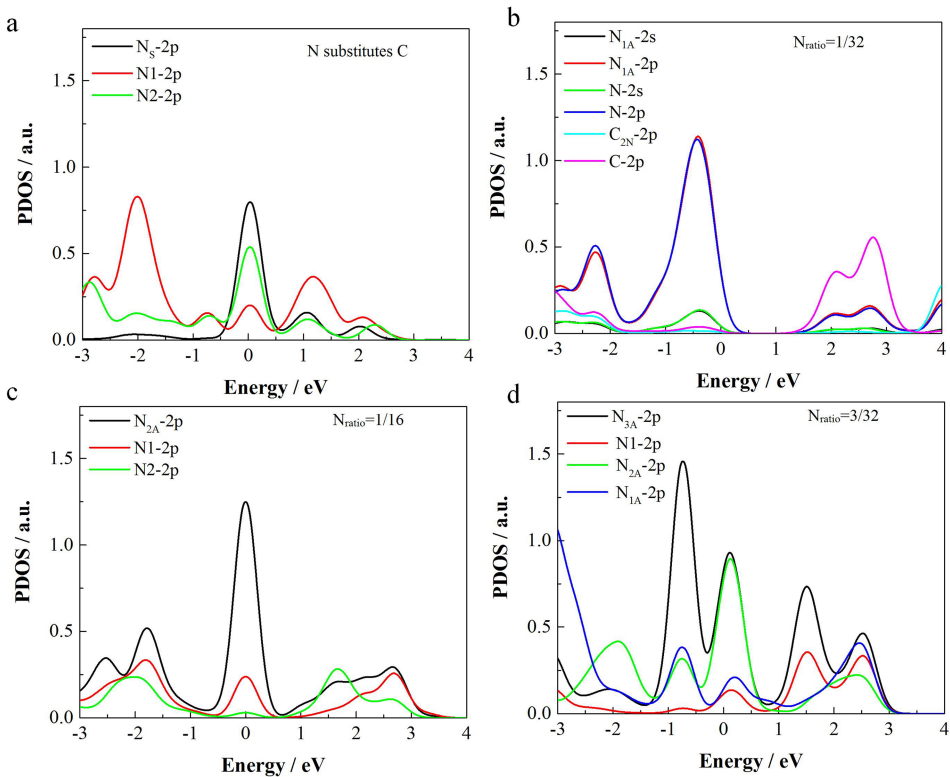


图7 不同比例 N 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的分波态密度
Fig. 7 The PDOSs of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with different N doped ratios

4 结论

本文构建了单个 C 或 N 原子替位掺杂、大比例表面转移掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构模型, 通过形成能的比较获得了 C/N 自掺杂的最可能晶体结构, 并在此基础上讨论了能带结构和电子态密度的变化. 计算结果表明:(1) C 原子易于替位片段连接处的 N 原子, N 则倾向于替位片段中央处的 C 原子;(2) 从吸附能的比较可以看出, 两种掺杂方式中 C 原子均较 N 易于掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 且前者引起的晶格畸变较后者小;(3) C 表面转移掺杂量较 N 掺杂

量更高;(4) 当 C 的掺杂比例超过 1/12 后, 后续掺杂的 C 原子将抑制材料对可见光的吸收, 获得最佳掺杂比例为 1/12. 上述结论利于后续指导实验合成及深入探究其光催化机理.

参考文献:

- [1] Wang H, Zhang L, Chen Z, *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances [J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234.
- [2] 刘冷, 杜意恩, 李军, 等. 水热法制备 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂及其光催化性能研究 [J]. *四川*

- 大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 827.
- [3] Chen X, Liu L, Yu P Y, *et al.* Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Science*, 2011, 331: 746.
- [4] 蔡亚平, 李卫, 冯良桓, 等. 化学水浴法制备大面积 CdS 薄膜及其光伏应用 [J]. *物理学报*, 2009, 58: 438.
- [5] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, 8: 76.
- [6] Yan S C, Li Z S, Zou Z G. Photodegradation of rhodamine b and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 3894.
- [7] Liu G, Niu P, Sun C H, *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C₃N₄ [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11642.
- [8] Chen G, Gao S P. Dissociations of O₂ molecules on ultrathin Pb (111) films: first-principles plane wave calculations [J]. *Chin Phys B*, 2012, 21: 380.
- [9] Fu J, Zhu B, Jiang C, *et al.* Hierarchical porous O-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity [J]. *Small*, 2017, 13: 1603938.
- [10] Zuo F, Wang L, Wu T, *et al.* Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11856.
- [11] 顾芳, 孙亚飞, 张加宏, 等. 掺杂 Si/SiO₂ 界面电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 853.
- [12] Xie K, Umezawa N T, Zhang N, *et al.* Self-doped SrTiO_{3-δ} photocatalyst with enhanced activity for artificial photosynthesis under visible light [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4211.
- [13] Li Y, Wu S, Huang L, *et al.* Synthesis of carbon-doped g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Mater Lett*, 2014, 137: 281.
- [14] Oh J S, Kim K N, Yeom G Y J. Graphene doping methods and device applications [J]. *Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 1120.
- [15] Dong G, Zhao K, Zhang L. Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C₃N₄ [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 6178.
- [16] Zhao Z, Sun Y, Dong F, *et al.* Template synthesis of carbon self-doped g-C₃N₄ with enhanced visible to near-infrared absorption and photocatalytic performance [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 39549.
- [17] Panneri S, Ganguly P, Mohan M, *et al.* Photoregenerable, bifunctional granules of carbon-doped g-C₃N₄ as adsorptive photocatalyst for the efficient removal of tetracycline antibiotic [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 1610.
- [18] Liu G, Li X, Ganesan P, *et al.* Development of non-precious metal oxygen-reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon [J]. *Appl Cataly B: Environ*, 2009, 93: 156.
- [19] Chen X, Burda C. The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ Nanomaterials [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5018.
- [20] 张春红, 张忠政, 闫万珺, 等. 稀土 Er 掺杂 β-FeSi₂ 光电焊性研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 1335.
- [21] 禹忠, 党忠, 柯熙政, 等. N/B 掺杂石墨烯的光学与电学性质 [J]. *物理学报*, 2016, 65: 248103.
- [22] Yu H, Shang L, Bian T, *et al.* Nitrogen-doped porous carbon nanosheets templated from g-C₃N₄ as metal-free electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction [J]. *Adv Mater*, 2016, 28: 5080.
- [23] Perdew J P, Burke K M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [24] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1998, 13: 5188.
- [25] Kresse G, Furthemuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169.

引用本文格式:

中文: 李宗宝, 王霞, 石维. C/N 自掺杂提高 g-C₃N₄ 光响应的理论研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 735.

英文: Li Z B, Wang X, Shi W. Theoretical study on optical response improving of g-C₃N₄ by C/N self-doping [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 735.