[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201311082

www.whxb.pku.edu.cn

g-C₃N₄碳位掺杂电学及光学性质的分析

阮林伟¹ 裘灵光^{1,*} 朱玉俊^{1,*} 卢运祥²(¹安徽大学化学化工学院, 合肥 230601; ²华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 使用第一性原理研究了C位掺杂的g-C₃N₄的电学性质和光学性质, 掺杂原子为B、P、S。g-C₃N₄有C1位和C2位两种对称位碳原子, 其中在C1位上的掺杂易于C2位, 掺杂体系也较C2位稳定。相比于磷和硫在g-C₃N₄上的掺杂, 硼掺杂最易于进行。掺杂后体系的晶体结构之间差别较大, 这与掺杂原子的大小以及电负性有关。由轨道布居分布可知, 掺杂后的硼、磷、硫原子价电子发生了变化, 表明掺杂原子发生了杂化, 与相邻原子以强的共价键相连。掺杂原子与被取代的碳原子之间的价电子差异导致了能带的增加。在原来的体系中, 掺杂后的体系出现了一条新的能带, 因此导致实际带隙下降, 表明了掺杂后的体系导电性能增强。对纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄的光学性质分析表明, g-C₃N₄的光学吸收主要在紫外光区, 掺杂磷和硫后对g-C₃N₄的光吸收波长范围无改变, 掺杂硼后的g-C₃N₄光吸收不再局限于紫外光区, 而且延伸至可见光区和红外光区, 并在红外光区有很强的吸收, 表明g-C₃N₄掺杂硼后能大大地提高光催化效率。电子能量损失光谱和光导率谱以及介电常数都佐证了上述观点。

关键词: 掺杂; g-C₃N₄; 碳位; 电学; 光学; 第一性原理

中图分类号: O641

Analysis of Electrical and Optical Properties of g-C₃N₄ with Carbon-Position Doping

RUAN Lin-Wei¹ QIU Ling-Guang^{1,*} ZHU Yu-Jun^{1,*} LU Yun-Xiang²(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, P. R. China; ²Department of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: Some properties of g-C₃N₄ with carbon positions doped by B, P, and S atoms were investigated using quantum mechanics (first principles). There are two symmetric carbon atoms in g-C₃N₄, named C1 and C2. C1 is easier to dope than C2, and the system doped at C1 is more stable. It was found that it is easier to dope g-C₃N₄ with B than with P and S. There are significant differences among the crystal structures after doping, this is attributed to the sizes and electronegativities of the different doping atoms. The orbital population distributions showed that the electronic valences of the B, P, and S atoms changed when the doping was changed. This shows that hybrid doped atoms linked with adjacent atoms through covalent bonds are present. The differences between the valence electrons of the dopant atoms and the substituted atoms result in new bands after doping. The emergence of a new energy band in the band gap of the original g-C₃N₄ results in a decreased band gap after doping, indicating that the conductivity of the doped system is higher than that of the non-doped system. Analyses of the optical properties of pure g-C₃N₄ and doped g-C₃N₄ show that the optical absorption spectrum of g-C₃N₄ is mainly in the ultraviolet region, and the wavelength range of light absorption is unchanged after doping with P and S. However, after doping with B, the wavelength range of light absorption extends to the visible and infrared regions. Strong absorption in the infrared region shows that the photocatalytic activity of g-C₃N₄ after doping with B

Received: August 29, 2013; Revised: November 8, 2013; Published on Web: November 8, 2013.

*Corresponding authors. ZHU Yu-Jun, Email: 675096471@qq.com; Tel: +86-18855125127. QIU Ling-Guang, Email: lgqiu@ahu.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20971001, 51002001, 20371002).

国家自然科学基金(20971001, 51002001, 20371002)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

is much higher than that of undoped g-C₃N₄. The electron energy loss spectrum, optical conductivity spectrum, and the dielectric function curve support these points.

Key Words: Doping; g-C₃N₄; Carbon-cite; Electricity; Optics; First-principles

1 引言

1972年Fujishima和Honda¹发现水可以在TiO₂半导体单晶电极上被光催化分解水,这标志着半导体光催化时代的到来.氮化硅是一种重要的陶瓷材料,被广泛地应用于工业生产和实验研究.^{2,3}1989年Liu和Cohen⁴根据 β -Si₃N₄的晶体结构,用C替换Si在局域态密度近似下采用第一性原理势能带法从理论上预言了 β -C₃N₄的硬度可以与金刚石媲美,从而开启了对氮化碳材料的探索.⁵⁻⁷g-C₃N₄是氮化碳材料的石墨相结构,且是光裂解水制氢气工业中一种高效而稳定的催化剂,由于其在环境污染治理、清洁能源再生等方面的广泛应用而越来越受到人们的关注.⁸⁻¹⁶但是它的带隙较宽,¹⁷电子受激发后需要获得足够的能量以越过禁带,而且g-C₃N₄的结构为层状二维结构,层与层之间的原子杂化程度低,导致它只在紫外光区响应.紫外光在太阳光中只占极小的比例(约为4%),¹⁸这极大地降低了g-C₃N₄的催化效率.掺杂是在一种材料中掺入少量其它元素或化合物,以使材料性质和性能发生相应的改变,从而具有实际应用价值或特定用途的过程.在g-C₃N₄中掺杂其它元素或化合物能够改变g-C₃N₄的带隙,增强层间原子的相互作用,拓宽g-C₃N₄的响应区间,提高g-C₃N₄的光催化效率.目前,对g-C₃N₄的掺杂已成为研究的热点.¹⁸⁻²⁵例如,Liu等²⁶的研究表明掺杂硫之后,g-C₃N₄的光催化裂解水的效率提高了7-8倍.Chen和Gao¹⁹利用密度泛函方法计算了在g-C₃N₄中特定位氮上掺杂硫以后g-C₃N₄电子结构的变化.结果表明,杂质能级位于导带下方,掺杂后的g-C₃N₄能够为导带提供电子,导致光吸收阈值发生红移,提高了材料的电导率和催化活性.Dong等²⁰利用实验并对实验结果模拟的方法验证了通过g-C₃N₄中碳的自掺杂形成的非定域性大 π 键能够导致内部电子和带结构的变化,从而提高了对可见光的吸收,材料的比表面积和光催化效率都得到了提升.Stolbov和Zuluaga¹⁸则利用第一性原理,计算了硫取代g-C₃N₄中氮后电子结构的变化,得出了掺杂后的材料带隙变窄的结论,并分析了硫的最佳掺杂位以及取代和吸附两种掺杂的可能性.上述实验对g-C₃N₄以

及掺杂后的性质都进行了详细的研究,但对于g-C₃N₄的掺杂性质都只局限于对g-C₃N₄氮位掺杂的探索,虽然大多数基于形成能的计算结果都表明g-C₃N₄中的最佳掺杂位在N位,但现在还没有实验系统地可能对在g-C₃N₄的C位上掺杂后晶体结构、电子结构以及电学性质和光学性质等作出分析.本文即是采用第一性原理的密度泛函理论平面波赝势法,利用GGA(PW91)泛函²⁷来研究在两种C的对称位进行硼、磷、硫掺杂前后,材料的结构、电学性质以及光学性质的变化.

2 计算方法

本文采用密度泛函理论平面波赝势法进行计算,采用广义梯度近似(GGA)中PW91泛函²⁷处理相关势能,在PW91计算中,利用混合的半经验方法(OBS)对C₆R⁻⁶的结构进行弥散修正.²⁸赝势设置为Ultrasoft赝势,²⁹平面波截断能量 $E_{\text{cut}}=470$ eV,系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用Monkhorst-Pack方案来选择K网格点为 $4\times4\times2$,以保证体系能量和构型在完备平面波基水平上收敛.在自洽场计算中,采用Pulay密度混合法,每个原子自洽场设为 5.0×10^{-7} eV $\cdot\text{atom}^{-1}$,在对模型结构进行优化中采用BFGS算法,³⁰原子之间的相互作用力不大于 0.1 eV $\cdot\text{nm}^{-1}$,每个原子能量的收敛标准设置为 5.0×10^{-6} eV,原子的最大位移收敛标准为 5.0×10^{-5} nm,超晶胞参数设置为 $A=2, B=2, C=1$.本文利用CASTEP模块³¹进行计算,原子赝势计算选取的价电子分别为C $2s^22p^2$ 、N $2s^22p^3$ 、B $2s^22p^1$ 、P $3s^23p^3$ 、S $3s^23p^4$,根据Teter和Hemley³²的晶胞参数建立g-C₃N₄的晶胞模型.

3 结果与讨论

3.1 g-C₃N₄的结构

g-C₃N₄是二维层状类石墨结构,层内原子以共价键相连,杂化程度高,相互作用力较强;层间原子杂化程度低,相互作用力弱.每个g-C₃N₄晶胞中包含有两个g-C₃N₄分子且在每层中各有一种对称位的C原子,如图1所示.本文基于在两种不同的C位上分

图1 g-C₃N₄的结构以及两种对称位的C原子Fig.1 Structure of g-C₃N₄ and two types of symmetrical position of the carbon atoms

Gray and blue spheres represent the C and N atoms, respectively

图2 C、N、B、P、S原子的电负性(E)以及原子半径(r)

Fig.2 Electronical negativity (E) and atomic radius (r) of different atoms

别掺杂B、P、S原子, 研究掺杂后的材料在结构性能上的变化. 体系选取56个原子, 掺杂浓度~1.79% (原子分数), 这与Ma等²²所采用的掺杂浓度相一致. 由于B、P、S原子与C原子的半径以及电负性接近, 其相关参数如图2所示, 且g-C₃N₄中C原子与邻近原子的距离为0.13–0.14 nm, 层与层之间的距离为0.3361 nm, 所以可以猜想在C位上掺杂B、P、S原子对晶格影响不大, 操作具有一定的可行性.

3.2 掺杂g-C₃N₄的晶体结构

表1所示为g-C₃N₄掺杂前后晶体结构的变化. 从中可看出, 未掺杂的g-C₃N₄结构经PW91泛函优化后 $a=0.478$ nm, $c=0.652$ nm, 这与Xu和Gao³³的实验得到的 $a=0.475$ nm, $c=0.659$ nm非常接近. 掺杂后, 所有体系的 a 值都增大, 但硼掺杂晶体的 a 值变化最小, 这可能与掺杂原子的尺寸有关, 从图2可看到硼原子与碳原子的半径相差最小, 当硼原子取代碳后, 对晶体结构的改变也最小. 磷和硫掺杂后晶体 a 值的微弱差别与它们的电负性有关, 磷取代碳后与相邻氮原子的电负性差值大于硫与相邻氮原子的电负性差值, 使得磷与氮原子形成化学键时对成键电子的吸引电子能力强于硫原子, 导致磷掺杂体系的 a 值小于硫掺杂体系. C1位掺杂后, 体系的 c 值都变小, 这个误差是由决定层间原子相互作用的范德华力造成的.¹⁸ 掺杂后的体系层间相互作用力

表1 g-C₃N₄掺杂前后晶格常数以及空间群的变化Table 1 Change of lattice constants and space groups of pure g-C₃N₄ and doped systems

	Lattice constant/nm			Difference		Angle/(°)			Space group (No.)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\Delta a/\%$	$\Delta c/\%$	α	β	γ	
g-C ₃ N ₄	0.478	0.478	0.652			90	90	120	$P\bar{6}m2(187)$
B _{C1}	0.479	0.479	0.651	0.21	-0.15	90	90	59.61	$Amm2(38)$
P _{C1}	0.482	0.482	0.647	0.84	-0.77	90	90	59.55	$Amm2(38)$
S _{C1}	0.483	0.483	0.651	1.05	-0.15	90	90	59.63	$Amm2(38)$
B _{C2}	0.479	0.479	0.652	0.21	0.00	90	90	59.61	$Amm2(38)$
P _{C2}	0.482	0.482	0.647	0.84	-0.77	90	90	59.60	$Amm2(38)$
S _{C2}	0.483	0.483	0.655	1.05	0.46	90	90	59.62	$Amm2(38)$

增强, c 值变小. 除硫之外, C2位掺杂其它原子后, 体系的 c 值也都减小, 硫在C2位掺杂后, c 值变大. 同样, 这个变化也是由不同掺杂原子的半径和电负性引起的. 由图2可知, 磷和硫的原子半径相等, 当取代原子半径较小的碳原子之后必都会造成晶胞 c 值增大, 但磷原子的电负性小于碳原子, 当取代碳原子之后与氮原子的电负性差值变大, 层间原子相互作用力增强, 导致 c 值减小. 当造成 c 值减小的作用强于造成 c 值增大的作用时 c 值变小. 而硫原子的电负性大于碳原子, 当取代碳原子之后与氮原子的电负性差值变小, 层间原子相互作用力减弱, 故硫原子在C2位掺杂后 c 值变大. 而小尺寸和低电负性的B原子在碳位掺杂后也会造成 c 值减小.

掺杂后的体系不仅晶格常数发生了变化, 而且角度也发生了改变, α 和 β 保持90°不变, γ 变为原角度的一半左右. 晶格常数以及角度的变化导致了掺杂后的体系空间群的变化, 掺杂后的晶体空间群由 $P\bar{6}m2$ 空间群变为了 $Amm2$.

3.3 g-C₃N₄的不同掺杂形成能

为了得到g-C₃N₄中的最佳掺杂C位, 我们计算了掺杂后体系的形成能. 本文形成能的计算由以下公式得到:³⁴

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{X:C}_3\text{N}_4) - E_{\text{tot}} - \mu(\text{X}) + \mu(\text{C})$$

其中, $E_{\text{tot}}(\text{X:C}_3\text{N}_4)$: 掺杂后体系的总能量; E_{tot} : 掺杂前体系的总能量; $\mu(\text{X})$: 掺杂的原子能量; $\mu(\text{C})$: 被替代的原子能量. 在本文中, 我们利用P₄、S₈、BN分子以及固体石墨得到所需原子的化学势, 其中: $\mu(\text{C}) = \mu(\text{graphite})/4$, $\mu(\text{P}) = \mu(\text{P}_4)/4$, $\mu(\text{S}) = \mu(\text{S}_8)/8$, 根据平衡式 $3\mu(\text{C}) + 4\mu(\text{N}) = \mu(\text{g-C}_3\text{N}_4)$, 可得到 $\mu(\text{N})$, 再根据平衡式 $\mu(\text{B}) + \mu(\text{N}) = \mu(\text{BN})$, 可得到 $\mu(\text{B})$. 本实验中, 基于C1位的B、P、S掺杂体系的形成能分别为-1.76、2.44、3.41 eV, 基于C2位的B、P、S的掺杂体系形成能分别为-1.72、2.49、3.49 eV. 形成能越小, 说明替换反

应越容易进行,相应的杂质缺陷也越容易形成. 由计算结果可知,首先,在C位上的硼掺杂,形成能为负值,说明掺杂很容易进行,而在C位上的磷和硫掺杂,形成能为正值,表示掺杂需要吸收能量,相对难以进行,其中在C位上的硫掺杂最难进行. 其次,在C1位上的掺杂形成能小于在C2位上的掺杂形成能,说明C1位比C2位容易掺杂, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上的最佳掺杂C位为C1位.

3.4 能带结构及态密度

图3显示了纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度,纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度为 1.31 eV, 小于实验值 (2.70 eV),¹⁷ 这是因为采用广义梯度近似(GGA)在处理一些体系时,交换关联能只能计入某处的电荷密度对交换关联能的影响,并不能完全描述真实的多电子相互作用能. 这通常会低估带隙,但是并不影响本文对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 掺杂体系变化规律的分析. 无论 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 掺杂B、P、S中何种原子以及在何种C对称位上掺杂,其禁带宽度与纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比都有所降低,说明掺杂后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导电性能增强. 其中掺杂磷的带隙下降得最快,而掺杂硫后对 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度并没有明显的影响,只比纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度略微减小,所有掺杂材料的带隙下降幅度都较小,这可能是与掺杂浓度低有关. 由图3还可以看到在C1对称位掺杂B、P、S原子的带隙小于C2对称位,但两者相差不大,这与掺杂原子和相邻氮原子的杂化程度有关,当C1、C2位分别被相同原子取代时,C2位取代的原子

图3 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙宽度

Fig.3 Band gap width of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$

与相邻N原子杂化程度大,共价性比C1位取代大,所以出现带隙略微较大的现象. 由于C1位掺杂与C2位掺杂材料的能带相差很小,且C1位掺杂相比较于C2位掺杂具有带隙变化大,掺杂容易进行,掺杂系统稳定等诸多优点,在这里我们取C1位取代的材料为着重分析对象.

图4显示了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 掺杂前后能带的变化,图4(a)为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带图,从图中可以看到能带A的最低点为导带最低点,能带B的最高点为价带最高点且最高点位于费米能级处,导带最低点与价带最高点之差为纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙值 1.31 eV. 图4(b)中,在能带A和能带B之间产生了一条新的能带C. 能带C靠近能带B且穿过费米能级,表明硼在C1位上的掺杂为p型掺杂,态密度分析(图5(b))显示能带C与氮原子的2p轨道相对应. 图4(c)中,在能带A和能带B之间也产生了一条新的能带C. 能带C靠近能带A且

图4 纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与C1位掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的能带图

Fig.4 Energy band diagram of pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and C1-bit doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$

(a) pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) $B_{C1}\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$, (c) $P_{C1}\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$, (d) $S_{C1}\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$

穿过费米能级,表明磷在C1位上的掺杂为 n 型掺杂,态密度分析(图5(c))显示能带 C 主要由磷原子的 $2p$ 轨道组成.图4(d)中,在能带 A 和能带 B 之间同样产生了一条新的能带 C ,且能带 C 穿过费米能级.由于硫原子的核外电子数多于碳原子,当硫原子取代碳原子受到激发后自由电子数目增加,载流子浓度增大,导致费米能级上移,所以硫掺杂为 n 型掺杂.¹⁹

g-C₃N₄掺杂后能带 A 与能带 B 之间的差值即为掺杂晶体的带隙值.图4结果显示, g-C₃N₄掺杂之后,能带 A 与能带 B 之间的差值减小,表明掺杂之后材料的带隙减小,导电性能提高.不可忽视,纯g-C₃N₄的导带底和价带顶都在 G 点,是直接带隙半导体,与先前Molina和Sansores³⁵的报道相一致.掺杂B、P、S的纯g-C₃N₄的导带底和价带顶仍然在同一位置(G

图5 纯g-C₃N₄与掺杂g-C₃N₄的态密度

Fig.5 Density of states of pure g-C₃N₄ and doped g-C₃N₄

(a) pure g-C₃N₄, (b) B_{C1}-g-C₃N₄, (c) P_{C1}-g-C₃N₄, (d) S_{C1}-g-C₃N₄

点), 说明掺杂后的材料带隙类型不变, 仍然为直接带隙半导体.

图 5 计算了纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与掺杂晶体的电子总态密度(TDOS)及单个原子的分态密度(PDOS). 结果表明, 掺杂后在费米能级处, 所有晶体的态密度都不为 0, 这是因为掺杂后费米能级发生了移动且产生了新的能带所致. 掺杂硼后 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的费米能级向左移动, 掺杂磷和硫后, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的费米能级向右移动, 这与图 4(b, c, d)结果完全对应. 其次, 掺杂后的材料电子态密度强度明显增强, 这是因为掺杂后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 变成了 p 型半导体或 n 型半导体. 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在导带有两个最强峰, 掺杂后的材料在导带只出现一个最强峰, 说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂后导带中的能带变紧凑, 这与图 4 相对应, 表明掺杂后的材料导电性能提高. 再次, 由图 5(a)可以看到从 -23 eV 到 -17 eV N $2s$ 的 PDOS 最大, 从 -17 eV 到 -15 eV 处态密度为 0, 从 -15 eV 到费米能级处 N $2p$ 的 PDOS 是最大的, 可以得出氮的 $2p$ 轨道占据了纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带的结论.³³ 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带则是由碳的 $2p$ 和氮的 $2p$ 轨道共同控制的. 最后, 在掺杂体系中由于硼的核外电子数少于碳, 所以硼取代碳后形成空位, 电子态密度强度下降很大, 除了导带中峰形、电子态密度强度上的变化外, 掺杂硼的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的态密度变化规律基本一致. 磷和硫的掺杂体系, 从 -23 eV 到 -18 eV P $3s$ (S $3s$) 的 PDOS 与 N $2s$ 的 PDOS 不仅峰形相似而且强度基本一致, 从 -15 eV 到费米能级处 P $3p$ (S $3p$) 的 PDOS 与 N $2p$ 的 PDOS 也有相同的规律, 说明磷(硫)原子与氮原子发生了高度杂化. 在掺杂体系的价带 P $3p$ (S $3p$) 与 N $2p$ 的 PDOS 是最大的, 说明掺杂体系的价带由二者共同控制的, 掺杂体系的导带由磷(硫)的 $3p$ 轨道、碳和氮的 $2p$ 轨道

共同控制.

3.5 轨道布居分布

纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的轨道布居如表 2 所示, 结果表明纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中碳原子的价电子为 $2s^{0.92}2p^{2.60}$, 掺杂后的碳原子的价电子变化不大, 这可能与较低的掺杂浓度有关, 即使与掺杂原子相连或相邻的碳原子价电子发生了变化, 但是比例较小, 而与掺杂原子相距较远的碳原子价电子变化不大或并未发生变化, 其比例较大, 导致了总体的碳原子价电子变化不大. 掺杂原子硼、磷、硫的价电子分别为 $2s^{0.49}2p^{1.61}$ 、 $3s^{0.91}3p^{2.05}$ 、 $3s^{1.35}3p^{3.43}$, 表明了掺杂原子发生了杂化, 与相邻原子以强的共价键相连, 而且掺杂原子与碳原子的价电子差异, 导致了掺杂后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 新能带生成, 可以从图 4 看出.

3.6 光学性质

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程与固体电子结构的桥梁, 反映了固体能带结构及其他各种光谱信息. 一般来说, 介电函数与电子响应有密切的关系, 带间跃迁对介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 的贡献, 可根据一定的选律从占据与非占据波函数之间的动量矩阵元求得, 介电函数的虚部可表示为³⁶:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} \left| \langle kn | p | kn' \rangle \right|^2 \times f(kn)(1 - f(kn'))\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$$

式中: e 表示电子电荷; m 为电子质量; V 表示晶胞体积; ω 表示光子频率; $\hbar\omega$ 即为入射光子的能量; p 为动量运算符; kn 和 kn' 分别表示导带和价带波函数; k 为晶体动量特征值; $f(kn)$ 为费米函数; E 表示晶体能量. 介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可根据 Kramers-Kronig 关系式³⁶计算得到, 表示如下:

表 2 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的轨道布居
Table 2 Orbital population of pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$

	Species	s	p	Total	Charge/e	Average charge/e
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	C	0.92	2.60	3.52	0.48	0.48
	N	1.41–1.52	3.86–3.89	5.28–5.39	–0.38 – –0.28	–0.36
$\text{B}_{\text{Cl}}\text{-g-C}_3\text{N}_4$	C	0.92–0.93	2.60–2.63	3.52–3.55	0.45–0.48	0.48
	N	1.40–1.55	3.83–3.96	5.28–5.52	–0.52 – –0.28	–0.36
	B	0.49	1.61	2.10	0.90	0.90
$\text{P}_{\text{Cl}}\text{-g-C}_3\text{N}_4$	C	0.91–0.92	2.60–2.66	3.52–3.57	0.43–0.48	0.47
	N	1.40–1.63	3.85–4.18	5.27–5.81	–0.81 – –0.27	–0.38
	P	0.91	2.05	2.96	2.04	2.04
$\text{S}_{\text{Cl}}\text{-g-C}_3\text{N}_4$	C	0.90–0.92	2.60–2.63	3.51–3.54	0.46–0.49	0.48
	N	1.39–1.67	3.85–3.91	5.27–5.58	–0.58 – –0.27	–0.37
	S	1.35	3.43	4.78	1.22	1.22

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

式中: M 为积分的主值, 其余光学性质的函数可以通过介电函数的虚部和实部得到, 即光吸收系数 $I(\omega)$ 、电子能量损失光谱 $L(\omega)$ 函数、光导率 $\sigma(\omega)$ 可表示为:³⁶⁻³⁸

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

$$L(\omega) = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega)$$

图6为纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄的介电函数实部与虚部和光子能量的关系曲线, 分析介电函数的虚部曲线可知, 在低能区(<2.5 eV), 纯g-C₃N₄的介电常数曲线没有介电峰的出现. 在2.5–20 eV的高能区间, 出现了两个介电峰, 对应的光子能量分别为

4.12、13.82 eV. 掺杂硼、磷和硫的g-C₃N₄的介电常数曲线非常相似, 只是在低能区间(<2.5 eV)的出峰强度不同. 硼掺杂的g-C₃N₄在0.58 eV处出现一个微弱的峰, 与图5(b)的态密度图对应可知, 这个峰是由于氮的2p轨道所引起的. 磷和硫掺杂分别在0.37和1.34 eV处出现一个稍强的峰, 分别与图5(c)和图5(d)的态密度图对应可知, 它们的峰为磷的2p轨道和硫的2p轨道所引起的. 在 高能区, 掺杂后的材料与未掺杂的g-C₃N₄在同一位置出现最强峰但掺杂后的材料在 高能区只有一个峰值, 这与图5相对应, 纯g-C₃N₄在导带出现两个最强峰而掺杂之后的材料在导带都只出现一个峰.

吸收系数是表示光波在介质中单位传播距离与光强度衰减的百分比. 图7是纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄的光吸收曲线, 显示了纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄

图6 纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄的介电常数曲线

Fig.6 Dielectric function curve of pure g-C₃N₄ and doped g-C₃N₄
Solid and dotted lines stand for real and imaginary parts, respectively.

图7 纯g-C₃N₄及掺杂g-C₃N₄的光吸收曲线

Fig.7 Optical absorption coefficient spectra of pure g-C₃N₄ and doped g-C₃N₄

在 0–5000 nm 范围之间的吸收光谱. 从图中可以看出, 在 0–47 nm 之间纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收系数为 0, 说明它在低能区没有能量吸收, 47 nm 之后逐渐有吸收峰的出现, 分别在 79 和 263 nm 出现两个较强的吸收峰, 500 nm 之后没有能量吸收, 说明纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 主要在紫外光区发生响应, 这与实验报道的相一致.¹⁷ 掺杂的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 110 nm 左右光吸收系数都为 0, 说明它们在低能区都没有能量吸收. 掺杂磷与掺杂硫 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收曲线非常相似, 在 110–500 nm 之间只有一个吸收峰, 对应的波长分别为 260 和 271 nm, 500 nm 之后光吸收系数为 0, 这与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收光谱也非常类似, 说明掺杂 P 和 S 并没有改变其光吸收的波长范围, 依然局限于紫外光. 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相似, 硼掺杂纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 0–92 nm 光吸收系数为 0, 说明其在低能区无能量吸收, 92 nm 之后有两个吸收峰的出现, 对应的波长分别为 263、1006 nm, 说明掺杂硼后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对光的吸收波长发生了红移, 不仅对紫外光有较强的吸收, 而且对可见光以及红外光也具有较强的吸收. 相比于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 掺杂后的硼 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 极大地增强了光响应区间, 提高了物质的光催化效率.

与其它在 N 位上掺杂的研究相比, Ma 等²²的研究表明在 N 位上的 S 掺杂, 最大吸收波长能达到 590 nm, Yan 等²³在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中掺杂 B 后, 掺杂体系的最大吸收波长在 500 nm 左右, 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相差不大. 本文基于在 C 位上的 B 掺杂显示了极大的光响应区间, 表明该掺杂材料在发光设备、光催化领域有广阔的应用前景.^{21,39,40}

电子能量损失函数 $L(\omega)$ 是描述电子快速穿透

材料时能量损失的重要因子. $L(\omega)$ 光谱的峰代表了等离子体共振, 而其相应的频率就是所谓的等离子体频率, 在光子能量低于 $L(\omega)$ 峰处的能量时, 材料表现出类似于金属的介电函数 [$\epsilon_1(\omega) < 0$], 而当其峰高于峰处的能量时, 材料表现出绝缘体的性质 [$\epsilon_1(\omega) > 0$]. 图 8 是纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子能量损失光谱, 从图中可以看到, 在 0–25 eV 能量范围内, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有两个等离子频率, 它们分别为 9.4 和 19.8 eV, 其中在 9.4 eV 处的等离子频率对应的强度非常微弱. 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 不同, 掺杂后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 只有一个等电子频率, 它们分别为 2.5 和 9.1 eV. 掺杂磷和硫的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 0–25 eV 能量范围内只有一个等离子频率, 掺杂磷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 10.66、9.36 eV 处, 掺杂硫的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 10.12 eV 处出现最强峰. 可知掺杂后的材料相比于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更容易表现出金属的性质, 而掺杂磷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是最容易的. 实验结果说明掺杂后的材料导电性能得到了改善, 这与 Zhang 等²⁵在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中掺杂磷后材料的导电性能提高的实验结果相符合.

光导率是由光子吸收导致体系中自由载体数目增加而引起的材料导电性的增加, 光子必须有足够的能量以克服材料的带隙. 图 9 为纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光导率谱. 分析光导率谱的虚部可知, 在 0–500 nm 的波长范围内, 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 有很强光导率响应, 且光电流在 263 nm 左右最强, 表明它的光电流响应存在于紫外光区并延伸至可见光区, 掺杂磷和硫的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 0–500 nm 的波长范围内有很强的光导率响应, 分别在 260 和 271 nm 左右达到最强, 说明掺杂磷和硫后的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对于光导率的改变

图 8 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的电子能量损失光谱

Fig.8 Electron energy loss spectroscopy of pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$

图9 纯 $g-C_3N_4$ 及掺杂 $g-C_3N_4$ 的光导率谱Fig.9 Optical conductivity spectra of pure $g-C_3N_4$ and doped $g-C_3N_4$

Solid and dotted lines stand for real and imaginary parts, respectively.

很小, 它们的光电流响应仍主要局限于紫外光区. 但掺杂硼后的 $g-C_3N_4$ 的光导率响应不仅很强而且响应范围极广, 它的光电流在 263 和 1000 nm 左右最强, 光电流响应区间不仅存在于紫外光区而且延伸至可见光区和红外光区, 且在红外光区有很强的光电流响应, 这与图 7 的光吸收曲线相对应. 光电流响应区间的延长说明掺杂材料光催化性能得到了提到, 这在 Yan 等²³ 的硼掺杂实验、Zhang 等²⁵ 的磷掺杂实验、Stolbov 和 Zuluaga¹⁸ 的硫掺杂实验中得到了证明.

4 结 论

(1) $g-C_3N_4$ 有两种对称位碳原子, 其中在 C1 位上的掺杂易于 C2 位, 掺杂体系也较 C2 位稳定. 相比于磷和硫在 $g-C_3N_4$ 上的掺杂, 硼是最易于进行的.

(2) 掺杂后的体系晶体结构变化很小, 但是不同原子掺杂结构之间差别很大, 这可能与掺杂原子的尺寸以及电负性有关.

(3) 由轨道布居分布可知, 掺杂后的原子价电子发生了变化, 表明掺杂原子发生了杂化, 与相邻原子以强的共价键相连. 掺杂原子与被取代的碳原子之间的价电子差异导致了新能带生成.

(4) 掺杂后的体系禁带宽度下降, 表明了掺杂后的体系导电性能增强.

(5) 对纯 $g-C_3N_4$ 及掺杂 $g-C_3N_4$ 的光学性质分析表明, $g-C_3N_4$ 的光学吸收主要在紫外光区, 掺杂磷和硫后对 $g-C_3N_4$ 的光吸收波长范围无改变, 掺杂硼后的 $g-C_3N_4$ 光吸收不再局限于紫外光区, 而且延伸至

可见光区和红外光区, 并在红外光区有很强的吸收. 表明了 $g-C_3N_4$ 掺杂硼后大大提高了光催化效率.

References

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- (2) Wang, F.; Hao, Y. J.; Jin, G. Q.; Guo, X. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, 23, 1503. [王 峰, 郝雅娟, 靳国强, 郭向云. 物理化学学报, **2007**, 23, 1503.] doi: 10.1016/S1872-1508(07)60075-8
- (3) Wang, Y.; Yan, J. W.; Zhu, Z. W.; Zhao, X. Q.; Zhong, Y. X.; Mao, B. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29, 1588. [王 洋, 颜佳伟, 朱在稳, 赵雪芹, 钟赆鑫, 毛秉伟. 物理化学学报, **2013**, 29, 1588.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201304233
- (4) Liu, A. Y.; Cohen, M. L. *Science* **1989**, 245, 841. doi: 10.1126/science.245.4920.841
- (5) Zhen, H. R.; Zhang, J. S.; Wang, X. C.; Fu, X. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 2336. [郑华荣, 张金水, 王心晨, 付贤智. 物理化学学报, **2012**, 28, 2336.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201209104
- (6) Zhang, J. S.; Wang, B.; Wang, X. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29, 1865. [张金水, 王 博, 王心晨. 物理化学学报, **2013**, 29, 1865.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201306173
- (7) Yang, X. J.; Wang, H. J. *Acta Chim. Sin.* **2009**, 67, 1166. [杨晓军, 王红军. 化学学报, **2009**, 67, 1166.]
- (8) Goettmann, F.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2007**, 46, 2717.
- (9) Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 4467.
- (10) Kim, M.; Hwang, S.; Yu, J. S. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1656. doi: 10.1039/b702213a
- (11) Gracia, J.; Kroll, P. J. *Mater. Chem.* **2009**, 19, 3020. doi: 10.1039/b821569c
- (12) Sun, S. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, 344, 39. doi: 10.1016/j.jmmm.2013.05.037

- (13) Lyth, S. M.; Nabae, Y.; Moriya, S.; Kuroki, S.; Kakimoto, M.; Ozaki, J.; Miyata, S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20148. doi: 10.1021/jp907928j
- (14) Qiu, H. H.; Wang, Z. J.; Sheng, X. L. *Physica B* **2013**, *421*, 46. doi: 10.1016/j.physb.2013.03.047
- (15) Mane, G. P.; Dhawale, D. S.; Anand, C.; Ariga, K.; Ji, Q. M.; Wahab, M. A.; Mori, T.; Vinu, A. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2913. doi: 10.1039/c2ta01215d
- (16) Bai, X. J.; Wang, L.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9952. doi: 10.1021/jp402062d
- (17) Wang, X. C.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76. doi: 10.1038/nmat2317
- (18) Stolbov, S.; Zuluaga, S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*, 7.
- (19) Chen, G.; Gao, S. P. *Chin. Phys. B* **2012**, *21* (10), 7.
- (20) Dong, G. H.; Zhao, K.; Zhang, L. Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6178. doi: 10.1039/c2cc32181e
- (21) Hong, J. D.; Xia, X. Y.; Wang, Y. S.; Xu, R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15006. doi: 10.1039/c2jm32053c
- (22) Ma, X. G.; Lv, Y. H.; Xu, J.; Liu, Y. F.; Zhang, R. Q.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23485. doi: 10.1021/jp308334x
- (23) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. *Langmuir* **2010**, *26*, 3894. doi: 10.1021/la904023j
- (24) Yue, B.; Li, Q. Y.; Iwai, H.; Kako, T.; Ye, J. H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12* (3), 7.
- (25) Zhang, Y. J.; Mori, T.; Ye, J. H.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6294. doi: 10.1021/ja101749y
- (26) Liu, G.; Niu, P.; Sun, C. H.; Smith, S. C.; Chen, Z. G.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642. doi: 10.1021/ja103798k
- (27) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671
- (28) Ortmann, F.; Bechstedt, F.; Schmidt, W. G. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (20), 10.
- (29) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892. doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892
- (30) Fischer, T. H.; Almlof, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9768. doi: 10.1021/j100203a036
- (31) Segall, M. D.; Lindan, Philip. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2717. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/301
- (32) Teter, D. M.; Hemley, R. J. *Science* **1996**, *271*, 53. doi: 10.1126/science.271.5245.53
- (33) Xu, Y.; Gao, S. P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 11072. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.138
- (34) Van de Walle, C. G.; Neugebauer, J. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 3851. doi: 10.1063/1.1682673
- (35) Molina, B.; Sansores, L. E. *Mod. Phys. Lett. B* **1999**, *13*, 193. doi: 10.1142/S0217984999000269
- (36) Saha, S.; Sinha, T. P.; Mookerjee, A. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 8828. doi: 10.1103/PhysRevB.62.8828
- (37) Antonov, V. N.; Yavorsky, B. Y.; Shpak, A. P.; Jepsen, O.; Guizzetti, G. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 15631. doi: 10.1103/PhysRevB.53.15631
- (38) Cai, M. Q.; Yin, Z.; Zhang, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2805. doi: 10.1063/1.1616631
- (39) Wang, X. C.; Blechert, S.; Antonietti, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596. doi: 10.1021/cs300240x
- (40) Wei, W.; Jacob, T. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (8), 7.