

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $g\text{-C}_3\text{N}_4$ С ДЕФЕКТАМИ И ПРИМЕСЯМИ

**В. Л. Шапошников¹, А. В. Кривошеева¹,
В. А. Пушкарчук¹, А. Л. Пушкарчук², В. Е. Борисенко¹**

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Графитоподобный нитрид углерода (ГНУ) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является новым материалом с интересными оптическими свойствами. Представляет интерес возможность модификации его свойств благодаря дефектам и примесям. Посредством методов квантовой химии моделировали двухслойную систему $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а также легирование ее атомами кислорода. Двухслойная система моделировалась наноструктурами предложенными нами в работе [1] по моделированию осаждения слоя ГНУ на поверхность $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В этом случае поверхность моделировали одним слоем $\text{C}_{18}\text{N}_{27}\text{H}_9$ (1CN), для которого не проводилась релаксация атомов. Осаждение второго слоя моделировали добавлением в систему еще одной структуры 1CN с формированием наноструктурированного композита (НК) $1\text{CN}_{\text{op}}/1\text{CN}$, где op означает, что проводилась оптимизация геометрии только осаждающегося слоя 1CN_{op} , а атомы слоя 1CN фиксировались.

Для изучения легирования использовались модели, предложенные в [2]. Рассматривались структуры, в которых атом кислорода адсорбировался на одном из атомов С – O_{ad} или замещал один из атомов N – O_{in} (рис. 1). Их электронная структура была рассчитана методом HF-3с (пакетORCA) [3].

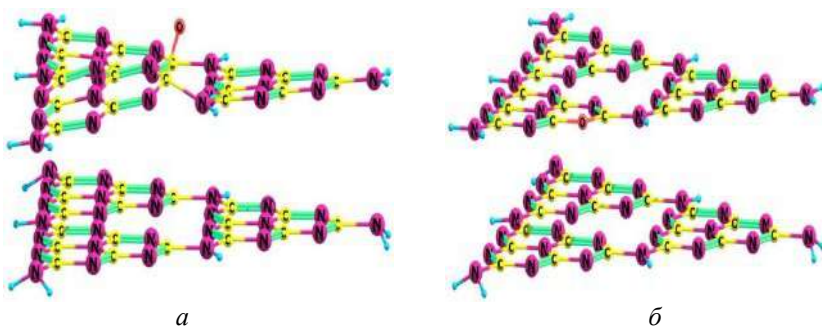


Рис. 1. Структура $1\text{CN}_{\text{ор}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$ (а) и $1\text{CN}_{\text{ор}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$ (б) после оптимизации расположения атомов в верхнем слое (атомы водорода не подписаны)

На рис. 2 представлены спектры полной плотности состояний (ППС), полученные в результате расчета электронной структуры. В терминах квантовой химии рассчитанная энергетическая щель ΔE для НК образуется между энергетическим положением высшей занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НОМО и LUMO), то есть $\Delta E = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$.

Как видно из рис. 2, б для структур $1\text{CN}_{\text{ор}}/1\text{CN}$, $1\text{CN}_{\text{ор}}\text{O}_{\text{ad}}/1\text{CN}$ (рис. 2, в) и $1\text{CN}_{\text{ор}}\text{O}_{\text{in}}/1\text{CN}$ (рис. 2, г) в запрещенной зоне формируются энергетические уровни ловушек захвата (ЛЗ). Данные уровни возникают в запрещенной зоне наноструктур в присутствии дефектов, в свою очередь дефекты, создающие данные уровни, являются ЛЗ. Вакантные энергетические уровни ЛЗ электронов (e) расположены в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости, а заполненные энергетические уровни ЛЗ дырок (h) – вблизи валентной зоны.

Энергетические значения НОМО и LUMO, а также разность ΔE приведены в таблице. Для бездефектной структуры

НОМО соответствует краю валентной зоны, LUMO – дну зоны проводимости, а ΔE – запрещенной зоне. Для структуры с дефектом ΔE определяет энергетическое положение уровня ЛЗ в запрещенной зоне относительно края валентной зоны.

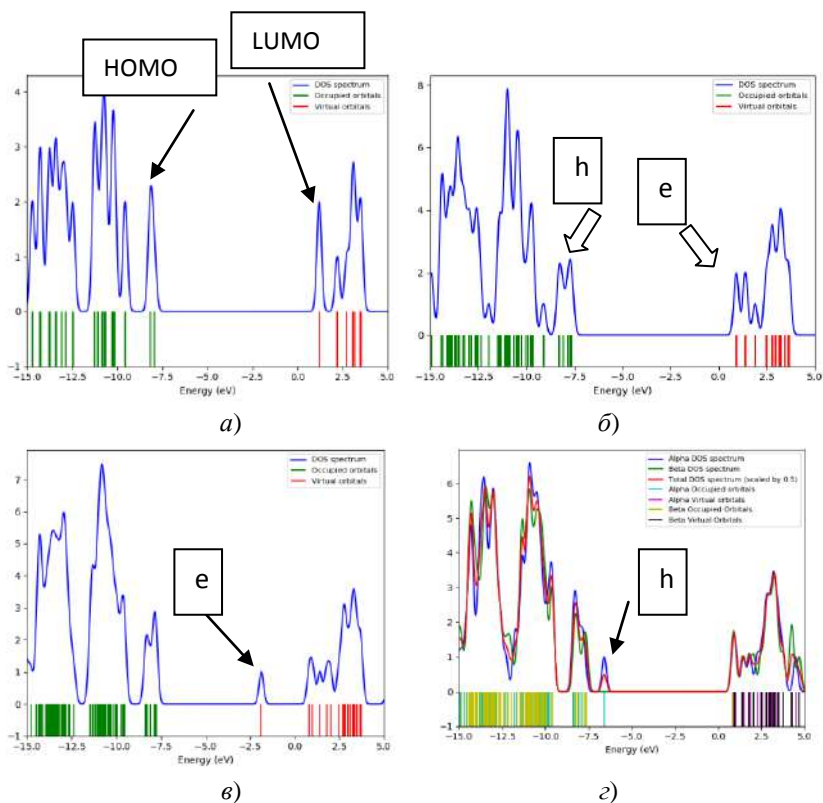


Рис. 2. ППС для 1CN (а), 1CN_{op}/1CN (б), 1CN_{op}/O_{ad}/1CN (в) и 1CN_{op}/O_{in}/1CN (г). Стрелками показаны энергетические уровни НОМО и LUMO и ловушек захвата электронов (е) и дырок (h)

Таблица

Значения энергии (эВ) для структур g-C₃N₄

Параметры	1CN	1CN _{op} /1CN	1CN _{op} O _{ad} /1CN	1CN _{op} O _{in} /1CN
LUMO	1,208	0,910	-1.866	0.863
HOMO	-7,945	-7,628	-7.756	-6.590
ΔE	9,153	8,539	5.889	7.453

Для того чтобы выяснить механизм возникновения данных уровней и их связь с примесным атомом О, была рассчитана пространственная локализация орбиталей соответствующих энергетическим уровням ЛЗ. На рис. 3 приведены результаты расчета локализации HOMO и LUMO исследуемых НК в виде 3D изоповерхностей. Для дефектных структур HOMO и LUMO соответствуют энергетическим уровням ЛЗ.

Далее, квантово-химическим методом ZINDO/S [4] была рассчитана зависимость энергий пиков поглощения изучаемых структур от присутствия примеси. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

Анализ результатов расчета ППС и локализации орбиталей, соответствующих ЛЗ, показал, что при химическом допировании изучаемой структуры атомами кислорода для случая 1CN_{op}O_{ad}/1CN в запрещенной зоне формируется вакантное состояние в области энергий -1.866 эВ (рис. 2, в), локализованное на атоме О (рис. 3, в), которое может служить ЛЗ для электронов проводимости. Для случая 1CN_{op}O_{in}/1CN в запрещенной зоне формируется заполненное состояние (HOMO) в области энергий -6.590 эВ (рис. 2, г), локализованное на атоме О (рис. 3, в), и может служить ЛЗ для дырок. То есть для обоих случаев дефектная область, связанная с примесным атомом О, является ЛЗ для электронов либо дырок.

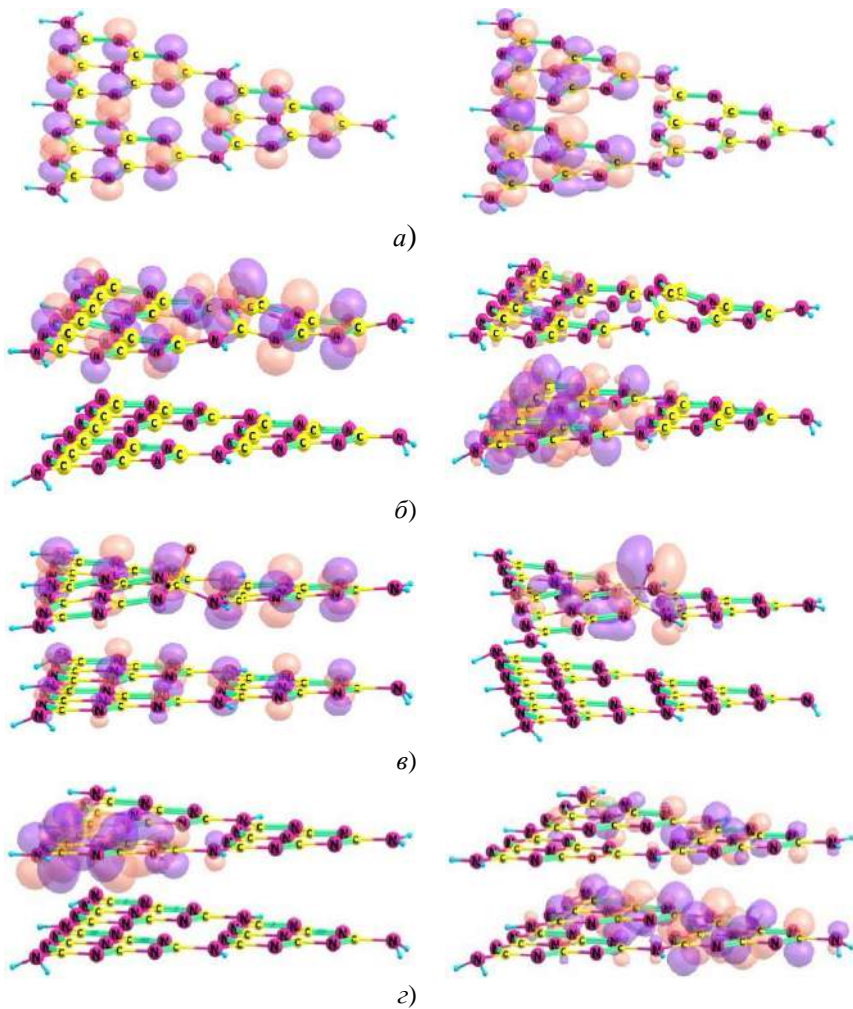


Рис. 3. Локализация НОМО (слева) и LUMO (справа) исследуемых НК в виде 3D изоповерхностей: 1CN (а), 1CN_{op}/1CN (б), 1CN_{op}O_{ad}/1CN (в), 1CN_{op}O_{in}/1CN (г)

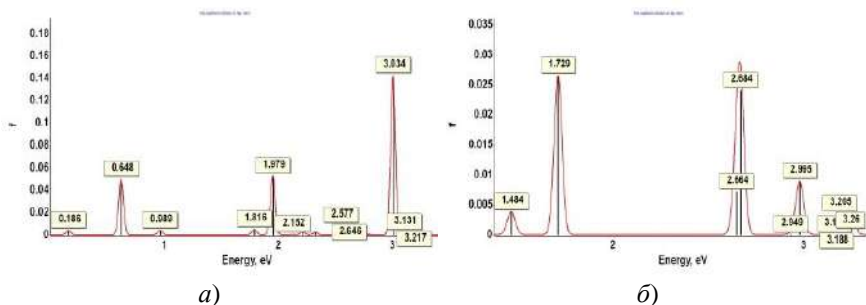


Рис. 4. Спектры поглощения $1CN_{op}O_{ad}/1CN$ (а) и $1CN_{op}O_{in}/1CN$ (б)

Анализ спектров поглощения показал, что для $1CN_{op}O_{ad}/1CN$ пики, связанные с переходом на вакантное состояние, соответствующее O_{ad} , формируются в основном в области энергий 3.217 и 3.259 эВ. А для $1CN_{op}O_{in}/1CN$ пики, связанные с переходом на заполненное состояние, соответствующее O_{in} , формируются, в основном, в области энергий 1.729, 2.995, 3.215 и 3.248 эВ.

Литература

1. Моделирование методами квантовой химии атомной и электронной структуры композитов графитоподобного нитрида углерода / В. А. Пушкарчук, В. Л. Шаошников, А. В. Кривошеева, А. Л. Пушкарчук // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. научн. статей. – Минск, ИТМО НАН Беларуси, 2022. – С. 200–204.
2. Band engineering and morphology control of oxygen-incorporated graphitic carbon nitride porous nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution / Y. Wu. [et al.] // Nano-Micro Lett. – 2021. – Vol. 13. – P. 48–1–12.

3. Neese, F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – Vol. 2. – N.1. – P. 73–78.

4. Adachi, M. Comparison of the INDO/S and the CNDO/S Method for the Absorption Wavelength Calculation of Organic Dyes / M. Adachi, S. Nakamura // Dyes Pigm. – 1991. – Vol. 17. – P. 287–296.