

第一性原理研究 O 和 S 掺杂的石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 量子点电子结构和光吸收性质

翟顺成 郭平 郑继明 赵普举 索兵兵 万云

First principle study of electronic structures and optical absorption properties of O and S doped graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots

Zhai Shun-Cheng Guo Ping Zheng Ji-Ming Zhao Pu-Ju Suo Bing-Bing Wan Yun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 187102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.187102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.187102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I18>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Sm-N 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和吸收光谱影响的第一性原理研究](#)

[First-principles study on the electronic structures and absorption spectra of Sm-N codoped anatase TiO<sub>2</sub>](#)

物理学报.2012, 61(16): 167103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.167103>

[锯齿型石墨烯带缺陷改性方法研究](#)

[Modification of zigzag graphene nanoribbons by patterning vacancies](#)

物理学报.2012, 61(13): 137101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137101>

[Ti, C, N 在  \$\alpha\$ -Fe 基中的合金化效应及对键合性质的影响](#)

[The Alloying of Ti, C, N in Bulk  \$\alpha\$ -Fe and Their Effects on Bond Characters](#)

物理学报.2012, 61(12): 127101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.127101>

[Ta 掺杂对 ZnO 光电材料性能影响的研究](#)

[The investigation on effect of property of ZnO photoelectric material by Ta-doping](#)

物理学报.2012, 61(9): 097101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097101>

[Eu 掺杂量对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子寿命和吸收光谱影响的第一性原理研究](#)

[First-principles study on the doped concentration effect on electron lifespan and absorption spectrum of Eu-doping anatase TiO<sub>2</sub>](#)

物理学报.2012, 61(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.077102>

# 第一性原理研究O和S掺杂的石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点电子结构和光吸收性质\*

翟顺成<sup>1)†</sup> 郭平<sup>1)‡</sup> 郑继明<sup>2)</sup> 赵普举<sup>1)</sup> 索兵兵<sup>3)</sup> 万云<sup>1)</sup>

1)(西北大学物理学院, 西安 710069)

2)(西北大学光子学与光子技术研究所, 西安 710069)

3)(西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

(2017年5月5日收到; 2017年6月18日收到修改稿)

利用密度泛函和含时密度泛函理论研究了氧(O)和硫(S)原子掺杂的石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的几何、电子结构和紫外-可见光吸收性质. 结果表明: 掺杂后(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点杂质原子周围的C—N键长发生了一定的改变, 最高电子占据分子轨道-最低电子未占据分子轨道(HOMO-LUMO)能隙显著减小. 形成的计算表明O原子取代掺杂的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点体系更稳定, 且O原子更易取代N3位点, 而S原子更易取代N8位点. 模拟的紫外-可见电子吸收光谱表明, O和S原子的掺杂改善了(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的光吸收, 使其吸收范围覆盖了整个可见光区域, 甚至扩展到了红外区. 而且适当的杂质浓度使(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收在强度和范围上都得到明显改善. 通过O和S掺杂的比较, 发现二者在可见光区对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的光吸收有相似的影响, 然而在长波长区域二者的影响有明显差异. 总体而言, O掺杂要优于S掺杂对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响.

**关键词:** (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点, 能隙, 掺杂, 光吸收

**PACS:** 71.15.Mb, 73.21.La, 78.40.Me

**DOI:** 10.7498/aps.66.187102

## 1 引言

能源和环境已成为当今社会面临的两大难题, 太阳能作为一种清洁可持续的新能源受到世界各国的广泛关注. 然而由于存在转换效率低等问题, 目前太阳能还不能普及应用. 为了能够有效利用太阳能, 世界各国都在积极寻找解决的办法. 1972年, Fujishima和Honda<sup>[1]</sup>首次在实验中发现n型半导体TiO<sub>2</sub>具有光催化分解水的作用, 从而开辟了半导体光催化这一新的研究领域. 光催化被认为是一种有望实现将低密度太阳能转换成高密度化学能的技术. 传统的半导体光催化剂(如TiO<sub>2</sub><sup>[2,3]</sup>)由于

较大的带隙导致光吸收效率较低, 因而, 寻找一种能在可见光下具有较强活性的新型光催化剂势在必行.

近年来, 由于具有较高的光催化活性, 石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)作为一种不含金属的新型有机聚合物半导体吸引了人们的广泛关注, 在光催化、生物成像、CO<sub>2</sub>还原及能源转换等领域得到了广泛的探究<sup>[4]</sup>. 研究表明, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>块体材料的载流子复合率较高, 电导率较低<sup>[5,6]</sup>, 以及比表面积和光吸收性质(只能吸收460 nm附近的可见光)较低等, 限制了其自身的性能和实际应用. 为了改善g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料的光吸收及催化性能, 人们已采用掺杂、裁剪等

\* 国家自然科学基金(批准号: 21673174)、陕西省自然科学基金(批准号: 2014JM2-1008)和2015国家重点实验室瞬态光学与光子技术自然开放基金(批准号: SKLST200915)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 1121074564@qq.com

‡ 通信作者. E-mail: guoping@nwu.edu.cn

方式来调节  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料的电子结构及光学、电学等物理性质<sup>[7,8]</sup>. 研究表明, 在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料中掺杂非金属<sup>[9-13]</sup>和金属原子<sup>[14]</sup>能有效地改变其电子结构, 扩大光响应范围, 使材料表现出更好的光吸收性能. Huang等<sup>[9]</sup>在实验上制备出了O掺杂的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 通过密度泛函理论(DFT)计算发现, O掺杂最易取代其中二配位的N位点, 促进了电荷-空穴对的分离, 使  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的光吸收产生一定的增强. Dong等<sup>[10]</sup>用C原子来取代桥位N原子, 发现材料的带隙显著减小, 对可见光的吸收明显增强. 另外, 在单层的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  材料中掺杂P<sup>[9]</sup>, S<sup>[10]</sup>, B<sup>[11]</sup>, I<sup>[12]</sup>, F<sup>[13]</sup>也有相似的变化, 但依然未能达到高效转化太阳能的目标.

受石墨烯量子点研究的启发<sup>[14-17]</sup>, 人们发现石墨相氮化碳量子点具有独特的电子结构和光学特性. 它不仅具有良好的稳定性、水溶性、无毒和生物匹配性, 而且具有较强的荧光特性以及上转换等特点<sup>[18]</sup>. Chan等<sup>[19]</sup>利用  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点的上转换行为, 进行光动力癌症的治疗. Song等<sup>[18]</sup>利用  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点的荧光性质, 将其制成隐形防伪墨水, 有望用于信息安全领域. 另外, Fageria等<sup>[20]</sup>利用  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点光催化性能成功合成了Au, Pb以及AuPb合金等.

然而据我们所知, 目前大多数的掺杂研究仍主要集中在  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  块体和单层材料, 关于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点的掺杂理论和实验都没有相关的报道, 尤其关于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点具体几何和电子结构以及相应尺寸更是缺乏相关报道. 之前, 我们已对小尺寸  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_n$  量子点的几何、电子结构及吸收光谱进行了系统研究(见补充材料(online)). 结果显示, 随着  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_n$  量子点尺寸的增加, 相应的吸收峰逐渐红移, 最强吸收带从214 nm ( $n = 1$ ) 红移至479 nm ( $n = 15$ ), 而吸收带边则从145 nm ( $n = 1$ ) 扩展到574 nm ( $n = 15$ ), 这一结果和块体材料的光吸收非常接近<sup>[21]</sup>. 其中  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  量子点(图1(a))的最强吸收带中心位于344 nm, 与实验所测吸收光谱非常符合<sup>[22]</sup>. 尽管  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_n$  量子点光吸收范围逐渐扩大, 但其吸收强度却有明显的减弱. 因此, 为了增强量子点的光吸收性质, 进一步提高对太阳光的吸收, 这里我们选择  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  量子点进行O和S原子的掺杂研究. 研究发现, 掺杂后  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  量子点的几何和电子结构都发生了一定改变, 光吸

收得到了较明显的加强. 这些研究对改善  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  量子点的光吸收、调控其电子和光学等性质及应用提供了一定的理论参考意义.

## 2 计算方法

本文利用ADF (2013.01)<sup>[23]</sup>软件进行所有的DFT计算, 几何结构优化计算考虑的电子交换关联泛函是基于广义梯度近似的PW91函数<sup>[24,25]</sup>, 基函数采用了全电子轨道计算的TZP基组, 能量的收敛标准是 $10^{-4}$  eV. 为了保证所研究的量子点结构确实为势能面上局域最小, 我们分别对每种结构进行了振动频率计算. 最后, 利用含时密度泛函理论(TDDFT)<sup>[26,27]</sup>对每个稳定结构的量子点进行了150个激发态和电子吸收光谱计算, 计算时选用的势函数是SAOP模型势<sup>[28]</sup>. 所获得的吸收光谱经过高斯展宽, 相应的展宽系数是100, 这些模拟的紫外-可见(UV-vis)吸收光谱如图2中所示.

## 3 结果与讨论

DFT计算研究表明, O和S原子更容易取代块体  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  二配位N原子位置<sup>[9,29]</sup>. 这里我们根据对称性选取了  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  结构中三种不同类型的二配位N原子. 为了便于描述, 我们对  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  结构中部分C, N原子进行1—11标记, 如图1(a)所示. 图1(a)中三种不同类型的二配位N分别为2, 3和8位点, 标记为N2, N3和N8. 然后对N(2, 3和8位点)进行O和S取代, 并对这些掺杂结构进行了计算研究, 结果如下.

### 3.1 O和S掺杂 $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$ 量子点的几何和电子结构

为了得到掺杂后量子点的稳定结构, 我们分别对不同掺杂位点的  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$  量子点进行了几何优化, 优化后的几何结构如图1(b)—(d)所示. 从图中可以看出, 掺O后几何结构并未发生显著的变化, 只在O原子附近发生了较小的畸变. 为了进一步说明掺杂后结构的变化, 我们对C—N键长进行了测定, 结果列于表1中.

从表1可以看出: 相较于未掺杂的  $(g\text{-C}_3\text{N}_4)_6$ , N2位点被O取代后, C2—N3, C2—N4和C3—N5(单下划线标记)键长均发生了轻微地缩短,

C3—N3, C4—N4及C4—N5 (双下划线标记) 键长明显地变长; N3位点被取代后, C2—N2, C2—N4, C3—N5和C3—N6 (单下划线标记) 键长略微减小, C1—N2和C4—N4 (双下划线标记) 键长变长; N8位点被取代后, C5—N6, C5—N7, C6—N9和C7—N10 (单下划线标记) 键长减小, 而C6—N10 (双下划线标记) 键长却变长了.

和O掺杂不同的是, 掺S后结构发生了比较明显的形变, 相应的变化如表1中所列, 表中单下划线标记的键长轻微减小, 而双下划线标记的键

长明显地增加. 这可能是由于杂质原子的半径和电负性不同, 导致掺杂结构产生的形变也有区别. 总之, 不同位点N原子被杂质原子(O或S原子)取代后, 只有杂质原子附近的C—N键长发生了相应的变化. 从表2中每种结构的最小频率可以看出, 图1(b)—(d)中所有掺杂结构均无负频, 表明这些结构都处于稳定状态. 从能量角度可以看出, 在掺杂结构中, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-O和(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-S优化后的能量相对较小, 表明这两种结构相对稳定.

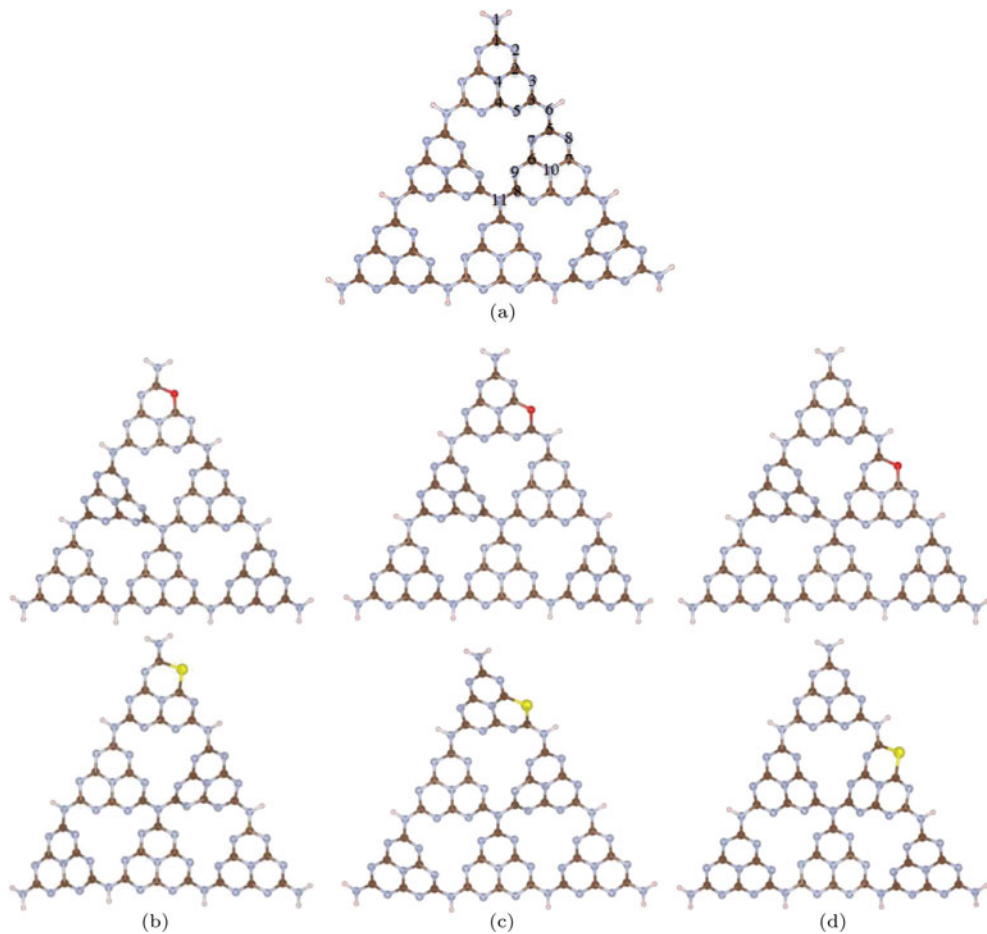


图1 (网刊彩色)(a)优化后的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的几何结构, 图中1—11分别表示N和C原子的相应位置; (b), (c), (d)分别用O和S原子取代(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>结构中N(2, 3, 8位点)原子后的几何结构优化图; 图中淡蓝色、灰褐色、红色、黄色和粉红色球分别代表N, C, O, S和H原子

Fig. 1. (color online) (a) The optimized geometry of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots, 1–11 represented the relevant positions of N and C atoms respectively; (b), (c), (d) the geometry optimization of doped (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots with N (site 2, 3, 8) atoms substituted by O and S atom, respectively. Here the light blue, gray brown, red, yellow and pink spheres represent nitrogen, carbon, substitutional oxygen and sulfur as well as hydrogen atoms, respectively.

为了进一步探究O和S分别更易取代哪个N位点, 我们采用如下公式<sup>[30]</sup>分别计算了三种不同取代结构的掺杂形成能:  $E_f = E_1 - E_0 - m\mu_m + n_N\mu_N$  (式中,  $E_f$ ,  $E_1$ ,  $E_0$ ,  $\mu_m$ ,  $\mu_N$ , 分别指的是杂质

形成能、掺杂后的总能、未掺杂的总能、杂质原子(O或者S)的化学势及取代原子(N)的化学势,  $m$ 为掺杂原子数目,  $n_N$ 为取代N的原子数目). 这里N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>和S<sub>8</sub>分子用于确定各自的化学势:  $\mu_N = \mu_{N_2}/2$ ,

$\mu_O = \mu_{O_2}/2$ ,  $\mu_S = \mu_{S_8}/8$  [30], 计算结果如表 2 所列. O 原子取代掺杂的形成能为负值, 而 S 原子取代掺杂的形成能为正值, 表明 O 原子取代掺杂的 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 量子点更稳定. O 原子取代 N3 位点后 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-O 的形成能最小, 而 S 原子取代 N8 位点后 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-S 的形成能最小, 表明 O 原子更易取代 N3 位点, 而 S 更易取代 N8 位点.

最高电子占据分子轨道 (HOMO) 和最低电子未占据分子轨道 (LUMO) 能隙能够反映一个化学体系的电子结构的性质. 研究表明 HOMO-LUMO

能隙大小对量子点光吸收性质有较大影响, 能隙的减小有利于光诱导电子-空穴对的分离, 导致光催化活性得到明显的提升 [31]. 表 2 列出了不同掺杂位点结构的 HOMO-LUMO 能隙, 从能隙值上可以看出, 掺杂后结构的能隙均发生了显著减小, 表明掺杂对 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 的电子性质有较大的改变. 相同位点 O 和 S 掺杂后能隙显示, O 掺杂后能隙较 S 掺杂后能隙要小. 此外, 掺杂位点不同, 能隙也具有明显差异.

表 1 不同取代位点掺杂前后相邻 C 和 N 原子间的键长, 表中 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-X, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-X, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-X 分别表示取代 N(2, 3, 8 位点) 的结构, 其中 X 分别为 O 和 S 单下划线标记的键长变小, 双下划线标记的键长变大

Table 1. The bond lengths between adjacent C and N atoms are varied before and after doping. (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-X, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-X, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-X (X are O and S respectively) are the structures of the substitution of N (2, 3, 8 sites) respectively. The single underline marks the shortening of the bond length, and the double underline marks the increasing of bond length.

结构	键长/Å					
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	C1—N1(1.345)	C1—N2(1.371)	C2—N2(1.339)	C2—N3(1.356)	C2—N4(1.433)	C3—N3(1.359)
	C3—N5(1.350)	C3—N6(1.389)	C4—N4(1.426)	C4—N5(1.336)	C5—N6(1.391)	C5—N7(1.350)
	C5—N8(1.364)	C6—N7(1.341)	C6—N9(1.346)	C6—N10(1.43)	C7—N8(1.355)	C7—N10(1.43)
	C8—N9(1.356)	C8—N11(1.396)				
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-O	C1—N1(1.343)	C1—O1(1.464)	C2—O1(1.402)	<u>C2—N3</u> (1.305)	<u>C2—N4</u> (1.374)	<u>C3—N3</u> (1.416)
	<u>C3—N5</u> (1.324)	C3—N6(1.38)	<u>C4—N4</u> (1.482)	<u>C4—N5</u> (1.352)	C5—N6(1.34)	C5—N7(1.345)
	C5—N8(1.362)	C6—N7(1.341)	C6—N9(1.341)	C6—N10(1.432)	C7—N8(1.356)	C7—N10(1.43)
	C8—N9(1.357)	C8—N11(1.397)				
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-O	C1—N1(1.343)	<u>C1—N2</u> (1.401)	C2—N2(1.301)	C2—O1(1.392)	<u>C2—N4</u> (1.38)	C3—O1(1.507)
	<u>C3—N5</u> (1.293)	<u>C3—N6</u> (1.369)	<u>C4—N4</u> (1.472)	C4—N5(1.342)	C5—N6(1.395)	C5—N7(1.347)
	C5—N8(1.363)	C6—N7(1.339)	C6—N9(1.342)	C6—N10(1.432)	C7—N8(1.353)	C7—N10(1.433)
	C8—N9(1.355)	C8—N11(1.402)				
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-O	C1—N1(1.345)	C1—N2(1.369)	C2—N2(1.339)	C2—N3(1.354)	C2—N4(1.439)	C3—N3(1.359)
	C3—N5(1.348)	C3—N6(1.397)	C4—N4(1.427)	C4—N5(1.336)	<u>C5—N6</u> (1.368)	<u>C5—N7</u> (1.292)
	C5—O1(1.510)	C6—N7(1.341)	<u>C6—N9</u> (1.326)	<u>C6—N10</u> (1.471)	C7—O1(1.397)	<u>C7—N10</u> (1.381)
	C8—N9(1.352)	C8—N11(1.395)				
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-S	C1—N1(1.352)	C1—S(1.925)	C2—S(1.848)	C2—N3(1.334)	<u>C2—N4</u> (1.390)	<u>C3—N3</u> (1.372)
	<u>C3—N5</u> (1.343)	C3—N6(1.385)	<u>C4—N4</u> (1.478)	C4—N5(1.343)	C5—N6(1.388)	C5—N7(1.357)
	C5—N8(1.366)	C6—N7(1.340)	<u>C6—N9</u> (1.357)	C6—N10(1.425)	C7—N8(1.348)	C7—N10(1.43)
	<u>C8—N9</u> (1.343)	<u>C8—N11</u> (1.443)				
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-S	C1—N1(1.344)	<u>C1—N2</u> (1.395)	C2—N2(1.316)	C2—S1(1.853)	<u>C2—N4</u> (1.378)	C3—S(1.912)
	<u>C3—N5</u> (1.294)	C3—N6(1.39)	<u>C4—N4</u> (1.48)	C4—N5(1.336)	<u>C5—N6</u> (1.383)	<u>C5—N7</u> (1.36)
	C5—N8(1.366)	C6—N7(1.338)	<u>C6—N9</u> (1.357)	C6—N10(1.427)	C7—N8(1.347)	
	C7—N10(1.431)	<u>C8—N9</u> (1.342)	<u>C8—N11</u> (1.445)			
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-S	C1—N1(1.346)	C1—N2(1.368)	C2—N2(1.341)	C2—N3(1.35)	C2—N4(1.435)	C3—N3(1.361)
	C3—N5(1.351)	C3—N6(1.391)	C4—N4(1.435)	<u>C4—N5</u> (1.341)	<u>C5—N6</u> (1.383)	<u>C5—N7</u> (1.288)
	C5—S1(1.926)	<u>C6—N7</u> (1.332)	<u>C6—N9</u> (1.338)	<u>C6—N10</u> (1.474)	C7—S1(1.856)	<u>C7—N10</u> (1.379)
	<u>C8—N9</u> (1.329)	<u>C8—N11</u> (1.424)				

表2 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 量子点及不同位点掺杂结构的总能量、HOMO-LUMO 能隙、最小频率及杂质形成能  
Table 2. Total energy, HOMO-LUMO energy gap, minimum frequency and impurity formation energy of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> and structures of different doping sites.

结构	能量/eV	HOMO-LUMO 能隙/eV	频率/cm <sup>-1</sup>	形成能/eV
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	-793.481	1.863	33.209	
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-O	-790.149	0.256	17.174	-0.682
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-O	-790.330	0.574	26.571	-0.863
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-O	-790.283	0.371	24.827	-0.816
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-S	-787.122	0.326	23.748	1.714
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-S	-787.433	0.684	24.892	1.403
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-S	-787.621	0.617	25.196	1.215
N <sub>2</sub>	-16.629			
O <sub>2</sub>	-8.602			
S <sub>8</sub>	-29.362			

### 3.2 掺杂量子点的光吸收性质

为了定性地了解掺杂对量子点光吸收性质的影响, 我们对掺杂 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 量子点进行了 TDDFT 计算, 图 2 为理论模拟掺杂 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 量子点的紫外-可见吸收光谱. 从图 2 (b) 中可以看出, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-O 在 300—1500 nm 之间有五个不同吸收强度的吸收峰, 各吸收峰相应信息如表 3 所列. 由表 3 可知, 中心位于 401 nm 处的最强吸收峰主要来自 HOMO-11 → LUMO (95%) 的电子跃迁, 685 nm 处的吸收峰主要来自 HOMO → LUMO+12 (44%), HOMO → LUMO+10 (28%) 和 HOMO → LUMO+13 (11%) 的电子跃迁. 第三和第四个吸收峰分别位于 893 和 1157 nm 处, 分别主要由 HOMO → LUMO+6 (89%) 和 HOMO → LUMO+4 (80%) 的电子跃迁提供. 第五个峰位于 1433 nm 处, 主要来自于 HOMO → LUMO+3 (78%) 和 HOMO → LUMO+4(12%) 的电子跃迁.

最稳定的 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-O 有一个较强和两个较弱的吸收峰, 吸收强度为 0.214 的最强峰位于 397 nm, 主要由 HOMO-4 → LUMO + 4 (59%) 和 HOMO-3 → LUMO + 5(30%) 的电子跃迁组成. 另外两个弱峰分别位于 641 和 1282 nm 处, 其中 641 nm 峰主要由 HOMO→LUMO+10(44%), HOMO → LUMO + 11(24%) 和 HOMO → LUMO

+8(19%) 的电子跃迁组成, 而 1282 nm 处的弱峰是由 HOMO → LUMO + 2(94%) 的电子跃迁提供. (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-O 有一个吸收强度为 0.17 的强峰和三个都为 0.08 的弱峰. 404 nm 处的强峰来自于 HOMO-7 → LUMO + 2(90%) 的电子跃迁, 662 nm 处的峰是由 HOMO→LUMO+12(59%) 和 HOMO→LUMO+10(15%) 的电子跃迁所组成, 997 nm 处的峰是由 HOMO → LUMO + 5 (74%) 和 HOMO → LUMO + 4(12%) 的电子跃迁所提供, 而 1250 nm 处的峰则来自于 HOMO → LUMO + 12(54%) 和 HOMO → LUMO + 2(31%) 的电子跃迁.

根据以上分析可知, 三种位点 O 掺杂结构在波长为 390—780 nm 的可见光范围内都产生了两个较强的吸收峰, 其中 N3 位点掺杂的 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-O 表现出最强的光吸收, 其次为 N2 位点掺杂的 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-O. 第一个强峰位置与未掺杂的 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 在 400 nm 左右处的吸收峰位置较接近, 表明该峰是由 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 结构本身所引起的, 而波长在 700 nm 左右时, 只有三种 O 掺杂结构有吸收峰出现, 表明该峰主要是由 O 原子的掺杂所引起. 三种掺杂结构中较弱吸收峰的电子跃迁都与 HOMO 有关. 在吸收波长更长的波段, 由于 O 取代位点的不同, 导致三种 O 掺杂结构光吸收出现了一定的差异, 主要表现为: 在波长为 800 nm 之

后, 三种位点O掺杂结构的吸收峰位置不同, 波长在800—1200 nm范围时,  $(g-C_3N_4)_6-N3-O$ 只有微弱的光吸收, 而 $(g-C_3N_4)_6-N2-O$ 和 $(g-C_3N_4)_6-$

$N8-O$ 却出现相对较强的吸收峰, 表明波长大于800 nm的光吸收主要由不同位点的O原子取代所造成.

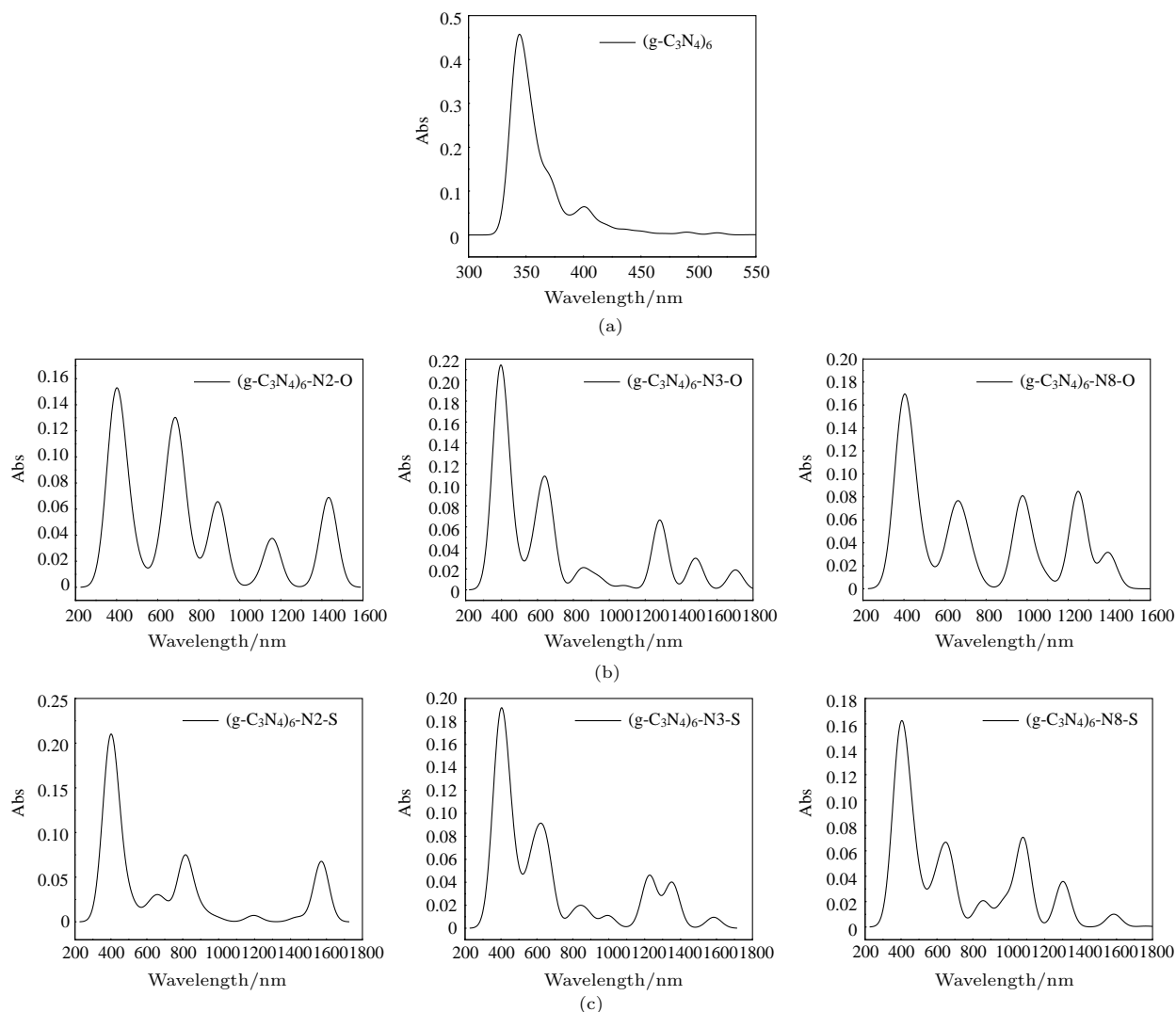


图2 (a) TDDFT模拟  $(g-C_3N_4)_6$  的紫外-可见吸收光谱; (b) 不同位点氧掺杂结构的紫外-可见吸收光谱; (c) 不同位点硫掺杂结构的紫外-可见电子吸收光谱

Fig. 2. (a) UV-visible absorption spectra of  $(g-C_3N_4)_6$  by TDDFT simulation; (b) UV-visible absorption spectra of oxygen doped structures at different sites; (c) UV-visible absorption spectra of sulfur doped structures at different sites.

图2(c)中显示了S取代三种N位点 $(g-C_3N_4)_6$ 量子点的紫外-可见电子吸收光谱. 由图2(c)可知, 掺S后的 $(g-C_3N_4)_6$ 量子点在波长为200—1800 nm范围都有不同程度的光吸收, 相比未掺杂 $(g-C_3N_4)_6$ 量子点, 光吸收范围得到了明显的扩展. 和O掺杂情况相似的是, 图中每种位点掺杂结构最强吸收峰的位置大致相同, 但强度有较明显的差异. 表4列出了每种结构吸收峰的中心位置、吸收强度以及相关的电子跃迁. 从表4可以看出,  $(g-C_3N_4)_6-N2-S$ 有三个明显的吸

收峰, 分别为一个较强峰和两个较弱的峰. 其中较强的吸收峰位于401 nm处, 吸收强度为0.21, 该峰主要是由 $HOMO - 11 \rightarrow LUMO(58\%)$ 和 $HOMO - 10 \rightarrow LUMO + 1(24\%)$ 的电子跃迁所提供, 两个吸收强度接近的较弱峰中心分别位于815和1574 nm, 其中815 nm吸收峰的电子跃迁来自于 $HOMO \rightarrow LUMO + 8(96\%)$ , 而1574 nm吸收峰的电子跃迁来自于 $HOMO \rightarrow LUMO + 2(88\%)$ . 在 $(g-C_3N_4)_6-N3-S$ 中, 主要产生一个吸收强度为0.19的较强峰和三个吸收强度分别为0.09, 0.05和

0.04的较弱峰. 从表4可知, 吸收中心位于404 nm的较强峰, 主要由HOMO - 10 → LUMO(48%), HOMO - 7 → LUMO + 2(26%)和HOMO - 5 → LUMO + 4(13%)电子跃迁组成, 622 nm处的较弱峰是由HOMO → LUMO+11(98%)的电子跃迁提供, 1229 nm处的峰来自于HOMO → LUMO + 2(92%)的电子跃迁, 而1351 nm处的吸收峰主要是由HOMO → LUMO + 1(78%)和HOMO → LUMO(15%)的电子跃迁提供. 与(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-

S相似的是(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-S结构也产生了四个主要的吸收峰, 即一个较强的峰和三个较弱的峰. 其中吸收强度为0.163的强峰吸收中心位于405 nm处, 该处电子跃迁是由HOMO - 11 → LUMO(82%)提供的, 而648和1079 nm的吸收强度都为0.07, 分别由HOMO → LUMO + 10(95%)和HOMO → LUMO + 3(87%)的电子跃迁所提供, 而吸收强度为0.04的1301 nm弱峰主要来自于HOMO → LUMO + 2(94%)的电子跃迁.

表3 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>和O掺杂结构的激发波长(激发能)、吸收强度及跃迁成分

Table 3. Excitation wavelengths (energies), absorption intensity and electronic configuration for (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> and oxygen doped structures.

分子	态	成分/%	激发波长/nm (eV)	吸收强度/ <i>f</i>
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	130 <sup>1</sup> A	51 (H - 20 → L + 2)	344 nm (3.61)	0.46
		14 (H - 29 → L)		
		6 (H - 27 → L + 1)		
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-O	45 <sup>1</sup> A	64 (H - 11 → L)	401 nm (3.1)	0.06
		25 (H → L+7)		
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-O	102 <sup>1</sup> A	95 (H - 11 → L)	401 nm (3.1)	0.15
	13 <sup>1</sup> A	44 (H → L+12)	685 nm (1.81)	0.13
		28 (H → L+10)		
		11 (H → L+13)		
	8 <sup>1</sup> A	89 (H → L+6)	893 nm (1.39)	0.07
5 <sup>1</sup> A	80 (H → L+4)	1157 nm (1.07)	0.04	
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-O	103 <sup>1</sup> A	78 (H → L+3)	1433 nm (0.87)	0.07
		12 (H → L+4)		
	12 <sup>1</sup> A	59 (H - 4 → L + 4)	397 nm (3.13)	0.21
		30 (H - 3 → L + 5)		
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-O	94 <sup>1</sup> A	44 (H → L + 10)	641 nm (1.94)	0.11
		24 (H → L + 11)		
		19 (H → L + 8)		
	3 <sup>1</sup> A	94 (H → L+2)	1282 nm (0.97)	0.07
	13 <sup>1</sup> A	90 (H - 7 → L + 2)	404 nm (3.07)	0.17
59 (H → L+12)				
15 (H → L+10)				
74 (H → L+5)				
6 <sup>1</sup> A	12 (H → L+4)	997 nm (1.24)	0.08	
	54 (H → L+12)			
4 <sup>1</sup> A	31 (H → L+2)	1250 nm (0.99)	0.08	

同样, 三种结构较弱峰的电子跃迁也都与HOMO有着密切的联系. 在波长为200—800 nm紫外可见范围也有两个较明显的吸收峰出现, 其中400 nm附近的吸收峰主要来自(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>本身, 而700 nm左右的峰主要是由S掺杂所导致的, 且在波长为800—1400 nm范围, 结构(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N3-S和(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N8-S都有较明显的几个吸收峰出现, 而(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-S却无明显的吸收峰出现, 这种差异

表明800 nm之外的光吸收主要是由S原子取代不同N位点所造成的. 以上O和S掺杂的这些相似性可能源于两种元素同属于同一主族, 二者的电子结构和化学性质相似. O和S掺杂情况的比较发现, 二者在可见光区对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的光吸收有相似的影响, 然而在长波长区域二者的影响有明显差异. 主要表现为: 二者吸收峰的位置较接近, 但总体上O的光吸收强度要强于S的吸收强度, 且O掺



表 4 S 掺杂结构的激发波长(激发能)、吸收强度及电子跃迁成分

Table 4. Excitation wavelengths (energies), absorption intensity and electronic configuration for sulfur doped structures.

分子	态	成分/%	激发波长/nm (eV)	吸收强度/ <i>f</i>
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N2-S	110 <sup>1</sup> A	58 (H+11 → L) 24 (H - 10 → L + 1)	401 nm (3.1)	0.21
	9 <sup>1</sup> A	96 (H → L + 8)	815 nm (1.52)	0.08
	3 <sup>1</sup> A	88 (H → L + 2)	1574 nm (0.79)	0.07
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N3-S	103 <sup>1</sup> A	48 (H - 10 → L) 26 (H - 7 → L + 2) 13 (H - 5 → L + 4)	404 nm (3.07)	0.19
	12 <sup>1</sup> A	98 (H → L + 11)	622 nm (1.88)	0.09
	3 <sup>1</sup> A	92 (H → L + 2)	1229 nm (1.01)	0.05
	2 <sup>1</sup> A	78 (H → L + 1) 15 (H → L)	1351 nm (0.92)	0.04
		101 <sup>1</sup> A	82 (H - 11 → L)	405 nm (3.06)
(g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> -N8-S	11 <sup>1</sup> A	95 (H → L + 10)	648 nm (1.92)	0.07
	4 <sup>1</sup> A	87 (H → L + 3)	1079 nm (1.15)	0.07
	3 <sup>1</sup> A	94 (H → L + 2)	1301 nm (0.95)	0.04

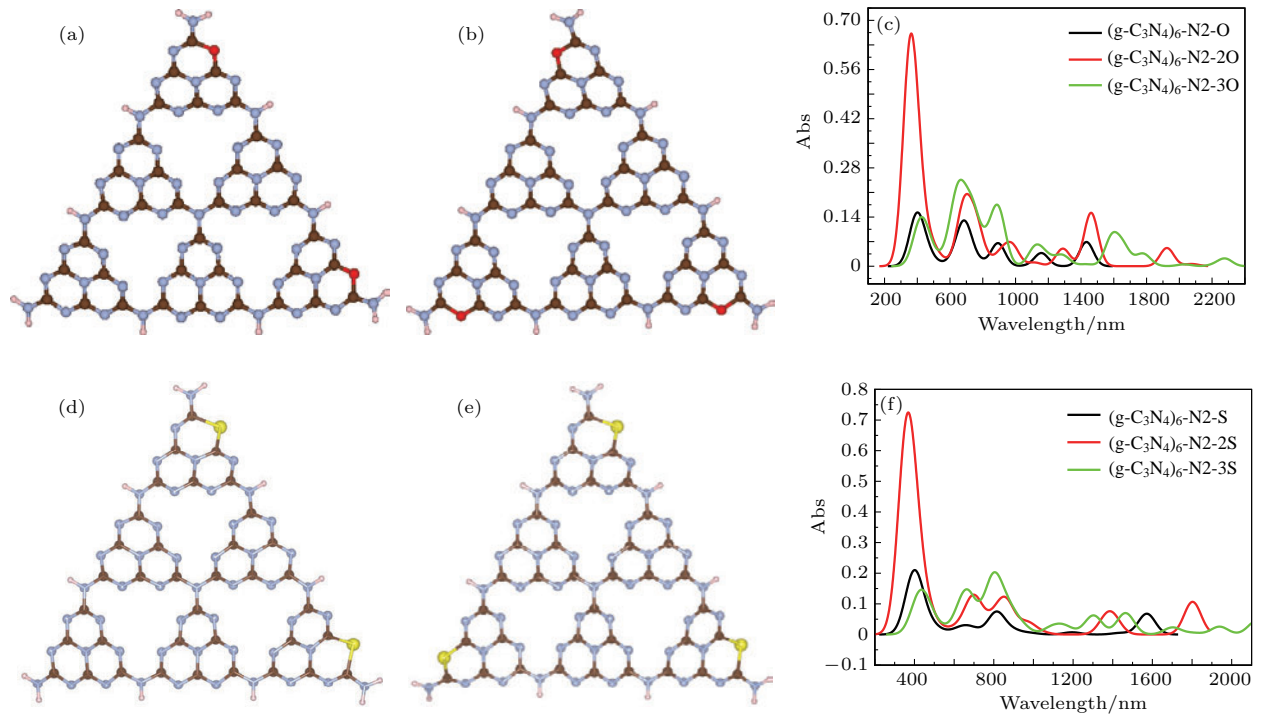


图 3 (网刊彩色) (a) (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2O 的结构优化图; (b) (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3O 的结构优化图; (c) TDDFT 模拟 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-O, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2O 和 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3O 的紫外-可见吸收光谱; (d) (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2S 的结构优化图; (e) (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3S 的结构优化图; (f) TDDFT 模拟 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-S, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2S 和 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3S 的紫外-可见吸收光谱; 图中 C、N、取代的 O 和 S、H 原子分别用灰褐色、浅蓝色、红色、黄色和粉红色球表示

Fig. 3. (color online) (a) Optimized structure of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2O; (b) optimized structure of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3O; (c) UV-visible absorption spectra of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-O, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2O and (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3O by TDDFT simulation; (d) optimized structure of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2S; (e) optimized structure of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3S; (f) UV-visible absorption spectra of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-S, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-2S and (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N2-3S by TDDFT simulation. C, N, substitutinal O and S, H are indicated by gray brown, light blue, red, yellow and pink spheres, respectively.

杂产生的吸收峰较均匀,在某些可见光波段O掺杂之有较好的光吸收,而S的光吸收却较弱,总体而言,O掺杂要优于S掺杂对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响.

为了进一步定性探究浓度对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响,我们对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>中的N<sub>2</sub>位点分别进行不同数目的O原子和S原子取代,并进行了TDDFT计算,结果如图3所示.从图3(c)和图3(f)可以看出,O原子和S原子浓度对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响较相似.不同掺杂浓度的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收峰的位置大致相同,但吸收强度却有明显的差别,主要表现为2个杂质原子掺杂的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>-2O和(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>-2S的光吸收最强.相较于单个杂质原子的掺杂,杂质浓度的增加,增强了光吸收且峰的位置发生了明显的红移.从O原子掺杂体系HOMO-LUMO能隙(2O(0.02 eV)和3O(0.19 eV))可以看出,产生红移的原因可能是由于HOMO-LUMO能隙减小所造成的,这一结果和实验上对块体进行O掺杂的结果一致<sup>[32]</sup>.总之,适当浓度的掺杂会使(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的光吸收范围和强度都得到显著改善,表明理论上通过对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点进行掺杂来调节光吸收是可行的.

## 4 结 论

本文利用DFT和TDDFT研究了O和S原子掺杂的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的电子结构和吸收光谱.研究表明,掺杂后的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点,其杂质原子周围的C—N键长发生了一定的变化,HOMO-LUMO能隙显著减小.形成能的计算表明O原子取代掺杂的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点体系更稳定,且O原子更易取代N<sub>3</sub>位点,而S原子则更易取代N<sub>8</sub>位点.通过紫外-可见吸收光谱模拟发现,掺杂后(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>的电子吸收光谱发生了较大改变,除了在波长为400 nm左右出现较强的吸收峰外,在整个可见光甚至红外光范围内都有较强的吸收.掺杂原子对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响表现为:在可见光范围内增加了光吸收的强度,在可见光范围之外拓宽了光吸收的范围.掺杂浓度的增加使光吸收范围和强度都得到明显改善,并且导致光吸收发生了明显的红移.此外,掺杂位点的不同对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点的光吸收性质的影响表现为:在

可见光范围主要是对吸收强度的影响,而800 nm之后除了对吸收强度的影响外,对某些结构的光吸收也有一定的影响.O和S掺杂情况的比较表明O掺杂要优于S掺杂对(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点光吸收的影响.

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Ong W J, Tan L L, Chai S P, Yong S T, Mohamed A R 2014 *Chem. Sus. Chem.* **7** 690
- [3] Tan L L, Ong W J, Chai S P, Mohamed A R 2014 *Chem. Commun.* **50** 6923
- [4] Chen Y, Wang B, Lin S, Zhang Y, Wang X 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 29981
- [5] Ye C, Li J X, Li Z J, Li X B, Fan X B, Zhang L P, Chen B, Tung C H, Wu L Z 2015 *ACS Catal.* **5** 6973
- [6] Zhang S L, Wang J X, Huang Y, Zeng M, Xu J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 10119
- [7] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
- [8] Zhao W, Ma W H, Chen C C, Zhao J C, Shuai Z G 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4782
- [9] Huang Z F, Song J, Pan L, Wang Z, Zhang X, Zou J J, Mi W, Zhang X, Wang L 2015 *Nano Energy* **12** 646
- [10] Dong G, Zhao K, Zhang L 2012 *Chem. Commun.* **48** 6178
- [11] Ma T Y, Ran J, Dai S, Jaroniec M, Qiao S Z 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 4646
- [12] Xu C, Han Q, Zhao Y, Wang L, Li Y, Qu L J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 1841
- [13] Lu C, Chen R, Wu X, Fan M, Liu Y, Le Z, Jiang S, Song S 2016 *Appl. Surf. Sci.* **360** 1016
- [14] Li Y, Hu Y, Zhao Y, Shi G Q, Deng L, Hou Y B, Qu L T 2011 *Adv. Mater.* **23** 776
- [15] Zheng Y, Liu J, Liang J, Jaroniec M, Qiao S Z 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 6717
- [16] Zhang Z P, Zhang J, Chen N, Qu L T 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8869
- [17] Cao L, Sahu S, Anikumar P, Bunker C E, Xu J, Fernando K A S, Wang P, Gulians E A, Tackett K N, Sun Y P 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 4754
- [18] Song Z P, Lin T R, Lin L H, Lin S, Fu F F, Wang X C, Guo L Q 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 2773
- [19] Chan M H, Chen C W, Lee I J, Chan Y C, Tu D T, Hsiao M, Chen C H, Chen X Y, Liu R S 2016 *Inorg. Chem.* **55** 10267
- [20] Fageria P, Uppala S, Nazir R, Gangopadhyay S, Chang C H, Basu M, Pande S 2016 *Langmuir* **32** 10054
- [21] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M 2009 *Nat. Mater.* **8** 76
- [22] Zhou J, Yang Y, Zhang C Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 8605

- [23] te Velde G, Bickelhaupt F M, Baerends E J, Fonseca G C, vanGisbergen S J A, Snijders J G, Ziegler T 2001 *J. Comput. Chem.* **22** 931
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [26] Casida M E 2009 *J. Mol. Struct: Theochem.* **914** 3
- [27] Casida M E, Huix-Rotillant M 2012 *Rev. Phys. Chem.* **63** 287
- [28] Schipper P R T, Gritsenko O V, van Gisbergen S J A, Baerends E J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1344
- [29] Liu G, Niu P, Qing L G, Cheng H M 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11642
- [30] Ma X G, Lu B, Li D, Shi R, Pan C S, Zhu Y F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4680
- [31] Zhang J, Zhang G, Chen X, Lin S, Mohlmann L, Dolega G, Lipner G, Antonietti M, Blechert S, Wang X 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 3183
- [32] Huang Z F, Pan L, Zou J J, Zhang X, Wang L 2014 *Nano Scale* **6** 14044

# First principle study of electronic structures and optical absorption properties of O and S doped graphite phase carbon nitride $(g-C_3N_4)_6$ quantum dots\*

Zhai Shun-Cheng<sup>1)†</sup> Guo Ping<sup>1)‡</sup> Zheng Ji-Ming<sup>2)</sup> Zhao Pu-Ju<sup>1)</sup>  
Suo Bing-Bing<sup>3)</sup> Wan Yun<sup>1)</sup>

1) (School of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

2) (Institute of Photonics and Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

3) (Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

( Received 5 May 2017; revised manuscript received 18 June 2017 )

## Abstract

Graphite phase carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) quantum dots have received much attention due to its good stability, water solubility, biological compatibility, non-toxicity as well as strong fluorescence characteristics. In order to enhance the light absorption and improve photocatalytic activities of the  $g-C_3N_4$  quantum dots, theoretical studies are carried out on the O and S atoms doped  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots. First-principles calculations based on the density functional theory and time dependent density functional theory are performed to investigate the geometries, electronic structures and ultraviolet visible absorption spectra of O and S atoms doped  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots. The results show that the highest electron occupied molecular orbital-the lowest electron unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) energy gap of doped  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots is significantly reduced though the C—N bond lengths closely related to the impurities only change slightly. The calculated formation energies indicate that the O-doped  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots are more stable, and the O atom tends to substitute for N atom at the N3-site, while the S atoms prefer to substitute for N atom at the N8-site. The simulated spectra indicate that the doping of O and S in  $(g-C_3N_4)_6$  could improve the light absorption. Not only the absorption peaks are extended from the UV to the infrared region (e.g. 200–1600 nm), but also the corresponding absorption intensities are enhanced significantly by doping the O or S atoms with the appropriate concentration. The increase of proper impurity concentration will lead to a pronounced red shift in light absorption. The effect of doping site on the optical absorption property of  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots shows that the absorption intensity is mainly affected in the visible range, however, besides the influence on the absorption intensity, the light absorptions of some structures are also affected beyond 800 nm. Overall, the O atoms and S atoms have a substantially similar effect on the light absorption of the  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots, while the effects of these impurity atoms are different in the long wavelength region. Oxygen doping is better than sulfur doping in the absorption of  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots by comparing the doping of O and S. These first-principles studies give us a method to effectively improve the light absorption of  $g-C_3N_4$  quantum dots, and could provide a theoretical reference for tuning its electronic optical properties and applications.

**Keywords:**  $(g-C_3N_4)_6$  quantum dots, energy gap, doped, optical absorption

**PACS:** 71.15.Mb, 73.21.La, 78.40.Me

**DOI:** 10.7498/aps.66.187102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21673174), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2014JM2-1008), and the State Key Laboratory of Transient Optics and Photonic Technology 2015 Natural Open Fund, China (Grant No. SKLST200915).

† Corresponding author. E-mail: 1121074564@qq.com

‡ Corresponding author. E-mail: guoping@nwu.edu.cn