

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦ ЗЕРЕН g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**В. Л. Шапошников<sup>1</sup>, А. В. Кривошеева<sup>1</sup>,  
В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2</sup>, С. А. Кутень<sup>3</sup>,  
Д. В. Ермак<sup>3</sup>, В. Е. Борисенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники, г. Минск

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем, Белорусского государственного  
университета, г. Минск

В настоящее время использование солнечной энергии является перспективным благодаря широкой доступности и универсальности. В частности, фотокатализ с использованием полупроводников является экологически чистым и может применяться для расщепления воды, снижения уровня углекислого газа и удаления органических загрязнителей из воды и воздуха. При этом сохраняется потребность в новых фотокатализаторах с такими свойствами как дешевизна, распространенность в природе, высокая эффективность, стабильность и простота получения. В последние годы для этих целей изучается графитоподобный нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) благодаря простому изготовлению из недорогих прекурсоров, химической стабильности и активности в видимой части спектра (ширина запрещенной зоны составляет 2,7–2,9 эВ). Однако объемный g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладает низкой фотоактивностью из-за быстрой рекомбинации носителей, малой площади поверхности и низкой чувствительности. В то же время, термодинамика и кинетика формирования границ зерен (grain boundaries (GB)), а также особенности электронных свойств g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> остаются малоизученными.

В проведенных нами исследованиях с использованием квантово-химических расчетов с полной оптимизацией геометрии моделировали формирование GB в g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на примере одного слоя 1CN (C<sub>18</sub>N<sub>27</sub>H<sub>9</sub>), структура которого после оптимизации приведена на рис. 1. Как видно, он состоит из трех ячеек C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>, связанных друг с другом через атом N. Моделирование различных вариантов GB проводили в соответствии с методикой, предложенной в [1, 2]. Были сгенерированы три варианта моделей GB, обозначения которых приведены в табл. 1. В наноструктуре g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+GB<sub>ON</sub> в одной из C<sub>6</sub>N<sub>8</sub> ячеек атом C был заменен атомом O; в наноструктуре g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+GB<sub>COC</sub> две ячейки C<sub>6</sub>N<sub>8</sub> связаны друг с другом через атом O; в наноструктуре g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+GB<sub>ONO</sub> в двух ячейках C<sub>6</sub>N<sub>8</sub> ближайшие к границам атомы C были заменены атомами O. Расчеты проводили методом HF-3с/MINIS/ [2] с использованием программного пакета ORCA 5.03 [3].

Таблица 1

Атомарное строение изучаемых наноструктур

Наноструктура	Обозначение	Атомарное строение
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1CN	C <sub>18</sub> N <sub>27</sub> H <sub>9</sub>
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +GB <sub>ON</sub>	GB <sub>ON</sub>	C <sub>17</sub> N <sub>27</sub> H <sub>9</sub> O
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +GB <sub>COC</sub>	GB <sub>COC</sub>	C <sub>18</sub> N <sub>26</sub> H <sub>8</sub> O
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +GB <sub>ONO</sub>	GB <sub>ONO</sub>	C <sub>16</sub> N <sub>27</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>

Для данного набора структур методом HF-3с была рассчитана электронная структура. Результаты расчета полной плотности состояний (ППС) соответствующих наноструктур представлены на рис. 2.

В табл. 2 приведены значения энергии высшей занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO соответственно) и  $\Delta E = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$ . Для стартовой

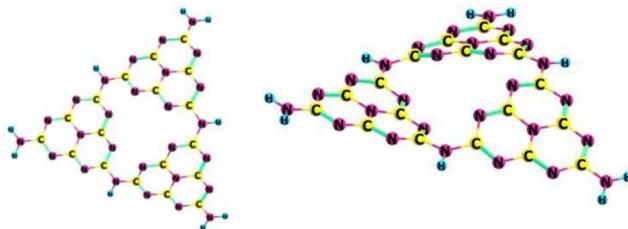


Рис. 1. Структура 1CN после оптимизации геометрии

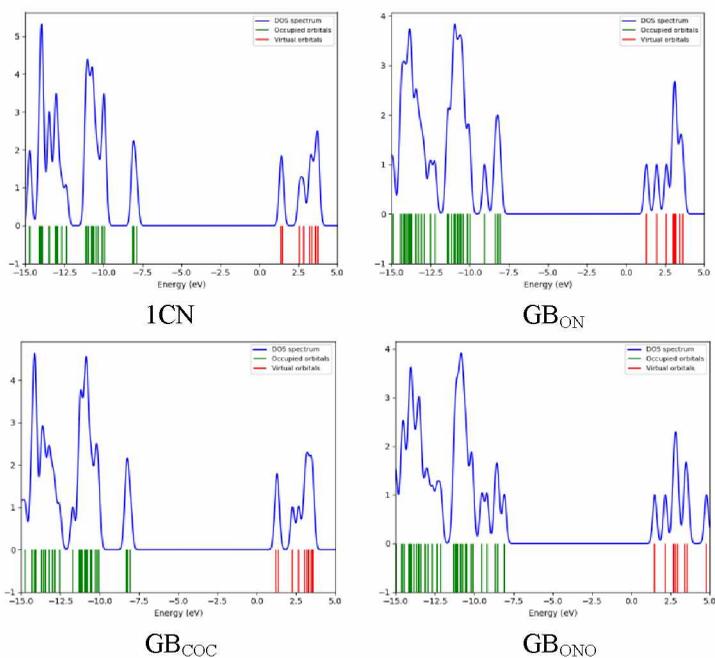


Рис. 2. Полные плотности состояний наноструктур: 1CN, GB<sub>ON</sub>, GB<sub>COC</sub> и GB<sub>ONO</sub>

бездефектной модели НОМО сопоставляется с краем валентной зоны, LUMO – с дном зоны проводимости, а  $\Delta E$  – с запрещенной зоной.

Таблица 2

Характерные значения энергии (эВ) для GB g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Орбиталь	1CN	GB <sub>ON</sub>	GB <sub>COC</sub>	GB <sub>ONO</sub>
HOMO	-7,87	-8,06	-8,05	-8,09
LUMO	1,37	1,31	1,23	1,50
$\Delta E$	9,24	9,37	9,28	9,58

На рис. 3 приведены результаты расчета локализации HOMO и LUMO в исследуемых структурах в виде 3D изоповерхностей.

Установлено, что при формировании слоя 1CN происходит его искажение в центральной области отсутствия атомов с образованием поверхностной волнообразной структуры плотностей состояний. Симметричное расположение величины ППС относительно центра между значениями энергий HOMO и LUMO, по аналогии с графеном, можно рассматривать как начало формирования точки Дирака в этой точке. Изменение  $\Delta E$  для различных конфигураций границ зерен свидетельствует о возможности управления электронными свойствами слоев g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> точечными дефектами на границах составляющих их кристаллических зерен.

Проведенные расчеты показывают, что край валентной зоны (HOMO) 1CN формируется за счет волновых функций, локализованных на атомах N, а потолок зоны проводимости (LUMO) – за счет волновых функций, локализованных на атомах C. При образовании дефектов в электронной структуре образуется ряд заполненных и вакантных состояний. При этом заполненные состояния стабилизируются и опускаются вглубь валентной зоны, а заполненные состояния отщепляются в запрещенную зону от дна зоны проводимости.

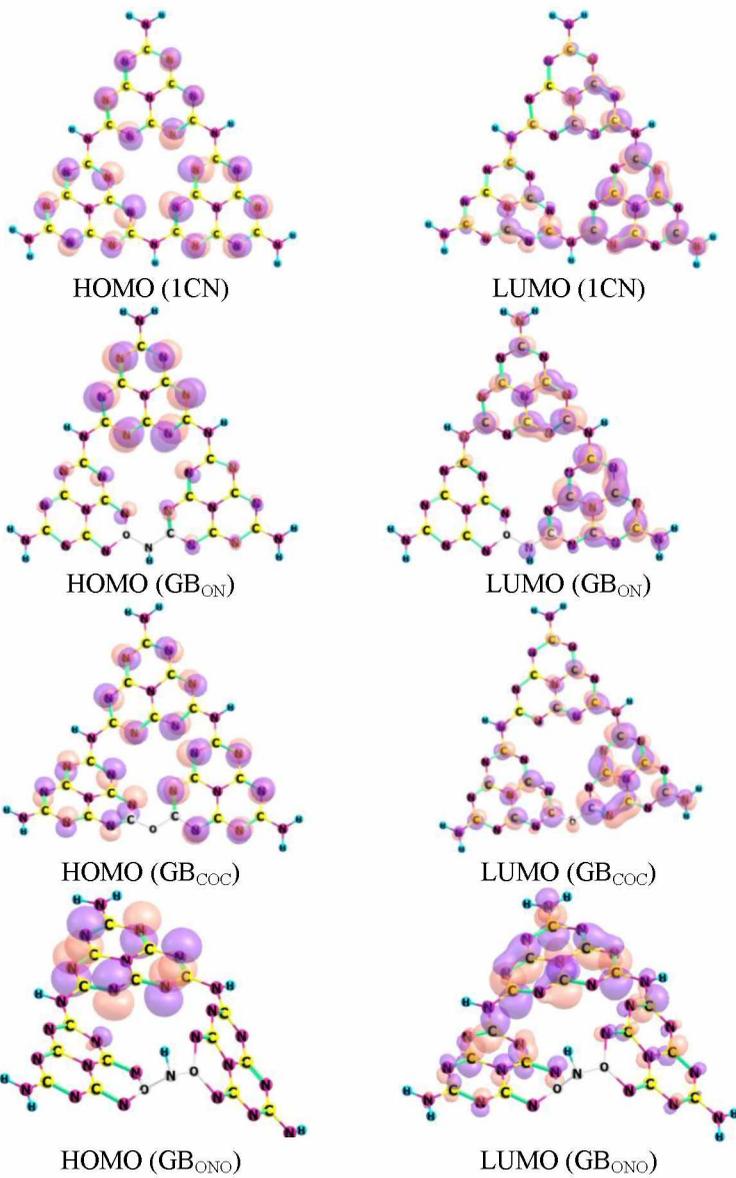


Рис. 3. Локализация НОМО и LUMO состояний в исследуемых структурах

В случае  $GB_{ON}$  ( $GB_{COO}$ ) происходит заметный сдвиг локализации LUMO в область дефекта, содержащего атомы N (C–O–C), а орбиталь образует акцепторное состояние относительно запрещенной зоны бездефектной структуры, которое можно рассматривать как ловушку электронов из зоны проводимости. В области  $-8,06$  эВ формируется заполненное состояние, локализованное на атомах N, не относящихся к дефекту. В случае  $GB_{ONO}$  HOMO и LUMO формируются в глубине валентной зоны и зоны проводимости, что не оказывает прямого влияния на проводящие свойства рассматриваемой системы.

Таким образом, при образовании дефектного наноструктурированного  $g-C_3N_4$ , содержащего различные границы зерен, состоящие из атомов азота, в запрещенной зоне формируются наборы примесных уровней, энергетическое положение и локализация которых зависит от атомарной структуры комплекса. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке методов управления электронными свойствами  $g-C_3N_4$ .

## Литература

1. Collaborative enhancement of photon harvesting and charge carrier dynamics in carbon nitride photoelectrode / M. Huang [et al.] // Appl. Cat. B: Env. – 2018. – Vol. 237. – P. 783–790.
2. R. Sure, S. Grimme, Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems // J. Comp. Chem. – 2013. – Vol. 34. – P. 1672–1685.
3. Neese, F. Software update: The ORCA program system – Version 5.0. // Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 5, No 12. – P. e1606 (1–15).