

# 理论计算研究半导体晶体表面能与能带各向异性对光生电荷分离的影响

魏政德, 赵 仪\*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用半导体晶面工程促进电荷分离是提高光催化反应效率的重要措施之一, 但如何理解和解释其分离机制还存在诸多争议. 针对 3 个典型的半导体体系  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿)、 $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  和  $\text{SrTiO}_3$ , 利用密度泛函理论计算, 从表面能和体相能带的各向异性这两个角度来探讨它们对光生电子-空穴对分离的影响. 结果表明, 晶面表面能的差异是发生电荷分离的必要条件, 而利用体相能带的各向异性能够解释实验中观测到的电荷分离方向.

**关键词:** 电荷分离; 表面能; 能带各向异性

中图分类号: O 649

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2019)01-0011-08

自从 Fujishima 等<sup>[1]</sup>首次提出光催化分解水的反应后, 利用太阳能解决能源与环境问题就引起了研究者的广泛关注, 并致力于半导体光催化剂的合成研究<sup>[2-3]</sup>. 光催化的主要过程是光催化剂吸收太阳光光子后产生电子-空穴对并进行分离, 分离的电子和空穴分别迁移到光催化剂的不同表面后, 分别参与氢气生成反应和氧气生成反应. 然而, 由于严重的电子-空穴复合, 即分离的电子和空穴来不及迁移到光催化剂表面去参与反应就产生了复合, 导致光催化效率低下, 从而限制了光催化在工业上的应用<sup>[4-5]</sup>. 因此, 有效分离电子-空穴对是提高半导体光催化剂活性的关键因素之一.

晶面工程是分离电子-空穴对的重要措施之一<sup>[6-12]</sup>. 其基本原理是利用半导体不同晶面的各向异性来进行电荷分离, 分离的电子和空穴能够进一步迁移, 并分别堆积到不同晶体表面上. 由于分离的电子和空穴在空间上有一定的距离, 它们可以在表面存在足够长的时间去参与还原和氧化反应, 从而表现出更好的光催化活性. 为了解释这种电荷分离的现象, 许多研究者提出了可能的机制<sup>[13-25]</sup>, 如: 有研究表明电子和

空穴沿着不同方向的迁移率不同, 半导体在光照下, 电子和空穴分别会倾向于迁移到某个特定的晶面<sup>[17-19, 23]</sup>, 特别是在具有铁电性的半导体中, 由于铁电性可以极化相应的原子和轨道, 在内电场的作用下, 光生电子-空穴对就可以被有效地分离<sup>[25]</sup>; Yu 等<sup>[22]</sup>提出表面异质结的概念, 认为不同表面的价带顶和导带底的能级不同, 计算表明  $\text{TiO}_2$  {001} 面的价带顶和导带底的位置比 {101} 面高, 使得 {101} 面发生还原反应而 {001} 面发生氧化反应. 其他一些研究工作也得到了类似的结论, 如利用  $\text{TiO}_2$  团簇模型<sup>[26-27]</sup>, 计算表明其最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)空间分离在不同的表面, 而这种分离在光激发过程的早期阶段是有利于电子-空穴对分离的, 而且提高了 {101} 面上的还原活性, 促进了光电子的消耗, 进一步减少了电子-空穴复合的机会.

虽然已有研究<sup>[28-29]</sup>表明表面能的各向异性会影响半导体晶体的形状及表面电子结构, 但是其是否会导致光生电荷的分离还不清楚, 同时如何通过体相的电子结构各向异性来解释和预测电荷分离也尚未有系统的研究, 因此阐明这些各向异性与电荷分离的关

收稿日期: 2018-03-20 录用日期: 2018-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(21573175, 21773191)

\*通信作者: yizhao@xmu.edu.cn

引文格式: 魏政德, 赵仪. 理论计算研究半导体晶体表面能与能带各向异性对光生电荷分离的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2019, 58(1): 11-18.

Citation: WEI Z D, ZHAO Y. A theoretical investigation on the effects of surface energy and band energy anisotropy of semiconductor crystals on photogenerated charge separation[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2019, 58(1): 11-18. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

系对设计更高效的光催化剂具有重要意义.本文中选取了3个具有代表性的体系  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿)、 $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  和  $\text{SrTiO}_3$ , 采用密度泛函理论(DFT)计算方法分析表面能和体相能带与电荷分离之间的关联.

## 1 计算方法

本文中基于 DFT 第一性原理,在共轭梯度近似下,采用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函<sup>[30]</sup>和投影缀加波(PAW)方法<sup>[31]</sup>,在结构优化过程中,原子受力的收敛标准为 0.2 eV/nm,能量收敛标准为  $1 \times 10^{-5}$  eV,截断能为 450 eV.所有计算采用 VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)<sup>[32]</sup>软件完成.

晶面表面使用 slab 模型构造周期性边界条件,并设置 2 nm 的真空层厚度来消除  $z$  方向上两个周期性盒子之间的作用.对于每一个表面,最外层原子有多种不同的可能性,本文中选取计算所得最稳定的表面,即表面能最低的表面构成的晶胞来进行计算.表面能  $E_{\text{surf}}$  定义为:

$$E_{\text{surf}} = E_{\text{c}}^{\text{unrel}} + E_{\text{rel}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{c}}^{\text{unrel}} = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}}^{\text{unrel}} - nE_{\text{bulk}}), \quad (2)$$

$$E_{\text{rel}} = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}}^{\text{rel}} - E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}). \quad (3)$$

其中,  $E_{\text{c}}^{\text{unrel}}$  为晶面的解离能,  $A$  为晶面的表面积,  $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}$  为没有弛豫的 slab 模型的总能量,  $E_{\text{bulk}}$  为优化后体相单胞的总能量,  $n$  为 slab 模型中包含体相单胞原子个数的倍数,  $E_{\text{rel}}$  为 slab 模型的弛豫能,  $E_{\text{slab}}^{\text{rel}}$  为 slab 模型优化后的总能量.其中在计算  $E_{\text{rel}}$  时,使整个模型放开优化.

利用 VESTA 软件构建 Wulff 结构,在选取一个坐标原点后,不同晶面与坐标原点的距离正比于表面能, Wulff 结构就是由这些晶面围成的一个最小封闭区间.

为了标定计算的可靠性,同时采用 DFT+ $U$  方法(取  $U=3.5$  eV)<sup>[33]</sup>和 HSE06 杂化泛函( $\alpha=0.25$ )计算  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿)体系的表面能、有效质量和能带结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和表面能

#### 2.1.1 $\text{TiO}_2$ (锐钛矿)

$\text{TiO}_2$  (锐钛矿)是研究最为广泛的体系之一,其几何结构和电子结构已有很详细的研究<sup>[28-29]</sup>,其实验结

果表明,锐钛矿晶体主要暴露其  $\{001\}$  面和  $\{101\}$  面,在光照下,这两个面分别倾向于发生氧化反应与还原反应<sup>[22,28-29]</sup>.因此,  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶体非常适用于判断计算方法的准确性和模型的合理性.

锐钛矿属于四方晶系,其空间群为  $I4_1/amd$ .对其体相进行晶格常数优化,优化后的晶格常数为  $a=0.382$  1 nm,  $b=0.382$  1 nm,  $c=0.967$  1 nm,这与实验值( $a=0.378$  9 nm,  $b=0.378$  9 nm,  $c=0.953$  7 nm)<sup>[34]</sup>非常接近.基于体相的优化结果,本文中构建其  $\{001\}$  面和  $\{101\}$  面的 slab 模型,表面结构如图 1 所示.其中  $\{001\}$  面取 8 层,共 24 个  $\{101\}$  面取 10 层,每层分别为 3 个原子与 6 个原子且均满足化学计量比,其上下表面均对称.

对于  $\{001\}$  面,其最外层的原子为 2 配位的氧、3 配位的氧和 5 配位的钛(图 1(a)中  $\text{O}_{2\text{c}}$ 、 $\text{O}_{3\text{c}}$  与  $\text{Ti}_{5\text{c}}$ ),其中  $\text{O}_{2\text{c}}$  和  $\text{O}_{3\text{c}}$  各占 50%,而在体相中氧为 3 配位,钛为 6 配位.布里渊区  $k$  点设置为  $10 \times 10 \times 1$ ,优化后,最外层的  $\text{Ti}_{5\text{c}}-\text{O}_{2\text{c}}$  键长从 0.195 3 nm 伸长到 0.221 0 nm,  $\text{Ti}_{5\text{c}}-\text{O}_{3\text{c}}$  键长仅从 0.195 3 nm 缩短到 0.194 8 nm,从第 2 层开始原子间键长的变化就变得不明显,而 slab 模型中部原子的键长几乎没有发生变化,这说明表面原子有较明显的弛豫,且本文中模型厚度足够,使模型中间几层的原子性质与体相相似.该表面结构的明显变化可能会显著影响表面能,而表面能又是决定相稳定性、表面反应活性、热力学与化学性质的一个关键因素.采用 DFT+ $U$ 、HSE06 和 PBE 方法计算得到  $\{001\}$  面的表面能分别为 1.082, 1.136 和 0.939 J/m<sup>2</sup>.

类似地,可以计算得到  $\{101\}$  面的性质.  $\{101\}$  面最外层的原子为 50% 2 配位的氧和 5 配位的钛(图 1(b)  $\text{O}_{2\text{c}}$  与  $\text{Ti}_{5\text{c}}$ ), 50% 3 配位的氧和 6 配位的钛(图 1(b)  $\text{O}_{3\text{c}}$  与  $\text{Ti}_{6\text{c}}$ ),可以发现  $\{101\}$  面具有的悬键数目明显少于  $\{001\}$  面.布里渊区  $k$  点设置为  $7 \times 10 \times 1$ ,优化后,其最外两层的  $\text{Ti}_{5\text{c}}-\text{O}_{2\text{c}}$  的键长从 0.201 2 nm 缩短到 0.185 1 nm,  $\text{Ti}_{6\text{c}}-\text{O}_{2\text{c}}$  的键长从 0.195 3 nm 缩短到 0.187 5 nm,  $\text{Ti}_{5\text{c}}-\text{O}_{3\text{c}}$  的键长从 0.195 3 nm 伸长到 0.199 3 nm,  $\text{Ti}_{6\text{c}}-\text{O}_{3\text{c}}$  的键长依然为 0.201 3 nm.此外,具有悬键的原子键长变化比较明显,而从第 3 层开始  $\text{Ti}-\text{O}$  键的键长变化则不明显,其中间几层  $\text{Ti}-\text{O}$  键的键长几乎没有发生变化.采用 DFT+ $U$ 、HSE06 和 PBE 方法计算得到  $\{101\}$  面的表面能分别为 0.636, 0.623 和 0.488 J/m<sup>2</sup>,明显小于  $\{001\}$  面.

虽然采用不同方法计算得到的表面能有所差异,这主要是 PBE 泛函中没有考虑电子的自能导致的,但是采用更高精度的方法计算得到的表面能差异趋势

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

一致.图 2 为利用 PBE 泛函<sup>[35]</sup>计算得到的表面能构建的 Wulff 结构;其中{001}面表面能大,暴露的面积小,发生氧化反应;而{101}面表面能小,暴露的面积大,发生还原反应.其 Wulff 结构与实验得到的晶体形状基本一致,证明 PBE 方法对于定性分析是可靠的,因此下文中只采用 PBE 方法对  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  和  $\text{SrTiO}_3$  体系进行计算.

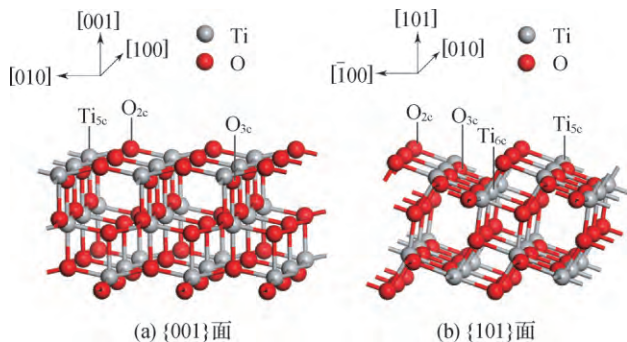


图 1  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿) 的表面结构

Fig. 1 The surface structures of  $\text{TiO}_2$  (anatase)



+ 表示空穴; - 表示电子.

图 2  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿) 的 Wulff 结构

Fig. 2 The Wulff construction of  $\text{TiO}_2$  (anatase)

### 2.1.2 $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

$\text{Cu}_2\text{WS}_4$  属于四方晶系,其空间群为  $I\bar{4}2m$ ,且是一种层状材料.已有研究表明  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  可用于光催化产氢<sup>[36]</sup>,其{101}面与{001}面分别有利于发生氧化反应和还原反应.由于  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  是一种层状材料,所以在计算其晶体性质时采用 DFT-D2 方法<sup>[37]</sup>.

首先优化  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  体相的晶格常数,优化后的晶格常数( $a=0.5397\text{ nm}$ ,  $b=0.5397\text{ nm}$ ,  $c=0.9719\text{ nm}$ )与实验值( $a=0.5444\text{ nm}$ ,  $b=0.5444\text{ nm}$ ,  $c=1.0069\text{ nm}$ )<sup>[38]</sup> 非常接近.然后,构建其{001}面和{101}面的 slab 模型,表面结构如图 3 所示.其中{001}面构建了 7 层,每层为 7 个原子且满足化学计量比;而{101}面同样构建了 7 层,每层为 14 个原子且满足化学计量比,但在计算晶面弛豫能时,为了使上下表面

对称,删除了第 7 层底部的 2 个 Cu.在  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  体系中,{101}面的最外层原子是 2 配位的硫与 7 配位的钨(图 3(b)  $\text{S}_{2c}$  与  $\text{W}_{7c}$ );而体相中,硫为 3 配位,钨为 8 配位.由于  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  是一种层状材料,所以{001}面没有悬键,最外层原子与体相中的配位数一致.

将{001}面布里渊区  $k$  点设置为  $9 \times 9 \times 1$ ,{101}面布里渊区  $k$  点设置为  $5 \times 9 \times 1$ .优化后,{001}面最外层的 W—S 键从  $0.2121\text{ nm}$  伸长到  $0.2244\text{ nm}$ ,{101}面最外层的 W—S 键从  $0.2121\text{ nm}$  伸长到  $0.2200\text{ nm}$ ,而两个面从第 2 层到中间几层的键长几乎没有变化.虽然{001}面没有悬键,但是其 W—S 键的键长变化比具有悬键的{101}面更明显,这可能由于  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  是一种层状材料,{001}面上方没有范德华力作用,导致了键长的明显变化.由于{101}面的 slab 模型不能同时满足化学计量比和保持上下表面对称,在计算表面能时,用满足化学计量比的 slab 模型先计算其晶面解离能,再用上下对称的 slab 模型计算其晶面弛豫能.{001}面与{101}面的表面能分别为  $0.186$  和  $0.549\text{ J/m}^2$ ,相对应的 Wulff 结构如图 4 所示,与实验结构一致.与  $\text{TiO}_2$  (锐钛矿) 相同, $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  也是表面能高的表面发生氧化反应,表面能低的表面发生还原反应.

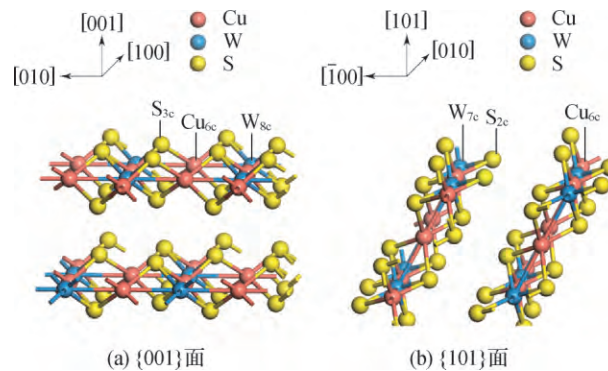


图 3  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  的表面结构

Fig. 3 The surface structures of  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$



+ 表示空穴; - 表示电子.

图 4  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$  的 Wulff 结构

Fig. 4 The Wulff construction of  $\text{Cu}_2\text{WS}_4$

### 2.1.3 SrTiO<sub>3</sub>

已有实验表明,可以通过不同方法合成出暴露不同晶面的 SrTiO<sub>3</sub> 晶体<sup>[11, 39-40]</sup>.本文中只考察其 {100} 和 {110} 这两个对电荷分离非常重要的晶面. SrTiO<sub>3</sub> 属于立方晶系,其空间群为  $Pm\bar{3}m$ . 首先优化其体相晶格常数,优化后  $a = 0.394\ 0\ \text{nm}$ ,  $b = 0.394\ 0\ \text{nm}$ ,  $c = 0.394\ 0\ \text{nm}$ , 这与实验值 ( $a = 0.390\ 3\ \text{nm}$ ,  $b = 0.390\ 3\ \text{nm}$ ,  $c = 0.390\ 3\ \text{nm}$ )<sup>[41]</sup> 一致.接着使用  $2 \times 2$  的超胞构建最外层为 SrO 的 {100} 面与最外层为 TiO 的 {110} 面<sup>[42]</sup>,表面结构如图 5 所示.其中 {100} 面每层包括满足化学计量比的一层 SrO 与一层 TiO<sub>2</sub>,共 20 个原子,计算晶面解离能时采用上表面为 SrO 与下表面为 TiO<sub>2</sub> 的模型,共 6 层,计算晶面弛豫能时采用上下表面均为 SrO 的模型,共 6.5 层;而 {110} 面每层包括满足化学计量比的一层 SrTiO 与一层 O<sub>2</sub>,共 20 个原子,最外层为 TiO 的面可以通过对 SrTiO 层删除一个 Sr 得到,晶面弛豫能通过上下表面均为 TiO 的模型计算得到,晶面解离能通过上下表面均为 Sr(通过对 SrTiO 层删除 TiO 得到)与上下表面均为 TiO 的模型求平均得到,模型中包含中部满足化学计量比的 6 层与上下表面不满足化学计量比的 1.5 层.

在这两个表面模型中,{100}面最外层的原子是 1 配位的氧(图 5(a) O<sub>1c</sub>),而 {110} 面则为 4 配位的钛(图 5(b) Ti<sub>4c</sub>).在体相中氧为 2 配位,钛为 6 配位.布里渊区  $k$  点均设置为  $4 \times 4 \times 1$ ,优化后,{100}面最外层的 O<sub>1c</sub>-Ti<sub>6c</sub> 的键长从 0.197 0 nm 缩短到 0.193 4 nm,而 {110} 面最外层的 O<sub>2c</sub>-Ti<sub>4c</sub> 的键长从 0.197 0 nm 伸长到 0.201 8 nm,且 O<sub>2c</sub>-Ti<sub>4c</sub>-O<sub>2c</sub> 的键角从 180° 变为 155°.两个面从第 2 层到中间几层的键长均未发生明显变化.{100}面与 {110} 面的表面能分别为 0.925 与 1.544 J/m<sup>2</sup>.同样地,SrTiO<sub>3</sub> 体系也是表面能高的表面发生氧化反应,表面能低的表面发生还原反应.其

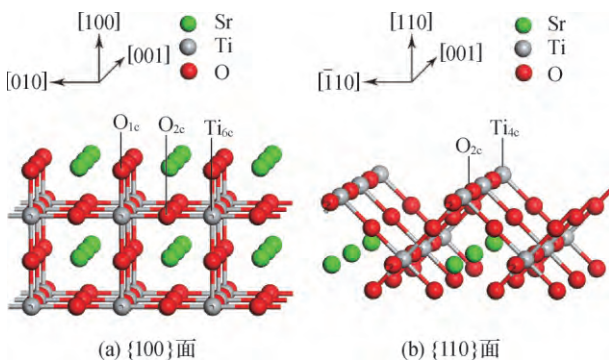


图 5 SrTiO<sub>3</sub> 的表面结构

Fig. 5 The surface structures of SrTiO<sub>3</sub>

Wulff 结构只暴露 {100} 面,与实验中一般情况只暴露 {100} 面的结果一致.

从上述表面能计算结果发现,表面悬键数越多,表面能越高,同时要使得在不同表面上分别堆积分离的电子和空穴,两者的表面能的差值要足够大.通过表面能的比较并结合实验结果,可以发现具有高表面能的表面倾向于堆积空穴,而表面能相对较低的表面倾向于堆积电子,这可能与两者的表面电位不同有密切关联,具体细节将在以后的工作中探讨.

### 2.2 有效质量与体相能带结构

另外一种电荷分离的机制是基于电子和空穴沿着晶轴迁移率的各向异性,即载流子迁移率的各向异性会导致电子与空穴分别倾向于迁移到某个特定的表面上,从载流子跳跃模型出发得到迁移率的各向异性已成功地解释了一些体系中电荷分离的现象<sup>[18-19]</sup>.在典型的无机半导体中,能带结构仍然是决定载流子迁移率的主要因素,因此,本文中从载流子有效质量的各向异性来讨论迁移率对电荷分离的影响.

电子与空穴沿特定方向的有效质量可以通过计算导带底与价带顶沿相应  $k$  点的能带,通过公式  $m^* = \pm \hbar^2 \left( \frac{d^2 E_k}{dk^2} \right)^{-1}$  得到,其中,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  为普朗克常数,  $E_k$  为能量,  $k$  为波矢,能带曲线的二阶导可以通过差分求得.表 1 中给出了计算得到的 3 个体系沿不同晶向的电子和空穴的有效质量,其中 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿)和 Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> 的 {101} 面对应法线的晶向分别为  $[1, 0, 0.15]$  和  $[1, 0, 0.31]$ .通过比较 DFT+U、HSE06 和 PBE 方法计算 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿)体系载流子的有效质量,可以发现 PBE 方法计算预测的载流子有效质量的各向异性与其他两种方法的计算结果一致,因此,PBE 方法的计算精度足够用于目前的结果分析.

如表 1 所示,在 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿)中,沿  $\langle 001 \rangle$  方向,空穴的有效质量明显比电子的要小,而在  $\langle 1, 0, 0.15 \rangle$  方向上则与之相反,导致空穴倾向于沿  $\langle 001 \rangle$  方向迁移而电子倾向于往  $\langle 1, 0, 0.15 \rangle$  方向迁移,这与实验结果一致.对于 Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>,沿  $\langle 001 \rangle$  方向,电子的有效质量约为空穴的 21 倍,而沿  $\langle 1, 0, 0.31 \rangle$  方向电子与空穴的有效质量相似,说明沿  $\langle 001 \rangle$  方向空穴的迁移比电子更快,这与实验中  $\langle 001 \rangle$  面倾向于发生还原反应矛盾.对于 SrTiO<sub>3</sub>,如果有效质量各向异性的性质是有利于电荷分离的,电子将会聚集在 {110} 面,因为电子沿  $\langle 110 \rangle$  方向的有效质量明显比  $\langle 100 \rangle$  面小,同时也略小于空穴沿  $\langle 110 \rangle$  方向的有效质量,但这也与实验结果不一致.因此,仅从载流子有效质量的各向异性分析

表 1 载流子沿不同晶面方向的有效质量

Fig. 1 The effective masses of charge carriers along different facet directions

载流子	TiO <sub>2</sub> (锐钛矿)		Cu <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>		SrTiO <sub>3</sub>	
	[001]	[1,0,0.15]	[001]	[1,0,0.31]	[100]	[110]
电子	4.968(4.210 <sup>a</sup> , 3.827 <sup>b</sup> )	0.504(0.631 <sup>a</sup> , 0.548 <sup>b</sup> )	18.929	1.150	7.201	0.432
空穴	0.994(1.187 <sup>a</sup> , 0.994 <sup>b</sup> )	2.035(2.444 <sup>a</sup> , 1.626 <sup>b</sup> )	0.901	1.018	1.252	0.635

注:a 为 DFT+U 方法的计算结果,b 为 HSE06 方法的计算结果.

无法很好地解释实验观测到的电荷分离现象.实际上,有效质量本质是代表载流子沿不同晶面方向的传输能力,要使得电荷有效分离在不同的晶面上,必须存在各向异性的驱动力.因此,本文中研究了沿着几个特定晶面方向上的能带结构与电荷分离的关联.

图 6(a)~(c) 分别为使用 PBE、DFT+U 和 HSE06 方法计算得到的 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿) 的能带结构,Z 点与 R 点分别在实空间中对应<001>方向和<1,0,0.15>方向,可见选取不同计算方法只对带隙有影响,而能带在不同高对称点处相对位置的高低几乎没有

变化.从图中可以明显看到,R 点的导带能量要高于 Z 点的导带能量,而 R 点的价带能量要低于 Z 点的价带能量.如果只考虑 Z 点和 R 点,那么光生电子和空穴一开始都将会倾向于从 R 点运动到 Z 点,虽然它们最终会到达价带顶和导带底.然而,对 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿),这种沿<001>方向与<1,0,0.15>方向的能带各向异性会驱使电子和空穴都往<001>方向迁移,不能有助于电荷分离,因此其电荷分离可能由其他因素导致,需进一步研究.

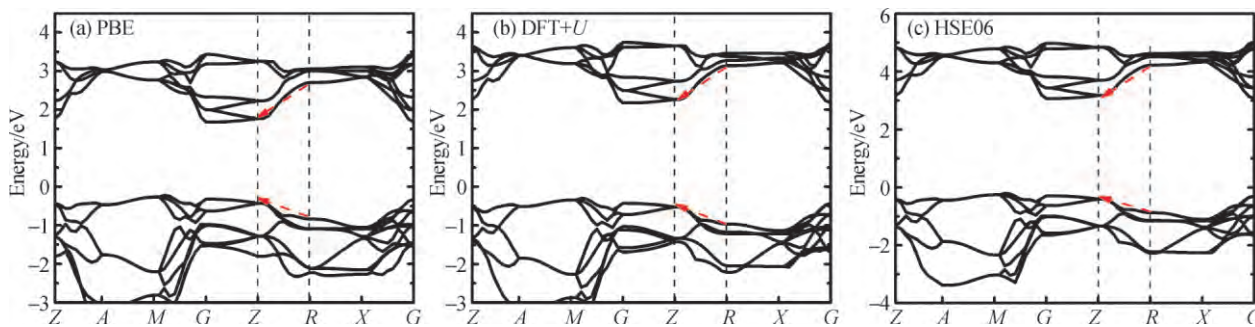


图 6 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿) 的能带结构

Fig. 6 The band structures of TiO<sub>2</sub> (anatase)

对于体相 Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>,其能带结构如图 7 所示,Z 点 (代表<001>方向) 的导带与价带的能量均比 R 点 (代

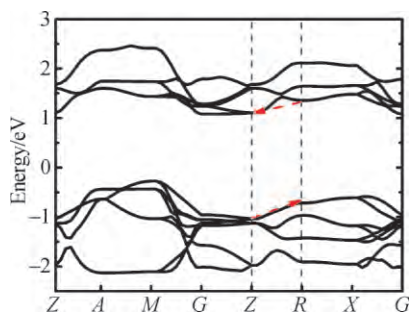


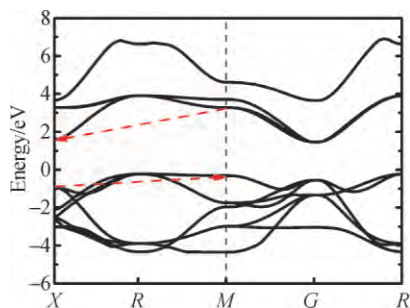
图 7 Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> 的能带结构

Fig. 7 The band structure of Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>

表<1,0,0.31>方向) 低.这说明在导带上的光生电子将倾向于从 R 点运动到 Z 点,而在价带上的电子倾向于从 Z 点运动到 R 点.因此,电子和空穴分别具有沿<001>面和<101>面法线的动量分量,分别迁移到<001>面和<101>面进行还原反应和氧化反应,这与实验结果一致.

对于体相 SrTiO<sub>3</sub>,从图 8 可以看出 X 点 (代表<100>方向) 的导带与价带的能量均比 M 点 (代表<110>方向) 低.这意味着电子倾向于沿<100>方向迁移去参与还原反应,而空穴则倾向于沿<110>方向迁移去参与氧化反应,这同样与实验结果一致.

以上计算结果表明晶体体相能带结构的各向异性可能是影响电荷分离的一个重要内在因素.这种各

图 8 SrTiO<sub>3</sub> 的能带结构Fig. 8 The band structure of SrTiO<sub>3</sub>

向异性的表现可以正确预测 Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 的电荷分离;而对于 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿),能带各向异性的驱动力均促使电子和空穴往<001>方向迁移,无法直接判断两个晶面形成的电荷分离.实际上,TiO<sub>2</sub> (锐钛矿)体系中的这种现象也可能是不同实验得到不同电荷分离效应的原因之一<sup>[43-44]</sup>.

### 3 结 论

为了揭示半导体不同晶面导致的光生电荷分离机制,本文中选取了 3 个典型的模型体系 TiO<sub>2</sub> (锐钛矿)、Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>,利用 DFT 计算方法,从晶体表面能大小和体相能带的各向异性两方面研究了它们与电荷分离的关系.结果表明,要使光生电荷发生分离,对应的不同晶面的表面能应有明显的差异,同时发现表面能高的晶面上容易发生氧化反应,而表面能低的晶面上倾向发生还原反应,且为了得到高表面能的晶面,晶面上应保留尽可能多的悬键.从体相能带的各向异性分析中,本研究发现利用沿不同晶面方向上价带和导带能量的不同,可以判断电子和空穴运动的取向,从而判断电荷分离过程.由于能带的这些各向异性代表了晶体本身的特点,所以它们可能是电荷分离的一个重要内在因素.

#### 参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(1): 253-278.
- [3] REECE S Y, HAMEL J A, SUNG K, et al. Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts[J]. *Science*, 2011, 334 (6056):

- 645-648.
- [4] ABDI F F, HAN L, SMETS A H, et al. Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 2195.
- [5] LI J, CAI L, SHANG J, et al. Giant enhancement of internal electric field boosting bulk charge separation for photocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(21): 4059-4064.
- [6] GONG H, MA R, MAO F, et al. Light-induced spatial separation of charges toward different crystal facets of square-like WO<sub>3</sub> [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(80): 11979-11982.
- [7] JIANG J, ZHAO K, XIAO X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (10): 4473-4476.
- [8] LI N, LIU M, ZHOU Z, et al. Charge separation in facet-engineered chalcogenide photocatalyst: a selective photocorrosion approach [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (16): 9695-9702.
- [9] LI R, TAO X, CHEN R, et al. Synergetic effect of dual co-catalysts on the activity of p-type Cu<sub>2</sub>O crystals with anisotropic facets [J]. *Chemistry*, 2015, 21 (41): 14337-14341.
- [10] LI R, ZHANG F, WANG D, et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO<sub>4</sub> [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1432.
- [11] MU L, ZHAO Y, LI A, et al. Enhancing charge separation on high symmetry SrTiO<sub>3</sub> exposed with anisotropic facets for photocatalytic water splitting [J]. *Energ Environ Sci*, 2016, 9(7): 2463-2469.
- [12] OHNO T, SARUKAWA K, MATSUMURA M. Crystal faces of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles and their roles in photocatalytic reactions[J]. *New J Chem*, 2002, 26(9): 1167-1170.
- [13] BAI S, JIANG J, ZHANG Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations [J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(10): 2893-2939.
- [14] BATZILL M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts[J]. *Energ Environ Sci*, 2011, 4(9): 3275-3286.
- [15] CHEN R, ZHU J, AN H, et al. Unravelling charge separation via surface built-in electric fields within single particulate photocatalysts [J]. *Faraday Discuss*, 2017, 198: 473-479.
- [16] HU W, LI Z, YANG J, et al. Nondecaying long range

- effect of surface decoration on the charge state of NV center in diamond [J]. *J Chem Phys*, 2013, 138 (3): 034702.
- [17] KIM D, YEO B C, SHIN D, et al. Dissimilar anisotropy of electron versus hole bulk transport in anatase TiO<sub>2</sub>: implications for photocatalysis [J]. *Phys Rev B*, 2017, 95 (4): 045209.
- [18] LIU T, ZHOU X, DUPUIS M, et al. The nature of photo-generated charge separation among different crystal facets of BiVO<sub>4</sub> studied by density functional theory [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(36): 23503-23510.
- [19] MA S C, SONG W Y, LIU B, et al. Facet-dependent photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>: a DFT study [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 198: 1-8.
- [20] SONG W Y, MA S C, WANG L, et al. Theoretical explanation of the photogenerated carrier separation at the surface junction [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9 (23): 4340-4344.
- [21] WANG D, KANHERE P, LI M, et al. Improving photocatalytic H<sub>2</sub> evolution of TiO<sub>2</sub> via formation of {001}-{010} quasi-heterojunctions [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(44): 22894-22902.
- [22] YU J, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub>-reduction activity of anatase TiO<sub>2</sub> by coexposed {001} and {101} facets [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136 (25): 8839-8842.
- [23] ZHANG H, LIU L, ZHOU Z. First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs) [J]. *RSC Adv*, 2012, 2(24): 9224-9229.
- [24] ZHANG Z, YATES J T, JR. Band bending in semiconductors; chemical and physical consequences at surfaces and interfaces [J]. *Chem Rev*, 2012, 112(10): 5520-5551.
- [25] ZHEN C, YU J C, LIU G, et al. Selective deposition of redox co-catalyst(s) to improve the photocatalytic activity of single-domain ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> nanoplates [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(72): 10416-10419.
- [26] LI Y F, LIU Z P. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133 (39): 15743-15752.
- [27] ZHANG J, HUGHES T F, STEIGERWALD M, et al. Realistic cluster modeling of electron transport and trapping in solvated TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(29): 12028-12042.
- [28] LIU G, YANG H G, PAN J, et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(19): 9559-9612.
- [29] MAISANO M, DOZZI M V, SELLI E. Searching for facet-dependent photoactivity of shape-controlled anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *J Photoch Photobio C: Photoch Rev*, 2016, 28: 29-43.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [31] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [32] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys Rev B*, 1996, 54 (16): 11169-11186.
- [33] TILOCCA A, SELLONI A. DFT-GGA and DFT+U simulations of thin water layers on reduced TiO<sub>2</sub> anatase [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(16): 9114-9121.
- [34] HORN M, SCHWERDTFEGGER C F, MEAGHER E P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures [J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 1972, 136(3): 273-281.
- [35] BARMPARIS G D, LODZIANA Z, LOPEZ N, et al. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations [J]. *Beilstein J Nanotech*, 2015, 6: 361-368.
- [36] JING D, LIU M, CHEN Q, et al. Efficient photocatalytic hydrogen production under visible light over a novel W-based ternary chalcogenide photocatalyst prepared by a hydrothermal process [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35(16): 8521-8527.
- [37] BUČKO T, HAFNER J, LEBÈGUE S, et al. Improved description of the structure of molecular and layered crystals; ab initio DFT calculations with van der Waals corrections [J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114 (43): 11814-11824.
- [38] CROSSLAND C J, EVANS J S. Synthesis and characterisation of a new high pressure polymorph of Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> [J]. *Chem Commun*, 2003(18): 2292-2293.
- [39] KATO H, KOBAYASHI M, HARA M, et al. Fabrication of SrTiO<sub>3</sub> exposing characteristic facets using molten salt flux and improvement of photocatalytic activity for water splitting [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(7): 1733-1738.
- [40] LI J, BAI H, YI W, et al. Synthesis and facet-dependent photocatalytic activity of strontium titanate polyhedron nanocrystals [J]. *Nano Res*, 2016, 9(5): 1523-1531.
- [41] YAMANAKA T, HIRAI N, KOMATSU Y. Structure change of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite with composition and pressure [J]. *Am Mineral*, 2002, 87(8/9): 1183-1189.
- [42] DONG L, SHI H, CHENG K, et al. Shape-controlled

- growth of SrTiO<sub>3</sub> polyhedral submicro/nanocrystals[J]. Nano Res, 2014, 7(9): 1311-1318.
- [43] GORDON T R, CARGNELLO M, PAIK T, et al. Nonaqueous synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals using TiF<sub>4</sub> to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(15): 6751-6761.
- [44] PAN J, LIU G, LU G Q, et al. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase TiO<sub>2</sub> crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(9): 2133-2137.

## A theoretical investigation on the effects of surface energy and band energy anisotropy of semiconductor crystals on photogenerated charge separation

WEI Zhengde, ZHAO Yi\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Using crystal facet engineering of semiconductors to generate the photogenerated charge separation is an important measure to improve the efficiency of photocatalytic reaction. However, there are still many controversies over how to understand and explain the separation mechanism. In this paper, three typical semiconductor systems, TiO<sub>2</sub> (anatase), Cu<sub>2</sub>WS<sub>4</sub> and SrTiO<sub>3</sub>, are studied using density functional theory, and the effects of surface energy and band energy anisotropy on photogenerated electron-hole pair separation are explored. The results indicate that the difference in surface energy is the necessary condition for charge separation. Moreover, band energy anisotropy along different facet directions is an important intrinsic factor for charge separation.

**Keywords:** charge separation; surface energy; band energy anisotropy