

电场对GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究

刘晨曦 庞国旺 潘多桥 史蕾倩 张丽丽 雷博程 赵旭才 黄以能

**First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction**

Liu Chen-Xi Pang Guo-Wang Pan Duo-Qiao Shi Lei-Qian Zhang Li-Li Lei Bo-Cheng Zhao Xu-Cai  
Huang Yi-Neng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 097301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212261

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212261>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

外加横向电场作用下石墨烯纳米带电子结构的密度泛函紧束缚计算

Electronic structure of graphene nanoribbons under external electric field by density functional tight binding

物理学报. 2021, 70(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201619>

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles

物理学报. 2019, 68(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

扭转变形对掺金黑磷烯电子结构和光学性质的影响

Effect of twisting deformation on electronic structure and optical properties of gold-doped black phosphorene

物理学报. 2021, 70(22): 226301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210795>

应力调控对单层TiOCl<sub>2</sub>电子结构及光学性质的影响

Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of TiOCl<sub>2</sub> monolayer

物理学报. 2022, 71(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212023>

# 电场对 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结电子结构和光学性质影响的第一性原理研究\*

刘晨曦<sup>1)</sup> 庞国旺<sup>1)</sup> 潘多桥<sup>1)</sup> 史蕾倩<sup>1)</sup> 张丽丽<sup>1)†</sup>  
雷博程<sup>1)‡</sup> 赵旭才<sup>1)††</sup> 黄以能<sup>1)2)</sup>

1) (伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2021 年 12 月 7 日收到; 2022 年 1 月 6 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法研究了 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的稳定性、电子结构、光学性质及功函数, 同时考虑了电场效应. 结果表明: GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 范德瓦耳斯异质结的晶格失配率 (0.9%) 和晶格失配能极低 ( $-1.230 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ,  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ), 说明该异质结稳定性很好, 且该异质结在很大程度上保留了 GaN 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的基本电子性质, 可作为直接带隙半导体材料. 同时, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结在界面处形成了从 GaN 指向 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的内建电场, 使得光生电子-空穴对可以有效分离, 这有利于提高体系的光催化能力. 进一步分析可知, 外加电场使 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的禁带宽度有着不同程度的减小, 使得电子从价带跃迁至导带更加容易, 有利于提高体系的光催化活性; 此外, 当外加电场高于  $0.3 \text{ V}/\text{\AA}$  以及低于  $-0.4 \text{ V}/\text{\AA}$  时, 异质结的能带排列由 I 型向 II 型过渡, 更好地实现光生电子-空穴对的分离, 进一步提高了体系的光催化活性. 因此, 本文提出的构建异质结及施加外电场是提高体系光催化活性的有效手段.

**关键词:** 电子结构, 光学性质, 功函数, 外电场

**PACS:** 73.40.Lq, 71.20.-b, 31.15.es, 36.20.Kd

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212261

## 1 引言

随着科学技术的快速发展, 环境污染问题和可再生能源开发是当今社会亟待解决的两大难题<sup>[1,2]</sup>. 太阳能是地球上最丰富的可再生能源, 而利用半导体催化剂则能将太阳能转化为化学能, 这种光催化技术在光解有害化学品、人工光合作用以及光催化分解水等各种领域得到了广泛的应用<sup>[3-5]</sup>. 其中, 能作为半导体催化剂的材料有很多, 如: TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>,

CdS<sup>[7]</sup>, GaN<sup>[8]</sup> 以及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (graphitic carbon nitride)<sup>[9]</sup>等. 因 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的原材料价格低廉、制备简单, 且具有独特的带隙位置, 可见光波长范围内就能发生催化反应, 在理论和实验的研究上均受到了广泛关注<sup>[10,11]</sup>. 但是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构中存在空位缺陷且各原子的电负性不同会产生大量氢键, 使得体系的催化效率受到影响<sup>[12]</sup>. 近年来, 研究者们为了改善上述问题, 采用了掺杂<sup>[13]</sup>、表面改性<sup>[14]</sup>及异质结<sup>[15]</sup>等多种方式进行调控, 其中异质结的层间范德瓦耳斯作用能够最大程度的保留材料自身的优

\* 新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题 (批准号: 2021D04015)、新疆维吾尔自治区高校科技计划 (批准号: XJEDU2021Y044)、伊犁师范大学博士启动基金 (批准号: 2021YSBS009) 和新疆维吾尔自治区研究生创新项目 (批准号: XJ2021G323) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)

‡ 通信作者. E-mail: [lbc0428@sina.com](mailto:lbc0428@sina.com)

†† 通信作者. E-mail: [zxc85619876@sina.com](mailto:zxc85619876@sina.com)

异性能, 并且由于层间耦合作用可能还会出现更加优异的物理性质<sup>[16]</sup>. 如: Xu 等<sup>[17]</sup>通过溶剂剥离法获得  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米片, 显示出了适度的光催化活性, 后采用静电自组装法合成  $\text{Fe}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结, 发现构建异质结能够极大地提高体系的光催化活性. Zhang 等<sup>[18]</sup>采用水热法制备了  $\text{In}_2\text{S}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  复合材料. 通过对光电流响应的分析, 发现与纯  $\text{In}_2\text{S}_3$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  相比,  $\text{In}_2\text{S}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结光催化降解甲苯的活性更高. Ye 等<sup>[19]</sup>采用机械混合和溶剂热法成功合成了  $\text{LaNiO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米复合光催化剂, 发现  $\text{LaNiO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$  样品表现出光催化效率很高, 是纯  $\text{LaNiO}_3$  纳米材料的 5 倍. 随着  $\text{AgVO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[20]</sup>,  $\text{MoSe}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[21]</sup>,  $\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[22]</sup>,  $\text{MoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[23]</sup>,  $\text{ZnS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[24]</sup> 等异质结的成功制备, 其结果均表明构建以  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  为基的异质结能够进一步提高体系的光催化性能. 除此之外, 许多研究小组对以 GaN 为基的异质结进行了研究, 如:  $\text{GeC}/\text{GaN}$ <sup>[25]</sup>,  $\text{WS}_2/\text{GaN}$ <sup>[26]</sup>,  $\text{MoSe}_2/\text{GaN}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{MoS}_2/\text{GaN}$ <sup>[28]</sup> 等异质结, 可推断由 GaN 组成的异质结是极具潜力的光催化剂材料. 因此, 本研究尝试构建一个稳定的  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结并对其电子结构及光学性质进行研究. 然而, 在实际应用中有些异质结并不能很好地达到所需要的催化效率, 但有研究发现对异质结施加外电场是提高异质结催化效率的有效手段之一, 如: Li 等<sup>[29]</sup>研究了外电场对  $\text{Graphene}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结光催化性能的影响, 发现施加电场后不仅能打开石墨烯的固有带隙, 而且适当的外加电场还能使  $\text{Graphene}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结具有较高的载流子迁移率, 有利于提高体系的光催化能力. 不仅如此, 电场还能调控异质结的能带排列, 如:  $\text{WSe}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[30]</sup> 以及  $\text{GaS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[31]</sup> 异质结均属于本征 I 型能带排列, 通过对异质结施加外电场, 发现电场可以有效地调节层间耦合和电荷转移, 进一步改变能带结构, 实现体系从 I 型能带向 II 型能带的转变, 使得体系的催化能力得以提高. 显然, 外加电场能够有效地提高体系的催化能力.

因此, 本文利用第一性原理的方法构建并计算了  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结, 探讨了  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结能否弥补  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  自身的局限性, 并分析该异质结的光催化活性; 研究了外加电场能否进一步提高异质结的催化效率, 以期能够制备出稳定高效的光催化剂材料, 为相关的实验制备提供理论参考.

## 2 计算方法和模型构建

### 2.1 计算方法

本文利用 Materials Studio 2017 中的 CAST-EP<sup>[32]</sup> 模块, 使用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函描述电子交换关联作用<sup>[33]</sup>. 在计算过程中, 采用了两种含半经验方法的 Tkatchenko-Scheffler (TS) 和 Grimme 方案来修正范德瓦耳斯 (vdW) 力<sup>[34]</sup>. 本文计算的具体参数如下: 能量收敛精度 (SCF) 为  $2 \times 10^{-6}$  eV/atom, 单原子受力小于 0.5 eV/nm, 内应力小于 0.1 GPa, 公差偏移量为 0.0002 nm. 合适的平面波截断能 ( $E_{\text{cut}}$ ) 不仅可以获得准确的计算结果, 还能节约计算资源, 因此本研究对截断能进行了收敛性测试,  $E_{\text{cut}}$  取为 500 eV; 根据 Monkhorst-Pack 方案<sup>[35]</sup> K 格点选取为  $3 \times 3 \times 1$ , 所有计算均在倒易空间进行.

### 2.2 模型构建

本文研究的主要对象是  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结. 在构建异质结之前, 首先对体相  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  以及 GaN 进行了几何优化, 然后将优化后单胞沿着 (001) 面切割成二维  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $a = b = 4.779$  Å) 和  $\text{GaN}$  ( $a = b = 3.210$  Å), 最后根据晶格匹配情况, 异质结模型分别由  $2 \times 2$  的  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $3 \times 3$  的 GaN 构成, 共包含 46 个原子 (如图 1 所示). 为减小层间的耦合作用, 在  $c$  轴上添加了 20 Å 的真空层. 本研究涉及各原子价电子组态分别为: C( $2s^2 2p^2$ ), N( $2s^2 2p^3$ ), Ga( $4s^2 4p^1$ ).

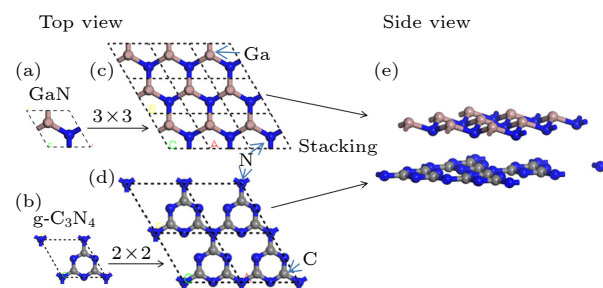


图 1 (a) GaN 单胞俯视图; (b)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  单胞俯视图; (c)  $3 \times 3$  的单层 GaN 俯视图; (d)  $2 \times 2$  的单层  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  俯视图; (e)  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结侧视图

Fig. 1. Top views of primitive cells of monolayer GaN (a) and  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (b); top views of (c) monolayer GaN with  $3 \times 3$  lateral periodicity and (d) monolayer  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  with  $2 \times 2$  lateral periodicity; (e) side view of  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  heterojunction.

### 3 分析与讨论

#### 3.1 结构与稳定性

为了确定 3 种堆叠模式的结构稳定性, 本研究采用 TS 和 Grimme 色散校正方法计算了 3 种模式的总能量, 如图 2(a) 所示. GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结有 3 种平行排列方式: 模式 I, GaN 六方环在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 六方环的正上方; 模式 II, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 六方环的 N 原子在 GaN 六方环的 N 原子的正下方; 模式 III, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 六方环的中心在 GaN 六方环的 N 原子的正下方. 结果显示, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的排列与局部结构有一定的相关性. 3 种堆叠模式的总能量随色散校正方法的变化趋势很小, 说明计算结果在定性上是稳健的. 在两种色散校正方法中, 模式 II 的总能量均最低, 表明模式 II 的结构最稳定. 因此, 下文将只研究模式 II 的界面性质.

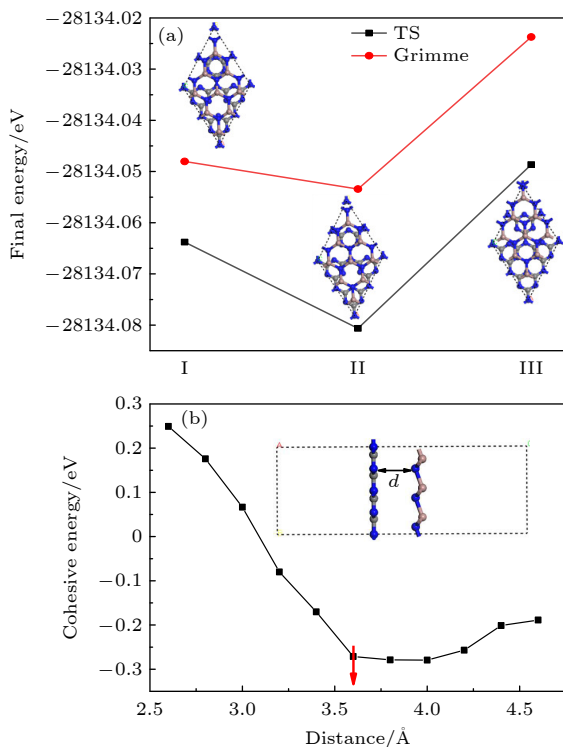


图 2 (a) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的 3 种堆叠模式俯视图以及采用 TS 和 Grimme 色散修正方法获得的总能量; (b) 几何优化后模式 II 的结合能与层间距的关系

Fig. 2. (a) Top view of three stacking modes of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction and total energy obtained by TS and Grimme dispersion correction method; (b) the relation between the cohesive energies and interlayer spacing distance for stacking pattern II after geometric optimization.

为了进一步研究 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的结构稳定性, 本研究计算了不同层间距 (distance) 下的界面结合能, 如图 2(b) 所示. 结合能  $E_{\text{coh}}$ <sup>[22]</sup> 可表示为

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{T}}(\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4) - E_{\text{T}}(\text{g-C}_3\text{N}_4) - E_{\text{T}}(\text{GaN}), \quad (1)$$

式中  $E_{\text{T}}(\text{GaN/g-C}_3\text{N}_4)$ ,  $E_{\text{T}}(\text{g-C}_3\text{N}_4)$  及  $E_{\text{T}}(\text{GaN})$  分别表示 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以及 GaN 的总能量. 由文献 [22] 可知, 结合能越小意味着结构越稳定. 由图 2(b) 可知, 当异质结层间距为 3.6 Å 时结合能最低 (约为 -2.960 meV/Å<sup>2</sup>). 因此, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结最稳定的层间距是 3.6 Å.

为了进一步了解 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的晶格匹配情况, 计算了 GaN 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的晶格失配率, 设优化后的平衡晶格常数是  $a'$ , 单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 GaN 的晶格常数分别是  $a_1$  和  $a_2$ , 则晶格失配率<sup>[36]</sup> 可定义为  $\sigma = (a_2 - a_1)/a_1$ , 由此可知 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶格失配率为 0.9%, 属于完全共格. 同时, 还计算了异质结的晶格失配能  $E_{\text{mismatch}}$ <sup>[37]</sup>, 可表示为

$$E_{\text{mismatch}} = E(\text{g-C}_3\text{N}_4)_{a'} + E(\text{GaN})_{a'} - E(\text{g-C}_3\text{N}_4)_{a_1} - E(\text{GaN})_{a_2}, \quad (2)$$

式中,  $E(\text{g-C}_3\text{N}_4)_{a'}$  和  $E(\text{GaN})_{a'}$  表示单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 GaN 超胞晶格常数为  $a'$  时的总能量;  $E(\text{g-C}_3\text{N}_4)_{a_1}$  表示单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶格常数为  $a_1$  时的总能量;  $E(\text{GaN})_{a_2}$  表示单层 GaN 晶格常数为  $a_2$  时的总能量. 据文献 [37] 报道, 晶格失配能的绝对值越低, 异质结的结构越稳定. 计算可知, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的晶格失配能是 -1.230 meV/Å<sup>2</sup>, 与 CdS/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[38]</sup> 相比, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶格失配能较小, 可见该异质结的稳定性很高.

通过上述分析, 引入了范德瓦耳斯能对异质结进行了定量描述. 范德瓦耳斯能  $\Delta E_{\text{vdw}}$ <sup>[39]</sup> 的大小是由晶格失配能和结合能的绝对值之和所表示:

$$\Delta E_{\text{vdw}} = |\Delta E_{\text{mismatch}}| + |E_{\text{coh}}|, \quad (3)$$

可得范德瓦耳斯能为 4.19 meV/Å<sup>2</sup>, 与 Liao 等<sup>[40]</sup> 计算的范德瓦耳斯能十分接近, 可推测在 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间存在范德瓦耳斯力, 可知 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是范德瓦耳斯异质结.

#### 3.2 电子结构

为了探究异质结的界面相互作用对电子结构的影响, 因此计算了单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、单层 GaN 和



GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的能带图, 如图 3 所示. 为了便于比较, 各体系均选取能量零点为费米能级, 沿布里渊区高对称点  $G(0, 0, 0)$ ,  $M(0, 0.5, 0.5)$ ,  $K(-0.333, 0.667, 0)$  及  $G(0, 0, 0)$  观察体系的能带结构. 由于高能级不具备参考价值, 主要研究的是费米能级附近 -4—4 eV 的范围. 图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和单层 GaN 的能带图, 可以发现二者均为直接带隙半导体, 禁带宽度分别为 1.638 eV 及 2.124 eV, 与 Ivanov 等<sup>[41]</sup> 对 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 带隙的计算值 1.62 eV 及 Yeoh 等<sup>[42]</sup> 对 GaN 带隙的计算值 2.16 eV 相近, 说明本研究所用的计算方法及参数合理可靠. 图 3(c) 是 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的能带结构图, 可以看出该异质结禁带宽度是 1.656 eV, 仍然是直接带隙半导体. 与单层 GaN 和单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的能带比较后发现, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的能带基本是 GaN 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 能带的简单叠加, 这在很大程度上保留了各自独立的电子结构,

可推测该异质结间的结合力是弱的范德瓦耳斯力, 与上文分析一致.

此外, 本研究还对 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的总态密度和分波态密度进行了计算, 如图 3(d) 所示. 可知在费米能级附近异质结的导带主要是由 C-2p 和 N-2p 轨道构成, 价带则是由 N-2p 和 Ga-4p 轨道构成, 费米能级向价带靠近, 表现出半导体性质. 由图 3(d) GaN 的导带可知 Ga-4p 和 N-2p 轨道之间存在能级重叠现象, 说明 Ga 原子和 N 原子间有着强烈的轨道杂化, 有利于 Ga-4p 轨道上的激发态电子跃迁至 N-2p 轨道, 使得电子集中在 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结界面的 N 原子处.

光与物质的相互作用是深入分析半导体光学性质的重要研究手段, 因此本研究还探讨了单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、单层 GaN 及 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的光吸收性能. 由图 3(e) 的内插图可知, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体系相对于单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体系向低能方向发生了明显的

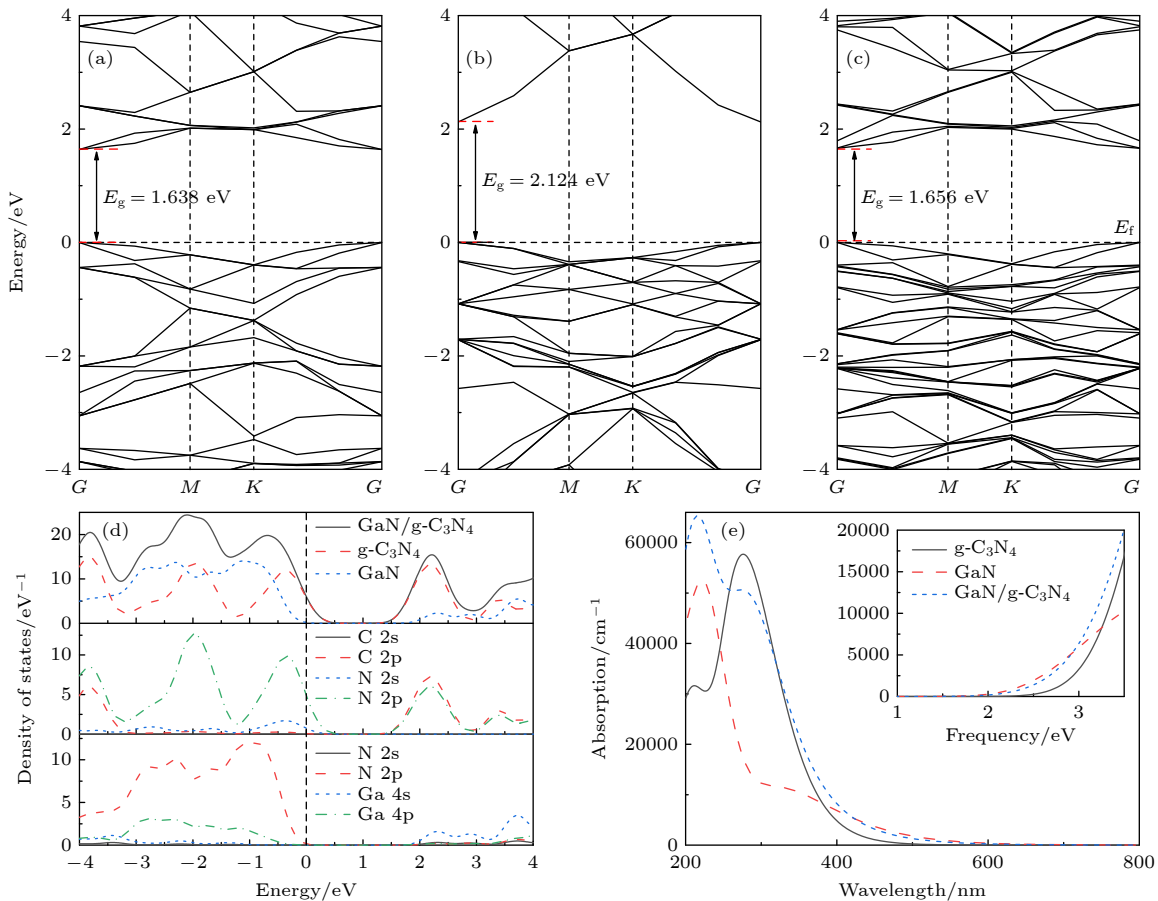


图 3 (a) 单层 GaN 能带图; (b) 单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 能带图; (c) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结能带图; (d) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的总态密度及分态密度图; (e) 单层 GaN、单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及异质结的吸收光谱图

Fig. 3. Energy band diagram of (a) monolayer GaN, (b) monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (c) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction; (d) total density of states and partial density of states of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction; (e) absorption spectra of monolayer GaN, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction.

移动,也就是出现了红移,通过张丽丽等<sup>[43]</sup>的研究可知,红移现象说明该体系对光的响应能力提高,可推测 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相较于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 体系对光的响应能力有所提高.由图 3(e)可知, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在可见光区的吸收系数也明显得到提高,但异质结相对于单层 GaN 在可见光区的吸收系数却变化不大.尽管异质结的吸收系数与单层 GaN 十分相近,但从光催化的角度来说, GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化性能更优,这是由于构建异质结后既能增加参与还原反应的电子数还能形成载流子的空间隔离,极大地提高了载流子的迁移率.由此可见,通过构建 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结有利于提升材料的光吸收性能.

为了研究异质结界面上的电荷转移情况,计算了单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、单层 GaN 以及 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的表面功函数,如图 4 所示.表面功函数  $\Phi$ <sup>[44]</sup> 是指电子从半导体的内部逃逸到表面所需要的最低能量:

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_f, \quad (4)$$

其中,  $E_{\text{vac}}$  表示真空能级,  $E_f$  表示费米能级.从图 4(a) 和图 4(b) 可以看出,单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和单层 GaN 的功函数分别是 4.383 eV 以及 4.993 eV,这意味着当单层 GaN 与单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 接触时,由于费米能级位置的不同,电子会从 GaN 表面转移到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面,当达到平衡时,二者的费米能级移动到相同的能量.图 4(c) 是 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的

功函数,在所有体系中,异质结的表面功函数是最小的(4.031 eV),说明该体系受到太阳光照射后,电子从内部逃逸到半导体表面所需要的能量最小,电子跃迁是最易发生的.在图 4(c) 中,由于 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面间电荷的重新分配,导致界面产生了 7.900 eV 的电势差,且在界面间形成了从 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层指向 GaN 层的内建电场.据文献<sup>[45]</sup>报道,内建电场能够提高光生电子-空穴对的分离,可推测该异质结界面的光生电子-空穴对在内建电场的作用下能够更好的分离,这对载流子的迁移以及光催化能力的提高大有裨益.

通过上述分析,可知异质结的界面间有电荷的转移,为了进一步阐明异质结间的电荷转移的具体情况,计算了平衡距离时异质结的电荷差分密度,如图 4(d) 所示.在 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结界面,电荷从 GaN 耗尽,在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 处积累,说明界面间的电荷从 GaN 向 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 转移,在界面处形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 指向 GaN 的内建电场,极大地减少了电子-空穴对的复合,有效地提高了体系的光催化性能,这与功函数的结果分析一致.

### 3.3 电场

引入外加电场是一种调节带隙和改变异质结构固有特性的有效策略<sup>[31]</sup>,故设置电场方向垂直于 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结平面( $c$ 方向).图 5 是 GaN/

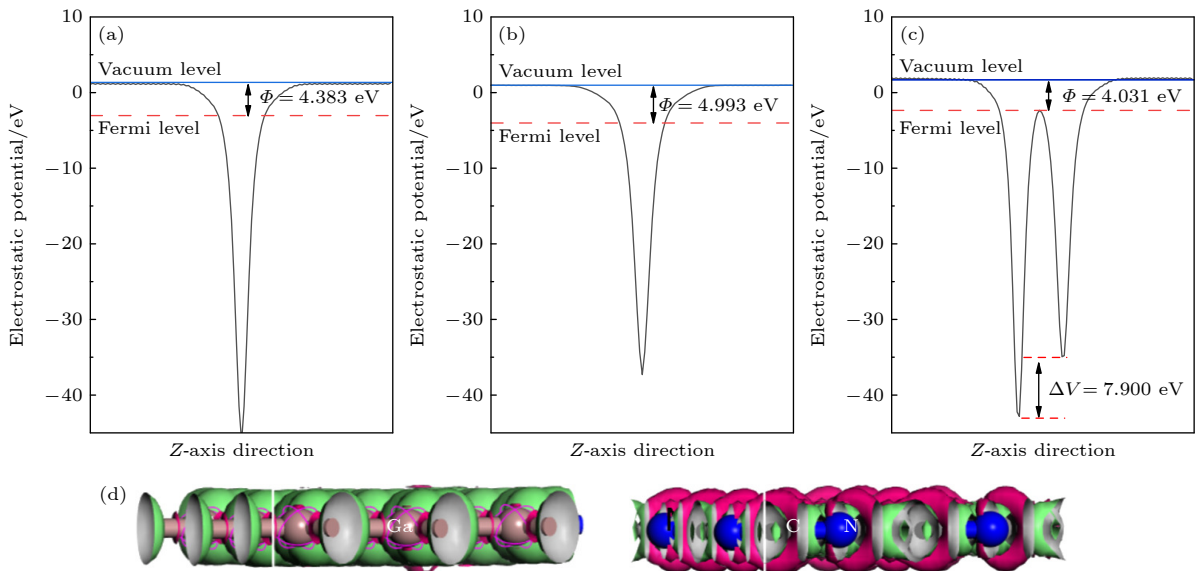


图 4 (a) 单层 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 功函数; (b) 单层 GaN 功函数; (c) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结功函数; (d) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的三维差分电荷密度图 (绿色和紫色分别表示电荷耗尽和电荷积累)

Fig. 4. Work function of (a) monolayer g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) monolayer GaN and (c) GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction; (d) three-dimensional differential charge density diagram of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction (green and purple represent charge depletion and charge accumulation, respectively).

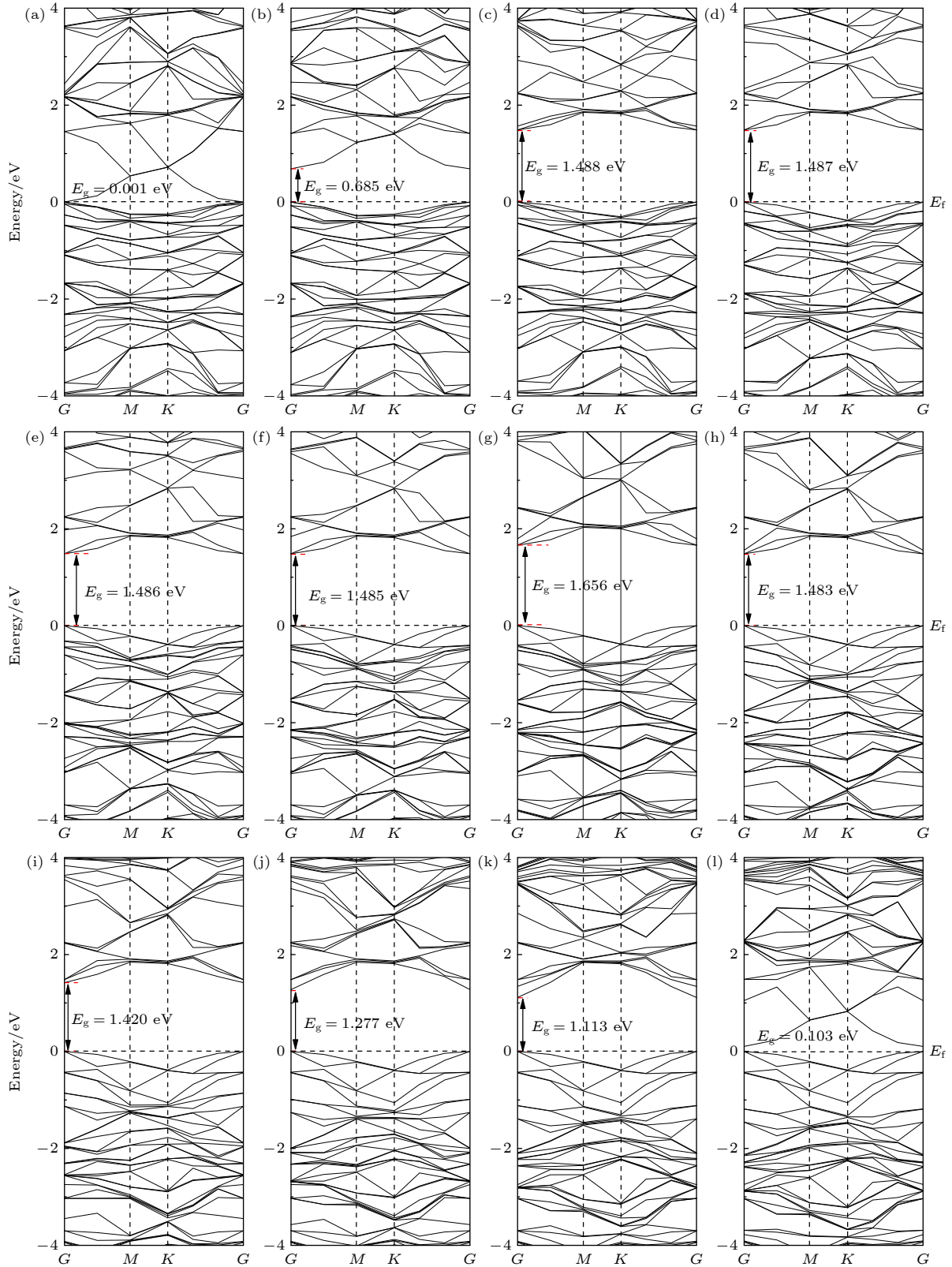


图 5 在不同外加电场 ( $-0.6$ — $0.5$  V/Å) 下 GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 异质结的能带结构图, 能量零点设置为费米能级 (a)  $-0.6$  V/Å; (b)  $-0.5$  V/Å; (c)  $-0.4$  V/Å; (d)  $-0.3$  V/Å; (e)  $-0.2$  V/Å; (f)  $-0.1$  V/Å; (g)  $0$  V/Å; (h)  $0.1$  V/Å; (i)  $0.2$  V/Å; (j)  $0.3$  V/Å; (k)  $0.4$  V/Å; (l)  $0.5$  V/Å

Fig. 5. Energy band structure of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction under different applied electric fields, with the energy zero set as the Fermi level: (a)  $-0.6$  V/Å; (b)  $-0.5$  V/Å; (c)  $-0.4$  V/Å; (d)  $-0.3$  V/Å; (e)  $-0.2$  V/Å; (f)  $-0.1$  V/Å; (g)  $0$  V/Å; (h)  $0.1$  V/Å; (i)  $0.2$  V/Å; (j)  $0.3$  V/Å; (k)  $0.4$  V/Å; (l)  $0.5$  V/Å.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结在不同电场 ( $-0.6\text{--}0.5\text{ V/\AA}$ ) 下的能带结构. 可发现  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结在电场的作用下带隙均有不同程度的减小, 且仍为直接带隙, 这能够避免电子在跃迁时发生的弛豫过程, 从能量利用的角度来说, 直接带隙的材料对光的利用率更好一些. 结合图 6 可知: 当施加  $-0.4\text{ V/\AA}$  至  $-0.1\text{ V/\AA}$  的电场时,  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  的带隙变化基本一致, 均约为  $1.486\text{ eV}$ ; 当电场加至  $-0.5\text{ V/\AA}$  时, 异质结的带隙发生了明显变化, 减小到  $0.685\text{ eV}$ , 极大地提高了电子跃迁的概率; 当电场为  $-0.6\text{ V/\AA}$  时, 带隙陡降至  $0.001\text{ eV}$ , 异质结从半导体转变为金属, 这可能是由于沿着外电场方向的电荷发生局域化, 导致电荷局限在原子平面上, 使平面内的电荷发生离域化. 当施加  $0\text{--}0.4\text{ V/\AA}$  的正电场时, 可以观察到  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  的带隙逐渐减小, 且呈现出近似线性的变化, 后在  $0.5\text{ V/\AA}$  时带隙陡降至  $0.103\text{ eV}$ ,  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  由半导体转变为金属. 此外, 在电场调控的研究中发现未加电场的  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  属于 I 型异质结, 而施加高于  $0.3\text{ V/\AA}$  以及低于  $-0.4\text{ V/\AA}$  的电场不仅可以实现带隙的降低, 还能使异质结的能带排列由 I 型向 II 型过渡, 有效地实现光生电子-空穴对的分离, 与 Ye 等<sup>[30]</sup> 外电场能够改变能带排列的结论一致. 上述结果表明, 外电场可以有效地调节  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结的能带结构, 使得电子从价带跃迁至导带更加容易, 促进了异质结界面间的电荷转移, 有利于提高其光催化活性.

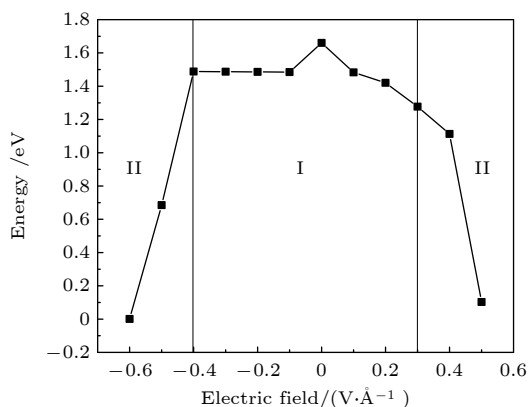


图 6  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  能带结构随外电场的变化

Fig. 6. Variation trend of  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  band gap width with external electric field.

## 4 结论

本文基于第一性原理, 主要研究了  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$

$\text{C}_3\text{N}_4$  范德瓦耳斯异质结的电子性质, 包括堆垛方式、层间距以及外电场的影响. 结论如下:  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  范德瓦耳斯异质结具有极低的晶格失配率 (0.9%) 及晶格失配能 ( $-1.230\text{ meV/\AA}^2$ ), 表明该异质结的稳定性很高. 从电子结构可知, 异质结的带隙为  $1.656\text{ eV}$ , 且基本保留了单层  $\text{GaN}$  和单层  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的性质, 可作为直接带隙半导体材料. 进一步的计算表明, 异质结内的电荷主要是由  $\text{GaN}$  向  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  转移, 在界面处形成了内建电场, 有效抑制了光生电子-空穴对的复合, 这对载流子的迁移以及光催化能力的提高大有裨益. 当外加正负电场作用时, 异质结的带隙有不同程度的减小; 当外加电场为  $-0.6\text{ V/\AA}$  和  $0.5\text{ V/\AA}$  时, 异质结发生了半导体-金属相变; 在外加电场高于  $0.3\text{ V/\AA}$  以及低于  $-0.4\text{ V/\AA}$  时, 异质结的能带排列由 I 型向 II 型过渡, 更好地实现光生电子-空穴对的分离, 进一步提高体系的光催化活性. 因此, 外电场可以有效地调节  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  异质结的禁带宽度, 使得电子从价带跃迁至导带更加容易, 促进了异质结界面间的电荷转移, 有利于提高其光催化活性. 上述结论为  $\text{GaN}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  范德瓦耳斯异质结在光催化领域的应用提供了必要的参考.

## 参考文献

- [1] Cao S W, Yu J G 2014 *Phys. Chem. Lett.* **5** 2101
- [2] Mao N, Gao X M, Zhang C, Shu C, Ma W Y, Wang F, Jiang J X 2019 *Dalton. T.* **48** 14864
- [3] Antil B, Kumar L, Ranjan R, Shenoy S, Tarafder K, Gopinath C S, Deka S 2021 *ACS Appl. Energy. Mater.* **4** 3118
- [4] Fu J W, Xu Q L, Low J X, Jiang C J, Yu J G 2019 *A Appl. Catal. B-Environ.* **243** 556
- [5] Song Y H, She X J, Yi J J, Mo Z, Liu L, Xu H, Li H M 2017 *Phys. Status. Solidi. A* **214** 1600704
- [6] Na S, Seo S, Lee H 2020 *Catalysts* **10** 679
- [7] Ali S M, Khan M A M, ALKhurairji T S 2020 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **31** 14901
- [8] Eisa M H 2019 *Results Phys.* **13** 102330
- [9] Tong T, Zhu B C, Jiang C J, Cheng B, Yu J G 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 1175
- [10] Zhu B C, Zhang L Y, Cheng B, Yu Y, Yu J G 2021 *Chin. J. Catal.* **42** 115
- [11] Li H H, Wu Y, Li L, Gong Y Y, Niu L Y, Liu X J, Wang T, Sun C Q, Li C 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 735
- [12] Liu X L, Ma R, Zhuang L, Hu B W, Chen J R, Liu X Y, Wang X K 2021 *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **51** 751
- [13] Li S J, Li Y Y, Shao L X, Wang C D 2021 *ChemistrySelect* **6** 181
- [14] Ariyanti D, Mukhtar S, Ahmed N, Liu Z, Dong J, Gao W 2020 *Int. J. Mod. Phys. B* **34** 2040067
- [15] Li J Y, Liu B K, Han X L, Liu B B, Jiang J X, Liu S R, Zhang J T, Shi H Z 2021 *Sep. Purif. Technol.* **261** 118306



- [16] Wang G R, Jin Z L 2019 *Chemistry Select* **4** 3602
- [17] Xu Q L, Zhu B C, Jiang C J, Cheng B, Yu J G 2018 *Solar RRL* **2** 1800006
- [18] Zhang M, Liu X Z, Zeng X, Wang M F, Shen J Y, Liu R Y 2020 *Chem. Phys. Lett.* **X 7** 100049
- [19] Ye C Y, Wang R, Wang H Y, Jiang F B 2020 *BMC Chemistry* **14** 65
- [20] Al-Zaqri N, Ahmed M A, Alsalmeh A, Alharthi F, Alsyahi A, Elmahgary M G, Galal A H 2021 *J. Mater. Sci-Mater. El.* **32** 2601
- [21] Ai C Z, Li J, Yang L, Wang Z P, Wang Z, Zeng Y M, Deng R, Lin S W, Wang C Z 2020 *Chem. Sus. Chem.* **13** 4985
- [22] Ma X G, Chen C, Hu J S, Zheng M K, Wang H H, Dong S J, Huang C Y, Chen X B 2019 *J. Alloy. Compd.* **788** 1
- [23] Xue Z, Zhang X Y, Qin J Q, Liu R P 2020 *Appl. Surf. Sci.* **510** 145489
- [24] Wu F, Zhang Z B, Cheng Z P, Zhou R Z, Lin Y L, Liu Y H, Wang Y Q, Cao X H, Liu M G, Liu Y H 2021 *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **329** 1125
- [25] Lou P, Lee J Y 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 14289
- [26] Shu H B 2020 *Mat. Sci. Eng. B-Adv.* **261** 114672
- [27] Sivasamy R, Paredes-Gil K, Quero F 2022 *Physica. E* **135** 114994
- [28] Wang J, Shu H B, Liang P, Wang N, Cao D, Chen X S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 3861
- [29] Li X R, Dai Y, Ma Y D, Han S H, Huang B B 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 4230
- [30] Ye J X, Liu J W, An Y K 2020 *Appl. Surf. Sci.* **501** 144262
- [31] Bai K F, Cui Z, Li E L, Ding Y C, Zheng J S, Liu C, Zheng Y P 2020 *Vacuum* **180** 109562
- [32] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Krist. Cryst. Mater.* **220** 567
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 73005
- [35] Chadi D J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1746
- [36] Wei Y, Ma X G, Zhu L, He H, Huang C Y 2017 *Acta. Phys. Sin.* **66** 087101 (in Chinese) [危阳, 马新国, 祝林, 贺华, 黄楚云 2017 *物理学报* **66** 087101]
- [37] Ma X G, Hu J S, He H, Dong S J, Huang C Y, Chen X B 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 5507
- [38] Liu J J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 28417
- [39] Guo L J, Hu J S, Ma X G, Xiang J 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 097101 (in Chinese) [郭丽娟, 胡吉松, 马新国, 项炬 2019 *物理学报* **68** 097101]
- [40] Liao J M, Sa B S, Zhou J, Ahuja R, Sun Z 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17594
- [41] Ivanov A S, Miller E, Boldyrev A I, Kameoka Y, Sato T, Tanaka K 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 12008
- [42] Yeoh K H, Yoon T L, Lim T L, Rusi, Ong D S 2019 *Superlattice. Microst.* **130** 428
- [43] Zhang L L, Xia T, Liu G A, Lei B C, Zhao X C, Wang S X, Huang Y N 2019 *Acta. Phys. Sin.* **68** 017401 (in Chinese) [张丽丽, 夏桐, 刘桂安, 雷博程, 赵旭才, 王少霞, 黄以能 2019 *物理学报* **68** 017401]
- [44] Pham T A, Ping Y, Galli G 2017 *Nat. Mater.* **16** 401
- [45] Liu Z R, Yu X, Li L L 2020 *Chinese J. Catal.* **41** 534

# First-principles study of influence of electric field on electronic structure and optical properties of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction\*

Liu Chen-Xi<sup>1)</sup> Pang Guo-Wang<sup>1)</sup> Pan Duo-Qiao<sup>1)</sup> Shi Lei-Qian<sup>1)</sup>  
 Zhang Li-Li<sup>1)†</sup> Lei Bo-Cheng<sup>1)‡</sup> Zhao Xu-Cai<sup>1)††</sup> Huang Yi-Neng<sup>1)2)</sup>

1) (*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 7 December 2021; revised manuscript received 6 January 2022 )

## Abstract

In this paper, the stability, electronic structure, optical properties, and work function of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction are studied by using the first-principles plane wave ultra-soft pseudopotential method based on density functional theory. The electric field effect is also considered. The results show that the total energy for each of the three stacking modes changes little for using the two different dispersion correction methods, i.e. Tkatchenko-Scheffler and Grimme, and the total energy of mode II is the lowest, indicating that the structure of mode II is the most stable. The lattice mismatch ratio and lattice mismatch energy of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> van der Waals heterojunction are very low, indicating that the heterojunction has good stability. The heterojunction retains the basic electronic properties of GaN and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to a great extent and can be used as a direct bandgap semiconductor material. It can be known from the work function and differential charge diagram that the charge on the heterojunction interface is transferred from GaN to g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and a built-in electric field orientating g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from GaN is formed at the interface. The built-in electric field of the heterojunction can effectively separate the photogenerated electron-hole pairs, which is conducive to improving the photocatalytic capability of the system. Further analysis shows that the applied electric field reduces the bandgap of GaN/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure to varying degrees. It makes it easier for electrons to transit from valence band to conduction band, which is conducive to improving the photocatalytic activity of the system. In addition, when the applied electric field is  $-0.6$  V/Å and  $0.5$  V/Å separately, the semiconductor metal phase transition occurs in the heterojunction. When the applied electric field is higher than  $0.3$  V/Å and lower than  $-0.4$  V/Å, in the energy band arrangement of the heterojunction there occurs the transition from type I to type II. This can better realize the separation of photogenerated electron-hole pairs and further improve the photocatalytic capacity of the system. Therefore, the construction of heterojunction and application of external electric field proposed in this work constitute an effective means to improve the photocatalytic activity of the system.

**Keywords:** electronic structure, optical properties, work function, external electric field

**PACS:** 73.40.Lq, 71.20.-b, 31.15.es, 36.20.Kd

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212261

\* Project supported by the Open Project of Key Laboratory of Xinjiang, China (Grant No. 2021D04015), the Xinjiang Research Projects for Colleges and Universities, China (Grant No. XJEDU2021Y044), the Yili Normal University Start-up Fund for the Doctor, China (Grant No. 2021YSBS009), and the Xinjiang Innovative Projects for Graduate Students, China (Grant No. XJ2021G323).

† Corresponding author. E-mail: [suyi2046@sina.com](mailto:suyi2046@sina.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [lbc0428@sina.com](mailto:lbc0428@sina.com)

†† Corresponding author. E-mail: [zxc85619876@sina.com](mailto:zxc85619876@sina.com)