

# 掺杂和点缺陷调控 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结 光解水性能的第一性原理研究

温俊青<sup>1</sup>, 王嘉辉<sup>1</sup>, 张建民<sup>2</sup>

(1. 西安石油大学理学院, 西安 710065;

2. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

**摘要** 采用第一性原理计算方法研究了 C, Pd 元素掺杂及点缺陷 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的电子结构、光学性质及光催化性能. 计算结果表明, 本征 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结具有 0.66 eV 的直接带隙, 带边位置呈现 II 型能带排列. 掺杂和缺陷可以有效减小 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的带隙, Pd@Zn 为磁性半导体, V<sub>Mo</sub> 和 V<sub>Zn</sub> 体系具有磁性半金属特性. 掺杂和缺陷使 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结禁带之中出现杂质能级, 有利于电子跃迁, 吸收范围扩展至红外波段, 在可见光范围(500~760 nm)内的光吸收系数提高. 本征、掺杂与缺陷 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结体系界面处均存在由 ZnO 层指向 MoS<sub>2</sub> 层的内建电场, 促使本征 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结, C@S<sub>2</sub>, Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub> 和 V<sub>O</sub> 体系形成直接 Z 型异质结, 促进了光生电子-空穴对的有效分离. 异质结的带边电位跨过 pH=0 和 7 时的氧化还原电位, 表明这些异质结可以在强酸溶液与中性溶液条件下进行氧化还原反应, 且载流子具有较强的氧化还原能力. 研究结果为基于 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的设计提供了理论参考.

**关键词** MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结; 掺杂缺陷; 电子结构; 光催化性能

中图分类号 O641.12

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240380

## First-principles Study of Doping and Point Defects Modulating the Photodissociative Water Properties of MoS<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction

WEN Junqing<sup>1\*</sup>, WANG Jiahui<sup>1</sup>, ZHANG Jianmin<sup>2</sup>

(1. School of Science, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract** The electronic structures, optical properties and photocatalytic performance of MoS<sub>2</sub>/ZnO heterojunction doping with C and Pd elements and point defects were studied using first principles calculations. The stable sites of C and Pd atom doping MoS<sub>2</sub>/ZnO heterojunction is S<sub>2</sub> and Zn site, and the stable defect point is Zn defect. The analysis of electronic structures shows that band edge position of the intrinsic MoS<sub>2</sub>/ZnO presents a type II band alignments with a direct band gap of 0.66 eV. Doping and defects can effectively regulate the band gap of MoS<sub>2</sub>/ZnO. Pd@Zn system exhibits magnetic semiconductor, V<sub>Mo</sub> and V<sub>Zn</sub> systems exhibit magnetic metallic properties. Doping and defects increase the light absorption coefficient of MoS<sub>2</sub>/ZnO heterojunction in the visible light range (500—760 nm). Intrinsically, there is a built-in electric field from ZnO layer to MoS<sub>2</sub> layer at the interface in the doping and defective MoS<sub>2</sub>/ZnO, which promotes charge transfer from ZnO layer to MoS<sub>2</sub> layer. The charge transfer amount of Pd@Zn, C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn increases. The intrinsic MoS<sub>2</sub>/ZnO, C@S<sub>2</sub>, Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub> and V<sub>O</sub> systems form direct Z-type

收稿日期: 2024-08-05. 网络首发日期: 2024-10-28.

联系人简介: 温俊青, 女, 博士, 副教授, 主要从事半导体性能方面的研究. E-mail: wenjq2013@163.com

基金项目: 陕西省自然科学基金(批准号: 2023-JC-YB-028)和西安石油大学研究生创新和实践能力培养计划项目(批准号: YCS23113091)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China(No.2023-JC-YB-028) and the Xi'an Shiyou University Postgraduate Innovation and Practical Ability Cultivation Program Project, China(No.YCS23113091).

heterojunctions, which promote the effective separation of photo generated electron hole pairs. The band edge potential of  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{C@S}_2$ ,  $\text{Pd@Zn}$ ,  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  and  $V_0$  crosses the oxidation-reduction potential at  $\text{pH}=0$  and  $7$ , indicating that these heterojunctions can undergo oxidation-reduction reactions under strong acid solution and neutral solution conditions, and the carriers have strong oxidation-reduction ability.

**Keywords**  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$  heterojunction; Doping and defect; Electronic structure; Photocatalytic property

二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )在自然界中具有辉钼矿的性质,是过渡金属硫族化合物(TMDs)中被广泛研究的一种材料,因其具有优良的电子<sup>[1,2]</sup>、热<sup>[3]</sup>和光学特性而备受关注<sup>[4,5]</sup>。在结构上,块状 $\text{MoS}_2$ 是平面的堆叠,其中,S-Mo-S原子以六边形排列紧密堆积,相邻平面通过范德华相互作用结合在一起。利用光学吸收和光致发光技术对几层 $\text{MoS}_2$ 进行研究的实验结果表明,块状 $\text{MoS}_2$ 是带隙为 $1.29\text{ eV}$ 的间接带隙半导体。当 $\text{MoS}_2$ 厚度由块体变为单层时,带隙会随之由间接带隙转变为直接带隙( $1.87\text{ eV}$ )<sup>[6-8]</sup>。由于 $\text{MoS}_2$ 材料的光吸收效率较低和光生载流子的寿命较长,这导致了光电探测器的响应率低和响应时间缓慢。此外,入射光在 $\text{MoS}_2$ 中的传输路径短也限制了光吸收效率,从而影响了其光电性能<sup>[9,10]</sup>。另一方面,氧化锌( $\text{ZnO}$ )是第三代宽禁带半导体的典型代表,由于其 $3.37\text{ eV}$ <sup>[11]</sup>的直接带隙被广泛用于场发射等领域<sup>[12-18]</sup>。为了进一步提升 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{ZnO}$ 的光电性能,将两种材料组合构建异质结是一种非常有效的方法, $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结在界面处形成的内建电场有助于促进光生载流子的分离和迁移,从而提高光响应率和光响应速度<sup>[19,20]</sup>。Xiao等<sup>[21]</sup>将 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{WSe}_2$ 结合成异质结,相比于单层 $\text{WSe}_2$ ,其光电化学(Photoelectrochemical, PEC)电流在日光下提升了 $5.6$ 倍,入射光电转换效率(Incident photo-to-current conversion efficiency, IPCE)在可见光范围内增强了 $50\%$ 。Nayak等<sup>[22]</sup>构造了 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}/\text{WS}_2$ 三层异质结,结果表明,异质结拥有远高于单层 $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 和 $\text{WS}_2$ 的电子迁移率( $454.12\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、可见光区域吸收强度( $8.54\times 10^5\text{ cm}^{-1}$ )和太阳能制氢(STH)效率( $16.83\%$ ),可显著提高光催化效率,适用于整体水分解。Yao等<sup>[23]</sup>构建了 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结,并设计了6种不同的堆垛方式,证明了AB-Zn型堆垛方式是最稳定的。构成异质结后,在 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{ZnO}$ 之间的界面附近形成内置电场,促进光生载流子分离。Zhang等<sup>[24]</sup>构建了二维 $\text{ZnO}/\text{MoS}_2$ 异质结的一维界面模型,发现在一维异质结锯齿形界面处存在类似于石墨烯狄拉克锥的能带结构,拥有 $4.5\times 10^5\text{ m/s}$ 的费米速度,与石墨烯相当。

除构建异质结外,掺杂与空位缺陷同样是调控材料光电性质与催化活性的主要方法<sup>[25-27]</sup>,掺杂元素可以在材料的禁带中心引入杂质能级,从而捕获光生电子或空穴,减少载流子复合,增强光吸收效果<sup>[28]</sup>,且相较于单掺杂,共掺杂异质结往往表现出更好的性能<sup>[29,30]</sup>。Khan等<sup>[31]</sup>和Shen等<sup>[32]</sup>发现非金属和金属元素共掺入 $\text{GaN}$ 后,其带隙变小且光催化活性得到提高;Eisa<sup>[33]</sup>通过计算发现Cd共掺杂 $\text{GaN}$ 使带隙减小,光学性能得到提高;Ma等<sup>[34]</sup>发现 $\text{GaAs}$ 体系掺入Cu元素后体系带隙明显变窄,有利于电子的跃迁,同时吸收光谱出现红移,拓宽了其光响应范围,吸收系数增大,对光的吸收能力得到增强。可见,金属元素的掺杂可以提供额外的电子态或改变能带结构,进而影响光的吸收和发射行为。另一方面,光催化析氢反应通常需要贵金属作为催化剂,Pd元素作为其中的代表,能够很大程度上提高催化活性<sup>[35]</sup>。C原子掺杂可以有效分离电子-空穴对<sup>[36]</sup>,Lin等<sup>[37]</sup>通过C掺杂 $\text{ZnO}$ ,在其价带上方形成一个中间能级来缩小 $\text{ZnO}$ 的带隙,使得C掺杂 $\text{ZnO}$ 不仅具有 $95\%$ 的最大IPCE值,且在 $400\text{ nm}$ 的单色波长处的IPCE高达 $26.6\%$ ,显著提高了可见光区域的光利用率和转换效率。

目前,对于 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结的研究大多集中于本征异质结的电子结构与光学性质,采用掺杂或缺陷调控 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结光电性质与光催化性能的研究相对较少。基于此,为了进一步提高 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结的光电性质与催化性能,本文采用替位掺杂C, Pd原子以及点空位缺陷的手段对 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结的电子结构进行调控,分析了两种调控手段对 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结光电性质与光催化性能的影响。

## 1 计算方法

所有计算均采用第一性原理计算软件包VASP<sup>[38]</sup>完成,离子实与价电子的相互作用采用投影

缀加平面波描述<sup>[39]</sup>, 电子与电子的交换关联采用广义梯度近似下的PBE泛函描述<sup>[40]</sup>. 使用Monkhorst-Pack<sup>[41]</sup>方法对2D布里渊区进行采样,  $K$ 点设置为 $5 \times 5 \times 1$ 用于结构优化,  $7 \times 7 \times 1$ 用于电子结构计算. 截止能量选取为550 eV, 力和总能量的收敛判据分别为0.3 eV/nm和 $10^{-3}$  eV/atom. 为了消除周期性导致的相邻层间耦合作用, 沿 $z$ 轴方向设置了1.5 nm的真空层. 所有计算均考虑了自旋极化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 理论模型

单层 $\text{MoS}_2$ 呈现六方结构[图1(A)], 层内原子为S-Mo-S的“三明治”结构. 优化后晶格参数为 $a=b=0.319$  nm. 单层 $\text{ZnO}(001)$ 薄膜呈六方结构, 侧面呈现褶皱状结构[图1(C)], 优化后的晶格参数为 $a=b=0.325$  nm. 图1(B)和(D)分别展示了单层 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{ZnO}(001)$ 薄膜的能带图, 单层 $\text{MoS}_2$ 为具有1.67 eV的直接带隙半导体.  $\text{ZnO}(001)$ 薄膜具有3.11 eV的直接带隙, 以上计算结果均与已有实验结果相似<sup>[11,42-44]</sup>.

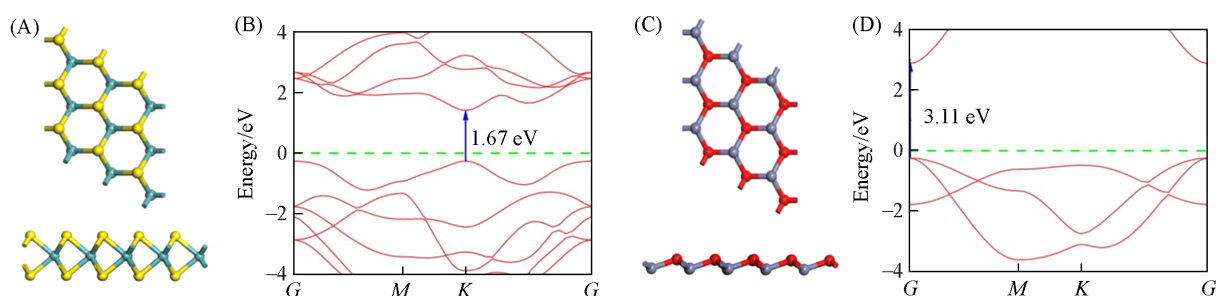


Fig. 1 Top and side views of  $\text{MoS}_2$  mono-layer structure(A) and  $\text{ZnO}(001)$  structure(C), energy bands of  $\text{MoS}_2$  mono-layer(B) and  $\text{ZnO}(001)$ (D)

Yellow stands for S atoms, cyan stands for Mo atoms, gray for Zn atoms, and red color represents O atoms.

测试了3种不同的堆垛结构, 分别如图2(A)~(C)所示. 通过将单层 $\text{MoS}_2$   $3 \times 3 \times 1$ 的超胞与单层 $\text{ZnO}(001)$   $3 \times 3 \times 1$ 的超胞交错堆叠来构建. 分别为: 单层 $\text{MoS}_2$ 中的Mo原子直接指向单层 $\text{ZnO}(001)$ 中的O原子, 两层完全重合(记为AA型); 单层 $\text{MoS}_2$ 中的S原子直接指向 $\text{ZnO}(001)$ 层中的O原子, 使得Zn原子位于 $\text{MoS}_2$ 六边形空位中心(记为AB-Zn型); 单层 $\text{MoS}_2$ 中的Mo原子直接指向Zn原子, 使得O原子位于 $\text{MoS}_2$ 六边形空位中心(记为AB-O型). 3种结构计算所得的结合能( $E_b$ )分别为-0.811, -0.795和-0.820 eV, AB-O型结构拥有最低的结合能, 因此后续均以AB-O型 $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ 异质结为基础进行研究.

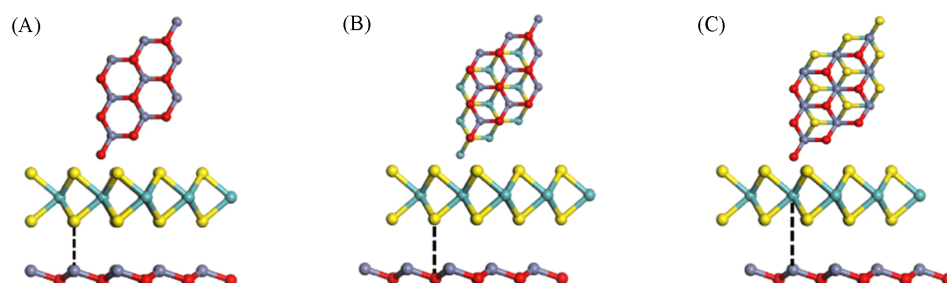


Fig. 2 Stacking structures of AA(A), AB-Zn(B) and AB-O(C)

晶格失配率反映了两种不同晶体材料之间晶格结构的差异程度, 计算如下:

$$\Delta = \frac{|a_1 - a_2|}{a_1} \quad (1)$$

式中:  $\Delta$ 为晶格失配率;  $a_1$ 为 $\text{MoS}_2$ 的晶格常数;  $a_2$ 为 $\text{ZnO}$ 的晶格常数.

计算得出晶格失配率为1.8%, 满足构成异质结对晶格失配率低于5%的要求, 低的晶格失配率说明两种材料较为匹配, 在实验上较易获得.

图3(A)为MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结优化后的结构,掺杂与缺陷点位在图中以黑色虚线圆圈标记出.设计了非金属元素C替换异质结中的非金属原子S1(C@S1),S2(C@S2)和O(C@O),金属元素Pd替换异质结构中的Mo(Pd@Mo)与Zn(Pd@Zn)的单掺杂结构,以及C,Pd分别替换S2与Zn(C@S2&Pd@Zn)的双掺杂结构.通过形成能的计算(表1),确定了稳定结构[图3(B)~(D)].

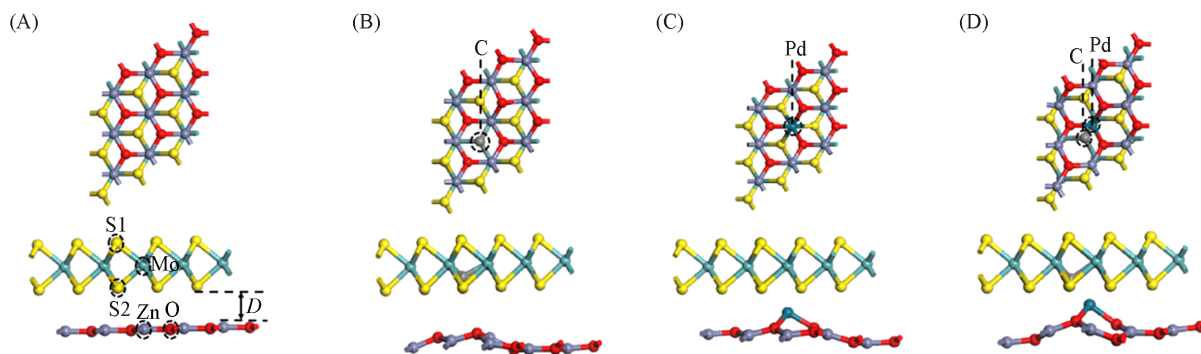


Fig. 3 Doping stabilized structures of MoS<sub>2</sub>/ZnO(A), C@S2(B), Pd@Zn(C) and C@S2&Pd@Zn(D)

Table 1 Comparison of the  $E_f$  of different systems

Structure	$E_f$ /eV	Structure	$E_f$ /eV
C@S1	5.31	$V_{Mo}$	6.56
C@S2	5.24	$V_{S1}$	3.50
C@O	9.59	$V_{S2}$	3.45
Pd@Mo	4.54	$V_O$	4.94
Pd@Zn	-6.49	$V_{Zn}$	2.92
C@S2&Pd@Zn	5.69		

图4(A)~(E)分别为点缺陷的稳定结构,设计了O,S1,S2,Zn和Mo单原子缺陷结构,对应结构分别命名为 $V_O$ , $V_{S1}$ , $V_{S2}$ , $V_{Zn}$ 和 $V_{Mo}$ .

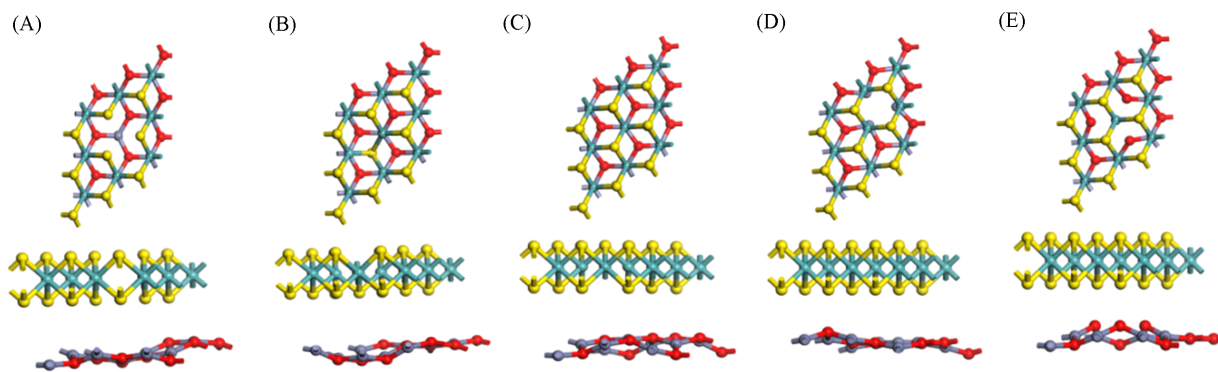


Fig. 4 Structures of monatomic defects of  $V_{Mo}$ (A),  $V_{S1}$ (B),  $V_{S2}$ (C),  $V_O$ (D) and  $V_{Zn}$ (E)

形成能( $E_f$ )是判断二维材料稳定性的重要依据之一,表示体系形成的难易程度,形成能越低,体系越容易形成,晶体结构稳定性越强.掺杂体系形成能的计算如下:

$$E_f = E_{total} - E_{pure} + E_x - E_y \quad (2)$$

式中: $E_{total}$ (eV)代表掺杂或缺陷体系的总能量; $E_{pure}$ (eV)代表本征MoS<sub>2</sub>/ZnO体系的总能量; $E_x$ (eV)代表掺杂原子的能量; $E_y$ (eV)代表被掺杂或缺陷原子的能量.

计算所得各体系的形成能均列于表1中.计算结果显示,在C,Pd掺杂体系中,C@S2和Pd@Zn体系形成能最低,结构最稳定,Pd@Zn体系的形成能为负值,实验也更容易合成.在缺陷体系中, $V_{Zn}$ 体系的形成能最低,结构最稳定.

## 2.2 稳定结构的性质

与本征 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结相比, 掺杂体系 C@S2, Pd@Zn 和 C@S2&Pd@Zn 结构发生了一定的畸变 [图3(B)~(D)], 即掺杂原子附近的键长发生了变化. 表2列出了掺杂与缺陷体系的结构参数.

**Table 2** Layer spacing(*D*), bond length(*d*) and magnetic moment(*M*) of MoS<sub>2</sub>/ZnO, doping and defective systems

Structure	<i>D</i> /nm	<i>d</i> <sub>Mo-S</sub> /nm	<i>d</i> <sub>Zn-O</sub> /nm	<i>d</i> <sub>C-Mo</sub> /nm	<i>d</i> <sub>Pd-O</sub> /nm	10 <sup>23</sup> <i>M</i> /(A·m <sup>2</sup> )
MoS <sub>2</sub> /ZnO	0.319	0.241	0.183	—	—	0
C@S2	0.364	0.242	0.187	0.202	—	0
Pd@Zn	0.251	0.242	0.194	—	0.211	1.681
C@S2&Pd@Zn	0.212	0.241	0.188	0.214	0.221	0
V <sub>Mo</sub>	0.430	0.240	0.187	—	—	1.418
V <sub>S1</sub>	0.411	0.240	0.189	—	—	0
V <sub>S2</sub>	0.409	0.239	0.187	—	—	0
V <sub>O</sub>	0.375	0.241	0.190	—	—	0
V <sub>Zn</sub>	0.361	0.241	0.187	—	—	1.648

由于C原子半径小于S原子, 导致C@S2体系中C—Mo键长小于Mo—S键长, Pd原子半径大于Zn原子, 导致Pd@Zn体系中Pd—O键长大于Zn—O键长. Pd@Zn体系的层间距(*D*)减小, 并且产生磁性, 磁矩为 1.681×10<sup>-23</sup> A·m<sup>2</sup>, ZnO(001)薄膜与MoS<sub>2</sub>单层的距离减小有利于电荷转移. 对于C@S2&Pd@Zn体系, 原子间的键长增大导致*D*变得更小, 小的层间距有助于MoS<sub>2</sub>单层和ZnO(001)薄膜上的电荷转移、光生电子和空穴分离. 相比于本征体系, V<sub>Mo</sub>, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>, V<sub>O</sub>和V<sub>Zn</sub>体系的层间距均有不同程度的增加, 并且在V<sub>Mo</sub>和V<sub>Zn</sub>体系中产生了磁性, 磁矩分别为 1.418×10<sup>-23</sup>和 1.648×10<sup>-23</sup> A·m<sup>2</sup>. 因此, 层间距的增大可能导致能带填充状态和费米能级的改变, 能够暴露出更多的活性位点和不饱和缺陷位, 从而增强其导电性和催化活性, 有效提高了析氢反应和析氧反应的活性.

## 2.3 电子结构特性

为了方便比较各个体系的能带结构与态密度, 均选取*E*=0 eV作为费米能级. 图5(A<sub>1</sub>)~(A<sub>3</sub>)分别展示了本征异质结体系的能带结构和态密度, 可见, 本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结的导带底(CBM)和价带顶(VBM)均位于G点, 表现为直接带隙半导体, 禁带宽度为0.66 eV. 电子自旋向上和自旋向下的能带结构与态密度对称, 说明体系不具有磁性. 本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结中的CBM与VBM分别由MoS<sub>2</sub>层和ZnO层所贡献, 说明在MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结构中形成了II型带排列. 本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结的带隙减小, 说明光生电子从VBM向CBM转移变得更加容易, 促进了电子-空穴对的分离.

图5(B<sub>1</sub>)~(B<sub>3</sub>), (C<sub>1</sub>)~(C<sub>3</sub>)和(D<sub>1</sub>)~(D<sub>3</sub>)分别展示了掺杂体系的能带结构与态密度. 可见, 掺杂体系价带与导带数目明显增多, 在费米能级附近产生了杂质带. C@S2体系导带顶与价带底均位于G点, 表现为直接带隙半导体且带隙为0.41 eV, 该体系自旋向上与自旋向下能带结构完全对称, 说明该掺杂体系为非磁性半导体, 禁带之中出现的杂质能级主要由掺杂原子C 2*p*, S 3*p*与Mo 4*d*态发生杂化而形成. 在Pd@Zn体系中杂质能级分别出现在自旋向上能带结构的价带之中与自旋向下能带结构的导带之中, 该杂质能级主要由Pd 4*d*, Mo 4*d*和O 2*p*态所贡献, 导致自旋向上的能带结构具有0.57 eV的直接带隙而自旋向下的能带结构具有0.66 eV的间接带隙, 自旋向上与自旋向下的能带结构并不对称, 该体系表现为磁性半导体且总磁矩为 1.681×10<sup>-23</sup> A·m<sup>2</sup>.

图6为磁性体系的自旋电荷密度图, 黄色表示正向自旋电荷密度, 青色表示反向自旋电荷密度. 由图6(A)可见, Pd@Zn体系总磁矩主要由Pd和O原子所贡献的正向磁矩(分别为 0.794×10<sup>-23</sup>和 0.442×10<sup>-23</sup> A·m<sup>2</sup>)组成. 由态密度图可分析出, 该磁性是由于Pd 4*d*轨道电子局域自旋和Mo 4*d*, O 2*p*轨道电子产生自旋交互相关作用, Pd, Mo和O原子的轨道电子受此作用的影响发生杂化从而使体系具有磁性. 由图5(D<sub>1</sub>)~(D<sub>3</sub>)可见, C@S2&Pd@Zn价带顶与导带底分别位于G点与M点, 体系表现为间接带隙半导体, 带隙为0.36 eV, 并且在费米能级附近, 由于掺杂原子Pd 4*d*态与O 2*p*态发生杂化, 产生新的杂化峰, 使得电子更易由价带跃迁到导带, 电子的迁移率提升.

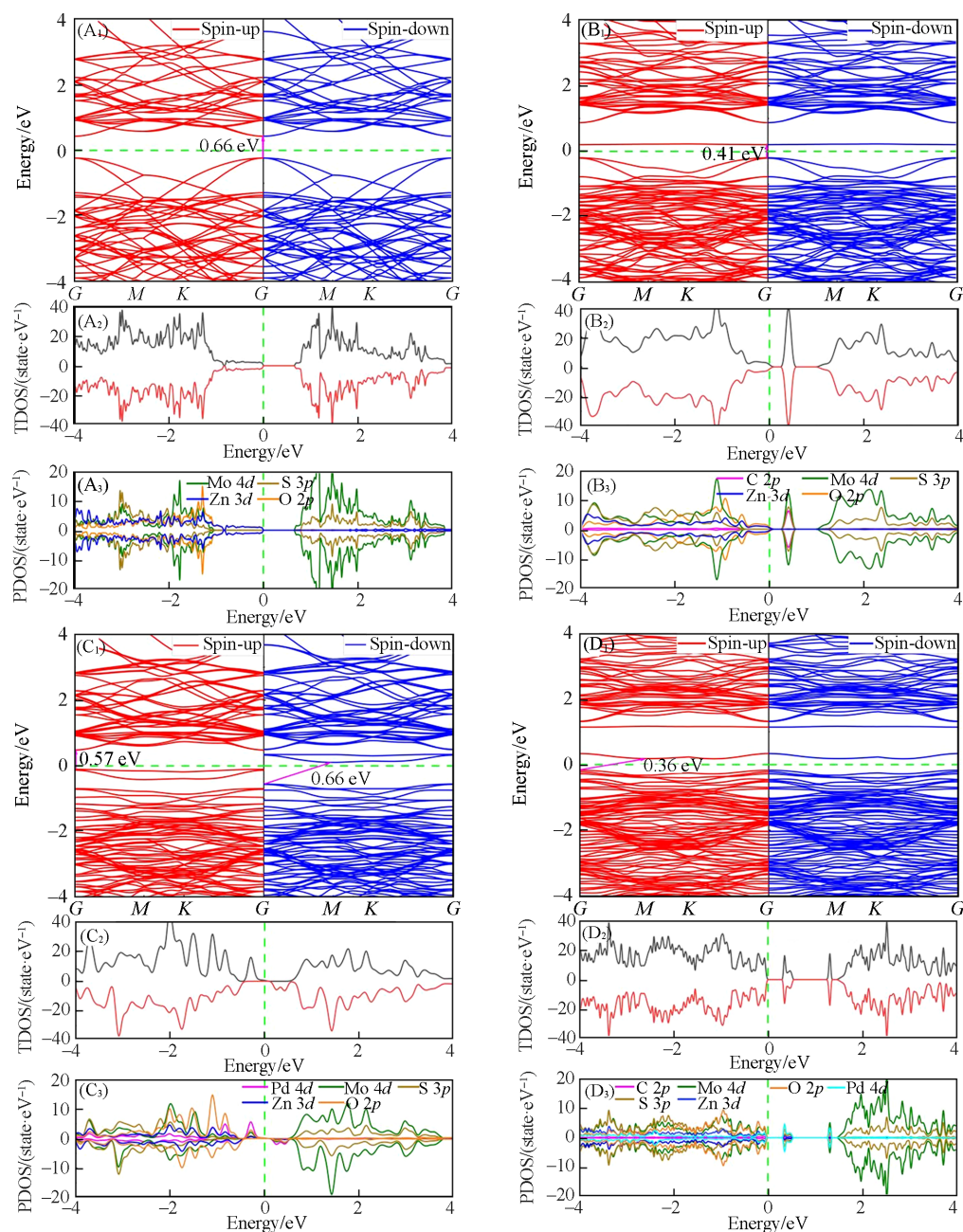


Fig. 5 Band structures and density of states of  $\text{MoS}_2/\text{ZnO}$ (A<sub>1</sub>–A<sub>3</sub>),  $\text{C}@S_2$ (B<sub>1</sub>–B<sub>3</sub>),  $\text{Pd}@Zn$ (C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>) and  $\text{C}@S_2\&\text{Pd}@Zn$ (D<sub>1</sub>–D<sub>3</sub>)

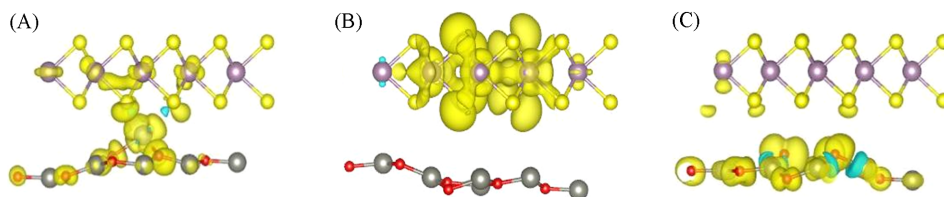


Fig. 6 Spin charge density diagrams of  $\text{Pd}@Zn$ (A),  $V_{\text{Mo}}$ (B) and  $V_{\text{Zn}}$ (C)

图7展示了缺陷体系的能带结构与态密度。  $V_{\text{Mo}}$  体系中费米能级进入价带，并且其自旋向上与自旋向下能带结构不对称，说明该体系具有磁性且呈现出金属性，这可能是由于Mo原子空位使得原本用于与S原子形成共价键的部分减少，导致未被电子占据的能态增加，使得价带上移。结合图6(B)可见，  $V_{\text{Mo}}$  体系总磁矩主要由Mo空位相邻S原子与Mo原子所贡献的正向磁矩(分别为  $0.869 \times 10^{-23}$  和  $0.559 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ )组成，总磁矩为  $1.418 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。  $V_{\text{S1}}$  体系价带顶与导带底均位于G点，该体系表现

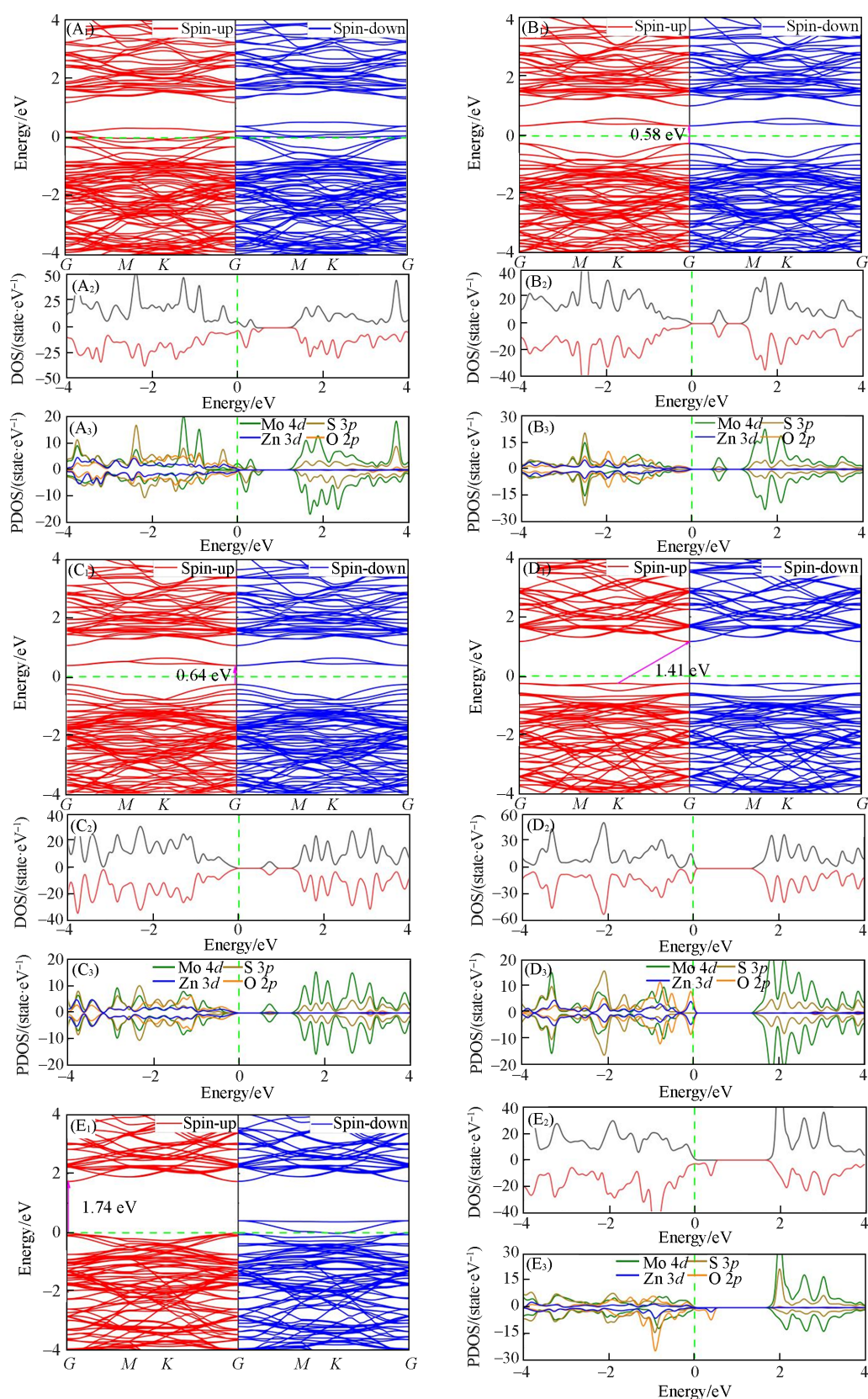


Fig. 7 Band structures and density of states of  $V_{Mo}(A_1-A_3)$ ,  $V_{S1}(B_1-B_3)$ ,  $V_{S2}(C_1-C_3)$ ,  $V_O(D_1-D_3)$  and  $V_{Zn}(E_1-E_3)$

为直接带隙半导体且带隙为 0.58 eV。  $V_{S2}$  体系的能带结构与  $V_{S1}$  体系相近，具有 0.64 eV 的直接带隙半导体，  $V_{S1}$  体系与  $V_{S2}$  体系禁带中杂质能级均由 Mo 4d 轨道所贡献，且该杂质能级位于禁带中央，属于深能级杂质能级，该能级可作为非平衡载流子的复合中心，有利于促进载流子的复合。  $V_O$  体系的缺陷带

转移到了价带之中,使得禁带之中未被电子占据导致带隙增大,该体系价带顶与导带底分别位于 $K$ 点与 $G$ 点,因此该体系表现为间接带隙半导体,并且带隙为1.41 eV.  $V_{Zn}$ 体系中自旋向上与自旋向下能带结构在费米能级附近出现明显劈裂,自旋向上能带结构的带隙为1.74 eV,表现为半导体性质,自旋向下能带结构中价带能级穿过费米面,表现为金属性质,因此,  $V_{Zn}$ 体系整体表现为磁性半金属性,总磁矩为 $1.648 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ . 价带上移可能是由于Zn原子空位产生额外的受主能级,容易捕获电子从而增加空穴浓度. 结合图6(C)可以看出,  $V_{Zn}$ 体系总磁矩主要由O原子与Zn原子所贡献. Zn空位相邻的O原子悬挂键贡献正向磁矩( $1.288 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ),而邻近Zn原子贡献了正向磁矩与部分反向磁矩( $0.295 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ). 缺陷以及掺杂体系的能带图的价带顶和导带底都非常平坦,导致体系拥有较大的态密度.

## 2.4 光学性质

光吸收系数能直接反映异质结对太阳能的利用率. 因此,计算了C@S2, Pd@Zn, C@S2&Pd@Zn,  $V_{Mo}$ ,  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$ ,  $V_{Zn}$ 和 $V_O$ 的光吸收系数 $\alpha(\omega)$ <sup>[45,46]</sup>:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \frac{v}{c} [(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式中: $v$ (Hz)为光子频率; $c$ (m/s)为真空中的光速; $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 分别为复介电函数 $\epsilon(\omega)$ 的实部和虚部.

图8(A)展示了掺杂体系的光吸收曲线. ZnO(001)薄膜由于其大的带隙和更快的内部电荷复合,导致了光吸收范围主要集中在紫外光区域,在可见光(400~760 nm)区域几乎没有响应. 单层MoS<sub>2</sub>由于其较窄的带隙,在可见光区域也表现出良好的光吸收效率. 本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结在可见光范围的光吸收活性略有提高,这是由于构成异质结之后带隙有明显的减小,能够吸收能量范围更广的光子,并且抑制了电子-空穴对的复合. C@S2, Pd@Zn和C@S2&Pd@Zn体系带隙进一步减小,在价带与导带之间形成了新的局域杂质能级,使得电子能够从价带顶到杂质能级、杂质能级到导带底跃迁,增强了C@S2, Pd@Zn和C@S2&Pd@Zn体系在可见光区域的吸收系数,吸收光谱扩展到红外光区,其中,C@S2&Pd@Zn体系在620~740 nm范围内的光吸收系数最高. 图8(B)展示了缺陷体系的吸收光谱, $V_{Mo}$ ,  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$ ,  $V_{Zn}$ 和 $V_O$ 体系在橙光区到红外光区表现出良好的光吸收系数,其中, $V_{Zn}$ 体系在可见光区的光吸收率总体高于 $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$ ,  $V_O$ 和 $V_{Mo}$ 体系,与本征MoS<sub>2</sub>/ZnO相比,缺陷体系在560~760 nm的可见光范围以及红外光区域的光吸收系数与光响应强度均有所增强.

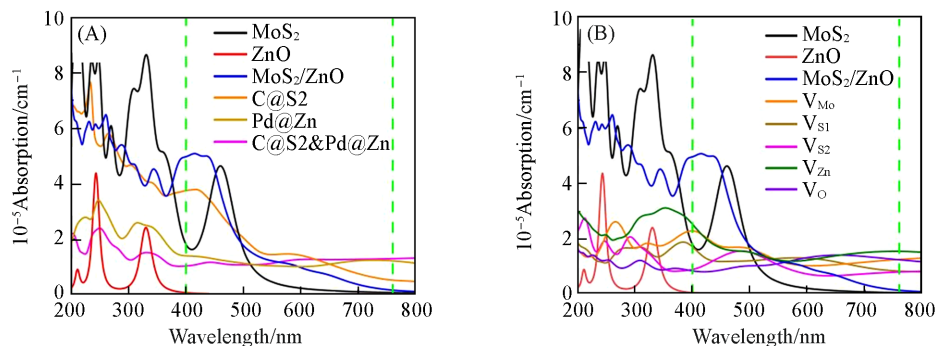


Fig. 8 Optical absorption spectra of doping systems(A) and defective systems(B)

## 2.5 差分电荷密度与功函数

图9给出了本征、掺杂和缺陷体系沿着 $z$ 轴方向的二维平面平均差分电荷密度分布,正负值分别代表电子的沉积和耗尽<sup>[47]</sup>,黄色表示电荷积累,青色表示电荷耗尽. 由图9(A)可见,本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结层间电荷转移较少. 在S2原子层附近主要由黄色的电子密集区域占据,ZnO层主要由青色的空穴密集区域占据,电子由ZnO层转移到MoS<sub>2</sub>层,MoS<sub>2</sub>层与ZnO(001)薄膜接触时作为受主层,电荷转移主要发生在S2原子所在界面附近. 此外,还计算了各体系Bader电荷转移情况,本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结体系中电荷从ZnO层转移到MoS<sub>2</sub>层,转移量为0.046 |e|. 如图9(B)~(D)所示,在C@S2, Pd@Zn和C@S2&Pd@Zn体系中,分别有0.025, 0.066和0.375 |e|的电荷从ZnO层转移到MoS<sub>2</sub>层,推测C@S2体系可能是由于C原子的最外层电子少于S原子,从而导致电荷转移量减少, Pd@Zn体系可能由于Pd原子提供的额外不成对电子导致电荷转移量增大. C@S2&Pd@Zn体系中双掺杂后电荷重新分布,提高了

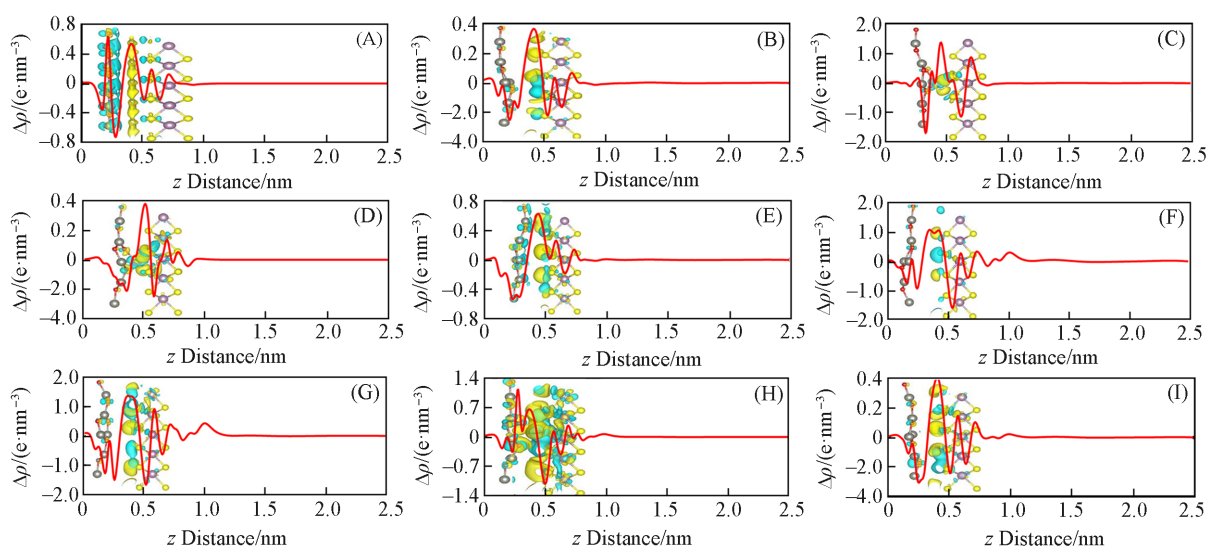


Fig. 9 2D planar mean differential charge density( $\Delta\rho$ ) of MoS<sub>2</sub>/ZnO(A), C@S<sub>2</sub>(B), Pd@Zn(C), C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn(D), V<sub>Mo</sub>(E), V<sub>S1</sub>(F), V<sub>S2</sub>(G), V<sub>Zn</sub>(H) and V<sub>O</sub>(I)

电荷转移量,在层间形成了富电子区域和富空穴区域,层间的vdW相互作用力明显加强.如图9(E)~(I)所示,对于缺陷体系,5种点缺陷结构的MoS<sub>2</sub>层的黄色区域明显大于青色区域,说明缺陷结构同样使得异质结构电荷发生了重新分布,电荷仍是由ZnO(001)层向MoS<sub>2</sub>层转移.

功函数( $\phi$ )表示电子从费米能级逃逸到真空所需的最小能量<sup>[48]</sup>:

$$\phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}} \quad (4)$$

式中:  $E_{\text{vac}}$  和  $E_{\text{F}}$  (eV) 分别为真空能级和费米能级.

由图10(A)~(D)可见, MoS<sub>2</sub>/ZnO、C@S<sub>2</sub>、Pd@Zn 和 C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn 体系的功函数分别为 4.753,

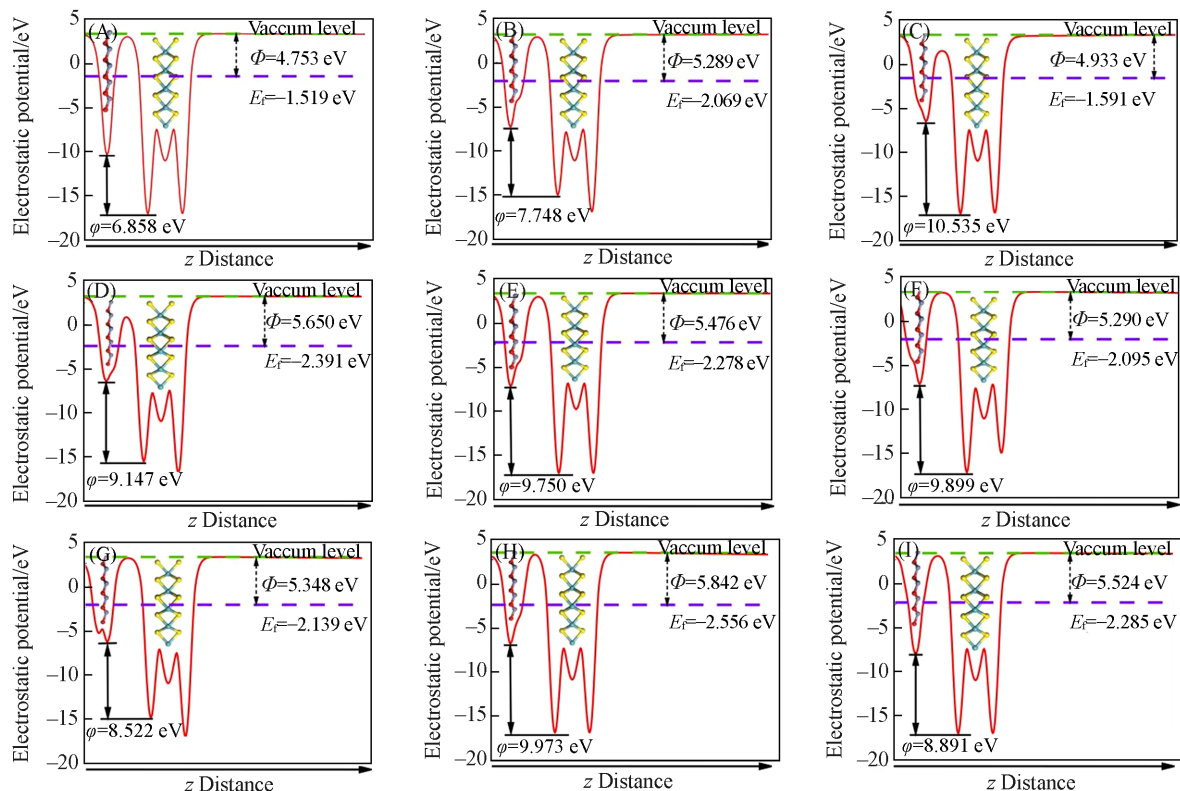


Fig. 10 Work function of MoS<sub>2</sub>/ZnO(A), C@S<sub>2</sub>(B), Pd@Zn(C), C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn(D), V<sub>Mo</sub>(E), V<sub>S1</sub>(F), V<sub>S2</sub>(G), V<sub>Zn</sub>(H) and V<sub>O</sub>(I)

$\phi$ : The electrostatic potential difference.

5.289, 4.933 and 5.650 eV. 由功函数变化趋势可见, 在界面处发生了电荷重新分配, 电子将从功函数小的材料向功函数大的材料转移, 直至达到相同的费米能级. 因此, 当单层 ZnO 与单层 MoS<sub>2</sub> 接触时, 电荷从功函数较小的 ZnO 层迁移到功函数较大的 MoS<sub>2</sub> 层, 导致在 MoS<sub>2</sub> 单层与 ZnO(001) 表面之间存在静电势差(6.858 eV), 从而在异质结中形成了内建电场, 电场方向由 ZnO 层指向 MoS<sub>2</sub> 层, 这一内建电场对异质结层间的载流子迁移起重要作用, 可以延长载流子的寿命, 同时增强 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的层间耦合作用. V<sub>Mo</sub>, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>, V<sub>Zn</sub> 和 V<sub>O</sub> 体系的功函数分别为 5.476, 5.290, 5.348, 5.842 和 5.524 eV [图 10(E)~(I)], 均大于本征 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结. 因此, 可以推断本征 MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的电子相对容易逸出, 而 C@S2, Pd@Zn, C@S2&Pd@Zn, V<sub>Mo</sub>, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>, V<sub>O</sub> 和 V<sub>Zn</sub> 体系功函数相对较大, 体系对电子的束缚能力较强, 能够有效地捕获并稳定电子, 有助于稳定反应物在催化剂表面的聚集, 提高反应的局部浓度, 从而促进氧化反应的进行.

## 2.6 光催化性质

由前文分析可知, MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结界面处存在较大的电势差, 即界面处存在内建电场, 电场方向由 ZnO(001) 层指向 MoS<sub>2</sub> 层. 在光催化剂中内建电场能够驱动光生电子和空穴的分离, 因而成为提高光生电荷分离效率的重要因素. 高效的光催化剂对带边位置有较高要求, 带边位置可根据以下公式计算<sup>[49]</sup>:

$$E_{VB} = x - E_e + 0.5E_g \quad (5)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (6)$$

式中:  $x$ (eV)代表绝对电负性;  $E_{VB}$ 和 $E_{CB}$ (eV)分别代表价带和导带能级; 自由电子能量用氢标度 $E_e$ (4.5 eV)表示;  $E_g$ (eV)代表带隙值.

计算出 ZnO(001)层与 MoS<sub>2</sub>层的  $x$  分别为 5.79 和 5.32 eV. 基于式(5)和式(6), 计算 ZnO(001)层与 MoS<sub>2</sub>单层相对于普通氢电极(NHE)的  $E_{CB}$ 和 $E_{VB}$ 分别为-0.265和2.845 eV与0.015和1.685 eV. 相对于真空下 ZnO(001)与 MoS<sub>2</sub>单层的 VB 和 CB 的能量可由下式计算:

$$E_{vacuum} = -E_{NHE} - E_e \quad (7)$$

对于 V<sub>Mo</sub>, V<sub>Zn</sub> 体系, 由于其费米能级进入价带, 导致体系带隙为零, 因此不适合进行光催化反应, 故不作分析. 在 MoS<sub>2</sub>/ZnO, C@S2, Pd@Zn, C@S2&Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>, V<sub>O</sub> 体系中, 由于异质结的带隙远远小于单层 MoS<sub>2</sub> 以及单层 ZnO 的带隙, 因此, 在界面处电子-空穴对复合的速率大于层内复合的速率, 由带边位置可知, MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结属于 Z 型异质结(图 11). 在光照条件下, MoS<sub>2</sub>/ZnO 异质结的载流子迁移路径可分为两步: 首先, MoS<sub>2</sub>层与 ZnO(001)层电子从价带顶跃迁到导带底; 其次, 在内建电场的驱动下, 会加速 MoS<sub>2</sub>层导带底的光生电子与 ZnO 层价带顶光生空穴进行复合, 同时也会抑制 ZnO 层导带底的电子向 MoS<sub>2</sub>层导带底转移以及 MoS<sub>2</sub>层价带顶的空穴向 ZnO 层价带顶转移. 最后, ZnO 层导带底的大量电子参与还原反应产生氢气, MoS<sub>2</sub>价带顶的大量空穴参与氧化反应产生氧气, 使得光生电子-空穴

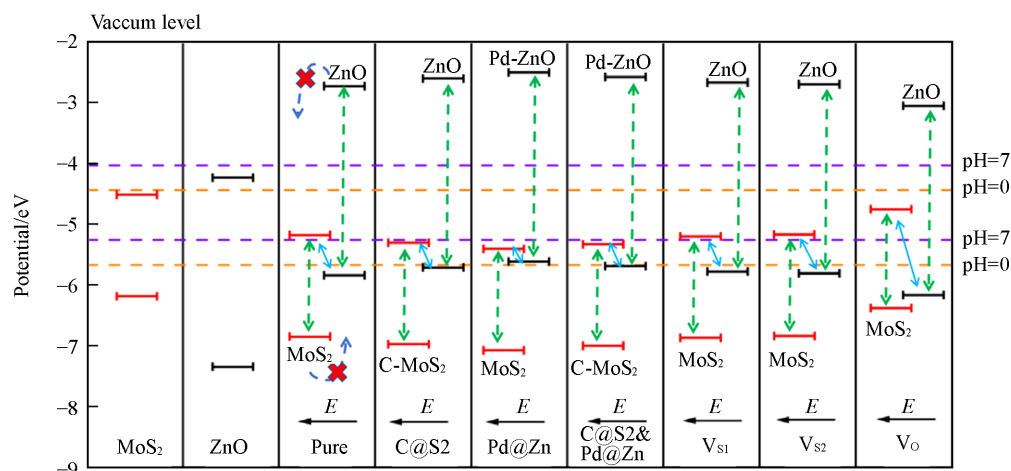


Fig. 11 Band edge position of MoS<sub>2</sub>/ZnO, C@S2, Pd@Zn, C@S2&Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub> and V<sub>O</sub>

被有效分离。

综上所述,本文所构造的掺杂及缺陷结构C@S<sub>2</sub>, Pd@Zn, C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>, V<sub>O</sub>均为Z型异质结,载流子迁移路径与本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结相同,氧化还原反应分别发生在MoS<sub>2</sub>层价带顶与ZnO层导带底。

当水溶液的pH=0和7时,分解水制氢的还原电位(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>)分别为-4.44和-4.03 eV;分解水产氧的氧化电位(H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>)分别为-5.67和-5.26 eV。由图11可见,在本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结、C@S<sub>2</sub>、Pd@Zn、C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn、V<sub>S1</sub>、V<sub>S2</sub>、V<sub>O</sub>体系中ZnO层导带底与MoS<sub>2</sub>层价带顶均越过pH=0,7时的氧化还原电位,这表明本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结、C@S<sub>2</sub>、Pd@Zn、C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn、V<sub>S1</sub>、V<sub>S2</sub>和V<sub>O</sub>体系可以在强酸溶液与中性溶液条件下进行氧化还原反应,并且参与氧化还原水的载流子具有较强的氧化还原能力,有利于提高光催化效率。

### 3 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了C, Pd掺杂MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结及空位缺陷MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结的结构、电子特性、吸收系数、电荷转移、功函数及光催化性质。结果表明,本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结为非磁性直接带隙半导体,带隙为0.66 eV,形成了II型能带排列。Pd@Zn体系为磁性半导体,磁性主要起源于掺杂原子Pd的自旋极化。V<sub>Mo</sub>和V<sub>Zn</sub>体系呈现磁性金属性质,其磁性主要起源于缺陷原子相邻的原子的自旋极化。掺杂和缺陷可以有效提高MoS<sub>2</sub>/ZnO体系的光吸收系数。Bader电荷分析结果表明,电子由ZnO层转移到MoS<sub>2</sub>层,形成从ZnO(001)层到MoS<sub>2</sub>层的内建电场,为光生电子和空穴的转移和分离提供了强大的内驱动力。掺杂和缺陷体系的静电势差均大于本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结,表明掺杂和缺陷形成的内建电场更强,更有利于光生电子和空穴的分离。本征MoS<sub>2</sub>/ZnO异质结, C@S<sub>2</sub>, Pd@Zn, C@S<sub>2</sub>&Pd@Zn, V<sub>S1</sub>, V<sub>S2</sub>和V<sub>O</sub>体系形成直接Z型异质结,促进了光生电子-空穴对的有效分离,带边电位跨过水的氧化还原电位,具有较好的光催化性能。MoS<sub>2</sub>/ZnO基异质结的优良光解水性能为未来半导体光催化剂的设计和应用提供有意义的理论价值。

### 参 考 文 献

- [1] Wickramaratne D., Zahid F., Lake R. K., *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*(12), 124710
- [2] Cai Y., Zhang G., Zhang Y. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(17), 6269—6275
- [3] Cai Y., Lan J., Zhang G., Zhang Y. W., *Phys. Rev. B*, **2014**, *89*, 035438
- [4] Amani M., Lien D. H., Kiriya D., Xiao J., Azcat A., Noh J., Madhupathy S. R., Addou R., Santosh K. C., Dubey M., Cho K., Wallace R. M., Lee S. C., He J. H., Ager J. W., Zhang X., Yablonovitch E., Javey A., *Science*, **2015**, *350*(6264), 1065—1068
- [5] Ghosh S., Winchester A., Muchharla B., Wasala M., Feng S., Elias A. L., Krishna M. B. M., Harada T., Chin C., Dani K., Kar S., Terrones M., Talapatra S., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*(1), 11272
- [6] Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C. Y., Galli G., Wang F., *Nano Lett.*, **2010**, *10*(4), 1271—1275
- [7] Lebegue S., Eriksson O., *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*(11), 115409
- [8] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A., *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, *6*, 147—150
- [9] Li N. N., Li J., Wen Y., Chen R. Q., Yin L., Liu H., Wang F., Li J., Shifa T. A., Feng L. P., Wang Z. X., He J., *Appl. Phys. Lett.*, **2019**, *114*, 103501
- [10] Lin T., Wang J., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(35), 1901473
- [11] Liu J., Wang Y., Ma J., Peng Y., Wang A., *J. Alloys Compd.*, **2019**, *783*, 898—918
- [12] Hasabeldaim E., Ntwaeaborwa O. M., Kroon R. E., Swart H. C., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2016**, *34*(4), 041221
- [13] Zhu H., Shan C. X., Zhang J. Y., Li B. H., Zhao D. X., Yao B., Shen D. Z., Fan X. W., Tang Z. K., Hou X., Choy K. L., *Adv. Mater.*, **2010**, *16*(22), 1877—1881
- [14] Wu Y., Li C., Li M., Li H., Xu S., Wu X., Yang B., *Ceram. Int.*, **2016**, *42*(9), 10847—10853
- [15] Jiao S. J., Zhang Z. Z., Lu Y. M., Shen D. Z., Yao B., Zhang J. Y., Li B. H., Zhao D. X., Fan X. W., Tang Z. K., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*(3), 031911
- [16] Cerrato E., Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., *Phys. Condens. Matter*, **2017**, *29*(44), 444001
- [17] Gorai P., Ertekin E., Seebauer E. G., *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, *108*, 241603
- [18] Zong X. L., Zhu R., *Chin. Phys. B*, **2015**, *24*(10), 107703
- [19] Zhang J., Liu Y., Zhang X., Ma Z., Li J., Zhang C., Shaiknova A., Renat B., Liu B., *ChemistrySelect*, **2020**, *5*(11), 3438—3444

- [20] Kim D., Leem J. Y., *J. Alloys Compd.*, **2022**, *905*, 164168
- [21] Xiao J., Zhang Y., Chen H., Xu N., Deng S., *Nano-Micro Lett.*, **2018**, *10*, 1—9
- [22] Nayak D., Thangavel R., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, *77(7)*, 2642—2652
- [23] Yao H., Yao Q., Wang H., Wu Y., Zhou Y., Wang H., Chen X., Zhan H., Li S., Kang J., *Phys. Rev. B*, **2020**, *49*, 4557—4562
- [24] Zhang C., Nie Y., Liao T., Kou L., Du A., *Phys. Rev. B*, **2019**, *99(3)*, 035424
- [25] Peng H., Lu J., Wu C. X., Yang Z. X., Chen H., Song W. J., Li P. Q., Yin H. Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, *353*, 1003—1012
- [26] Bao J., Bai W. D., Wu M. B., Gong W. L., Yu Y. C., Zheng K., Liu L., *Chemosphere*, **2022**, *293*, 133607
- [27] Kong L. R., Mu X. J., Fan X. X., Li R., Zhang Y. T., Song P., Ma F. C., Sun M. T., *Appl. Mater. Today*, **2018**, *13*, 329—338
- [28] Chang M. Q., Sheng Y., Song Y. H., Zheng K. Y., Zhou X. Q., Zou H. F., *RSC Adv.*, **2016**, *6(57)*, 52113—52121
- [29] Lin J., Jimmy C. Y., *J. Photoch. Photobio. A*, **1998**, *116(1)*, 63—67
- [30] Zhang Y. H., Xu H. L., Xu Y. X., Zhang H. X., Wang Y. G., *J. Photoch. Photobio. A*, **2005**, *170(3)*, 279—285
- [31] Khan M. J. I., Kanwal Z., Latif A., Ahmad J., Akhtar P., Yousaf M., Ullah H., *Optik*, **2021**, *231*, 166425
- [32] Shen P. F., Li E. L., Zhang L., Zhao H. Y., Cui Z., Ma D. M., *Superlattices Microstruct.*, **2021**, *156*, 106930
- [33] Eisa M. H., *Results Phys.*, **2019**, *13*, 102330
- [34] Ma D. M., Cao Y. Y., Zhang J. L., Deng Y. F., Wang W., Li E. L., *Vacuum*, **2020**, *175*, 109252
- [35] Chen S., Pan Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, *46(40)*, 21040—21049
- [36] Yu W. L., Zhang J. F., Peng T. Y., *Appl. Catal. B*, **2016**, *181*, 220—227
- [37] Lin Y. G., Hsu Y. K., Chen Y. C., Chen L. C., Chen S. Y., Chen K. H., *Nanoscale*, **2012**, *4(20)*, 6515—6519
- [38] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54(16)*, 11169
- [39] Blöchl P. E., *Phys. Rev. B*, **1994**, *50(24)*, 17953
- [40] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77(18)*, 3865
- [41] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, *13(12)*, 5188
- [42] Wilson J. A., Yoffe A. D., *Adv. Phys.*, **1969**, *18(73)*, 193—335
- [43] Hussain F., Imran M., Khalil R. M. A., Niaz N. A., Rana A. M., Sattar M. A., Ismail M., Majid A., Kim S., Iqbal F., Javid M. A., Saeed S., Sattar A., *Physica E*, **2020**, *115*, 113658
- [44] Mak K. F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T. F., *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, *105(13)*, 136805
- [45] Ma L., Ju M. G., Dai J., Zeng X. C., *Nanoscale*, **2018**, *10(24)*, 11314—11319
- [46] Ju M. G., Dai J., Ma L., Zeng X. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139(23)*, 8038—8043
- [47] Xu L., Huang W. Q., Wang L. L., Tian Z. A., Hu W., Ma Y., Wang X., Pan A., Huang G., *Chem. Mater.*, **2015**, *27(5)*, 1612—1621
- [48] Li X., Liu C., Wu D., Li J., Huo P., Wang H., *Chin. J. Catal.*, **2019**, *40(6)*, 928—939
- [49] Butler M. A., Ginley D. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125(2)*, 228

(Ed.: Y, K, S)