

文章编号:1000-1638(2025)01-0045-10

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20250106

二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结光催化 产氢性能的第一性原理研究*

纪璇,李凯,翟翔宇,张敏

(内蒙古师范大学物理与电子信息学院,呼和浩特 010022)

摘要:光催化水裂解技术作为一种能源转换手段,展现了利用丰富太阳能资源有效应对当前能源危机的巨大潜力。本文构建了二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结,并借助第一性原理计算方法系统研究了该复合材料的电子结构及其光催化性能。研究表明,二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的晶格失配率为 2.94%,形成能为 -235 meV/atom ,表明异质结结构具有良好的稳定性。此外, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结是带隙值为 1.81 eV 的 II 型能带排列的直接带隙半导体,可以有效地实现光生电子-空穴对的分离。同时,该异质结具有高的电子迁移率($10^4\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),并在可见光领域内表现出优异的吸收能力(10^5 cm^{-1}),可使光解水制氢效率进一步提高。因此,二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结是一种潜在的性能优异的光催化剂。

关键词:二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结; 电子结构; 光催化性能; 第一性原理计算

中图分类号:O471.5 **文献标志码:**A

不可再生资源的过度消耗和滥用以及日益严重的环境污染,迫使人们更加关注清洁和可再生能源的研究。氢能作为一种高效、绿色、清洁的新型能源,为促进节能减排提供了重要可能性,已成为社会发展过程中的重要资源^[1-2]。然而,传统的制氢技术效率低下,促使研究人员开始寻找新的制氢技术。1972年,Fujishima等^[3]发现光照 TiO_2 阳极可以分解水制氢,提出了通过水分解生产氢气的技术。因此,光催化和光电化学水分解被认为是产氢的理想方法,光催化剂的研究也应运而生^[4-5]。而现有的光催化剂面临着不少问题,包括稳定性较差、载流子复合率高、光吸收范围窄以及比表面积小等,从而导致催化剂对可见光的响应差,活性和利用率低,极大地限制了其商业化应用^[6-7]。自从石墨烯成功制备以来,一批性能优异的二维(2D)半导体光催化剂相继问世^[8-9]。与块体材料相比,二维材料具有更大的比表面积以及更短的载流子迁移路径,这些特性都更有利于水分解效率的提升^[10]。

2009年,Maeda等^[11]成功合成了一种二维层状结构的光催化材料——石墨相 C_3N_4 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)。由于其带隙值为 2.70 eV,使得导带和价带的带边位置恰好横跨水的氧化还原电位,可以用来光解水产生氢气,因此这一重要发现引起了广泛的关注。然而,尽管 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在理论上具有出色的光催化性能,但实际上其产氢效率却相对较低,究其原因主要由两个关键因素所导致。首先,由于其较宽的带隙导致仅能吸收波长小于 450 nm 的光子,这意味着它对于太阳光的利用效率相对较低。其次, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的超薄厚度也是导致其产氢性能表现不佳的重要原因。还有就是电子和空穴的迁移率较低,

* 收稿日期:2024-09-30; 修回日期:2024-12-13

基金项目:内蒙古自然科学基金项目(2024MS01004); 内蒙古师范大学基本科研业务费专项(2023JBZD006)

作者简介:纪璇(1999-),女,内蒙古扎兰屯人,2022级硕士研究生。E-mail:2848908971@qq.com

通信作者:张敏(1973-),女,山西忻州人,教授,博士。主要从事新能源材料的设计与物理性能计算。

E-mail:zhangm@imnu.edu.cn

导致光生电子和空穴的复合率很高,使得许多潜在的活性位点无法得到有效利用,这不仅降低了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率,也对其在光解水制氢的实际应用中造成了不小的障碍。2013年,Zhuang等^[12]通过理论计算对单层InS的电子结构及光学性质进行了研究,发现2D InS是间接带隙半导体,带隙值为2.56 eV,且InS的带边位置可跨越水的氧化还原电位,是潜在的光催化剂。随后,层状Ⅲ-Ⅵ硫族化合物(InS)也在实验中成功合成,表现出较好的电子结构和光电性能^[13]。另外,Peng等^[14]发现2D InSe是一种带隙值为2.83 eV的间接带隙半导体,具有电子-空穴对复合率低、载流子迁移率高的特点,也可以作为光催化材料。但由于2D InS和2D InSe均具有较宽的带隙值,会限制对太阳光谱可见光长波段范围的有效吸收,导致其光催化效率被制约。2020年,Hong等^[15]通过化学气相沉积(CVD)方法成功制备出厚度仅为1.07 nm的超薄 MoSi_2N_4 ,这一单层结构由N-Si-N-Mo-N-Si-N间隔排列而成,且在可见光区域显示出97.5%的高透光率。实验证明,单层 MoSi_2N_4 在空气中表现出良好的稳定性,并且具备光催化特性。然而,由于它是间接带隙半导体,这限制了其光电转换效率,成为它在光电器件应用领域的潜在障碍。近年来,2D光催化剂的家族成员不断扩大,诸如 MoSi_2N_4 、Ⅳ族碳化物(如 $\text{SiC}^{[16]}$ 、 $\text{GeC}^{[17]}$)、石墨碳氮化物^[18](CN)、过渡金属卤化物^[19](TMDCs)等,尽管如此,由于二维材料的超胞特性会导致光生载流子易在同一区域内积聚,导致载流子的高复合率^[20],从而降低了产氢效率,因此,寻找并开发高稳定性和高效的光催化剂仍是当前亟待解决的问题。

鉴于上述的二维材料都具有作为光催化剂的应用潜力但又兼具影响光催化性能的局限性,近年来,研究者们将目光投向通过垂直堆叠构建范德华异质结构(vdWHs)来构造光催化剂的新途径。与普通的光催化剂相比,二维半导体异质结光催化剂展现出了更优异的光催化性能,使其优越性和独特性进一步凸显。通过选择合适的独立的二维光催化材料,vdWHs可以形成Ⅱ型能带对准,实现电子-空穴对在空间上的有效分离,提高了光催化效率^[21]。目前已经构建的异质结构,如 $\text{MoS}_2/g\text{-ZnO}^{[22]}$ 、 $\text{BP/MoSi}_2\text{P}_4^{[23]}$ 、 $\text{GaN/BS}^{[24]}$ 、 $\text{GeC/InSe}^{[25]}$ 等,均表现出比独立的光催化剂更高的载流子迁移率,更宽的可见光响应范围,具有更好的光催化性能。

利用第一性原理计算,本文系统研究了2D MoSi_2N_4 、2D InS及其构成的 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的电子结构、稳定性和光催化性能。结果表明, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的能带结构呈现出典型的Ⅱ型能带对齐方式,使得电子和空穴能够高效地从 MoSi_2N_4 和InS层迁移至InS的导带底和 MoSi_2N_4 的价带顶,这种在空间维度上有效分离的光生电子与空穴,使电子-空穴对的复合速率极大地降低,光催化反应的效率也因而得到加强。同时 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结吸收边发生了红移现象,这一现象意味着该异质结在可见光区域内的吸收范围得到了显著的扩展。因此,二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结是一种结构稳定、性能优异的光催化剂。

1 模型构建和计算方法

本文基于密度泛函理论(DFT),选用了Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)软件包^[26]进行计算,选取平面波作为基组,利用投影缀加平面波(PAW)方法描述离子实和价电子的相互作用,利用周期性边界条件实现对体系基态的几何结构、电子性质的计算。采用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)型广义梯度近似(GGA)进行原子结构优化。传统GGA-PBE函数精确地确定了材料的物理特性,但它低估了带隙值,因此本文采用HSE06(Heyd-Scuseria-Ernzerhof)混合函数对电子特性进行更精确地判定。为准确分析层状材料中的范德华力, MoSi_2N_4 和InS层之间的相互作用通过半经验色散修正方法(DFT-D3)来描述。两层之间构建一个防止层间相互作用的20 Å的真空层。结构优化时,采用以 Γ 为中心的 $4\times 4\times 1$ 网格的Monkhorst-Pack方案对二维布里渊区域进行采样,静态自洽和性质计算时,选取K点网格为 $8\times 8\times 1$ 。平面波截断能设为500 eV,离子弛豫总能收敛阈值设置为 10^{-5} eV,原子间作用力收敛判据为0.01 eV/Å,以确保达到收敛精度从而得到稳定的结构。

由于材料带中心的位置(BGC)对不同的交换关联泛函并不敏感,因此本文采用一种被广泛认可的、在确定带边位置时表现出较高准确性的计算方法——带中心法。采用 GGA-PBE 方法计算出带中心位置,选用 HSE06 方法计算出带隙值及带边位置,计算方法如下^[27]

$$E_{\text{CBM}} = E_{\text{BGC}} + \frac{1}{2}E_g, E_{\text{VBM}} = E_{\text{BGC}} - \frac{1}{2}E_g,$$

式中 E_{BGC} 和 E_g 分别表示材料的带隙中心和 HSE06 的带隙值。

材料的光吸收系数与光催化性能密切相关,是评价这一性能的关键指标。光吸收系数公式为

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega [\sqrt{\epsilon^{(1)}(\omega)^2 + \epsilon^{(2)}(\omega)^2} - \epsilon^{(1)}(\omega)]^{1/2},$$

其中, $\epsilon^{(1)}(\omega)$ 和 $\epsilon^{(2)}(\omega)$ 代表介电函数的实部和虚部, $\epsilon^{(2)}(\omega)$ 的计算公式如下^[28]

$$\epsilon^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+e_\alpha q} | u_{ck} \rangle \langle u_{ck+e_\beta q} | u_{vk} \rangle^*,$$

其中, e_α 和 e_β 分别代表沿着 α 和 β 方向的单位矢量, Ω 为单位胞体体积, c 和 v 分别代表导带和价带, q 代表入射电磁波的波数。在上式的基础上,介电函数的实部可以根据 Kramers-Kronig 变换推导出来^[29]

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',$$

其中 P 代表 Cauchy 积分主值。

根据 Bardeen 等^[30] 提出的形变势理论,计算了二维 MoSi_2N_4 、InS 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的电子及空穴迁移率。载流子迁移率 μ_{2D} 可以通过以下公式得出^[31]

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m_e^* m_d E_1^2},$$

其中, m^* 代表载流子在传输方向上的有效质量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 代表温度, E_1 表示价带顶空穴和导带底电子的形变势常数, m_d 为载流子平均有效质量, C_{2D} 为材料的弹性模量。

2 结果与讨论

在深入研究 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结之前,首先对 MoSi_2N_4 和 InS 单层的稳定性进行了分析和探讨,这对于理解异质结的形成及其性能具有至关重要的作用。声子色散关系是衡量材料是否具有动力学稳定的重要指标。为了确认 2D MoSi_2N_4 和 2D InS 的稳定性,对它们的声子谱进行了计算,结果如图 1 所示。可以看出,2D MoSi_2N_4 和 2D InS 的声子频率均不存在虚频,说明这两种材料在动力学上具有良好的稳定性。

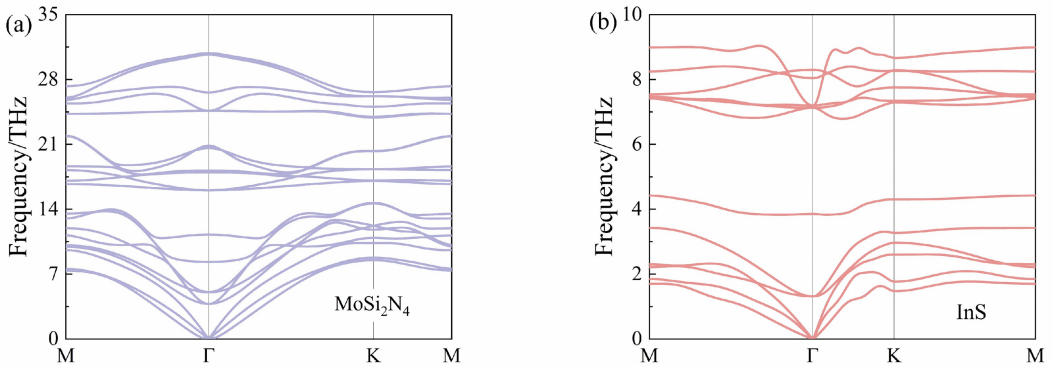


图 1 二维 MoSi_2N_4 (a) 和二维 InS (b) 的声子色散关系

Fig. 1 Phonon dispersion relations of 2D MoSi_2N_4 (a) and 2D InS (b)

进一步对两种材料的几何结构和电子性质进行研究。图 2(a)和图 2(b)为 2D MoSi_2N_4 和 2D InS 的晶体结构侧视图。2D MoSi_2N_4 的空间群为 $P6m2$, 完全弛豫后的晶格常数为 2.89 \AA 。2D InS 的空间群为 $P3m1$, 为六角晶体, 晶格常数为 3.91 \AA (表 1)。从图 2(c)可以看到, 采用 PBE(HSE06) 计算得到的结果显示 2D MoSi_2N_4 是带隙值为 1.78 eV (2.35 eV) 的间接带隙半导体, 其导带最小值 CBM 位于 K 点, 价带最大值 VBM 位于 Γ 点, CBM 和 VBM 均主要由 Mo 原子贡献; 图 2(d) 为 InS 的能带和对应的态密度。结果表明, 2D InS 采用 PBE(HSE06) 方法计算得到的带隙值为 1.77 eV (2.56 eV), 是间接带隙半导体。同时, CBM 位于 Γ 点, VBM 位于 Γ 和 M 点之间。以上计算结果与前人的研究基本一致^[12,15], 可用于后续的计算。

表 1 2D InS 、2D MoSi_2N_4 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的晶格常数 a (b) 及带隙值 E_g

Table 1 Lattice constants a (b) and band gaps E_g of 2D InS , 2D MoSi_2N_4 and $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ heterostructure

材料	$a=b/\text{\AA}$	E_g (PBE)	E_g (HSE)
InS	3.91	1.77	2.56
	$3.94^{[12]}$	$1.74^{[12]}$	$2.71^{[12]}$
MoSi_2N_4	2.89	1.78	2.35
	$2.91^{[15]}$	$1.74^{[15]}$	$2.29^{[15]}$
$\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$	6.28	0.82	1.81

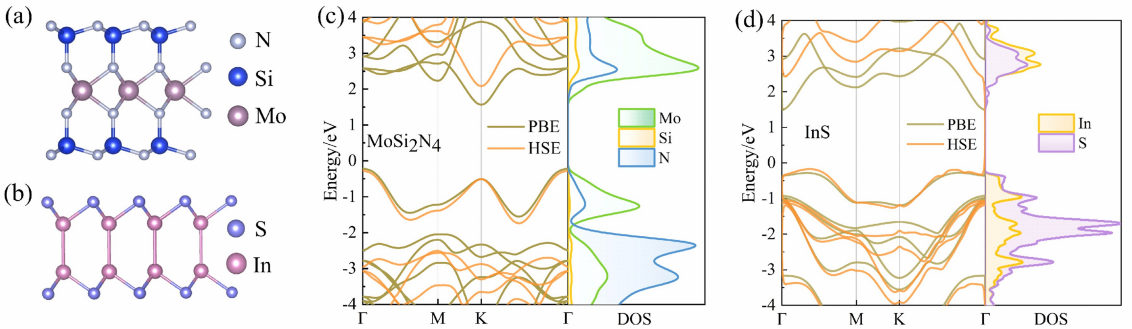


图 2 2D MoSi_2N_4 (a)、2D InS (b) 的侧视图, 2D MoSi_2N_4 (c) 和 2D InS (d) 的能带及态密度图

Fig. 2 Side views of 2D MoSi_2N_4 (a) and 2D InS (b) monolayers, band structures and the density of states for 2D MoSi_2N_4 (c) and 2D InS (d)

采用 MoSi_2N_4 (2×2) 超原胞和 InS ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 超原胞搭建垂直结构的异质结(共 80 个原子), 晶格失配率约为 2.94% , 其侧视图如图 3(a) 所示。结构优化后的 MoSi_2N_4 层与 InS 层之间的层间距约为 3.14 \AA , 层间距处在范德华力的作用范围内, 晶格常数为 6.28 \AA 。为验证 2D $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的结构稳定性, 计算了形成能, 定义为

$$E_f = \frac{E_{\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}} - E_{\text{MoSi}_2\text{N}_4} - E_{\text{InS}}}{n},$$

其中, $E_{\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}}$ 、 $E_{\text{MoSi}_2\text{N}_4}$ 和 E_{InS} 分别为完全弛豫的 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结、2D MoSi_2N_4 和 2D InS 的总能量, n 表示异质结原子数。由上式可知, 计算得到的形成能为 -235 meV/atom , 形成能为负值表明 MoSi_2N_4 层和 InS 层是相互吸引的, 说明设计的异质结是稳定的。

另外, 分子动力学模拟(AIMD)也可以评估异质结的热力学稳定性, 如图 3(b) 所示。在计算过程中, 二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结中的体系总能量随时间的变化进行 10000 步模拟, 共耗时 10 ps 完成分子动力学模拟过程。可以看出, 在 300 K 退火 10 ps 过程中体系的总能量波动很小, 温度变化在 300 K

左右,表明二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结能够在室温(300 K)下稳定存在,具有良好的热力学稳定性。

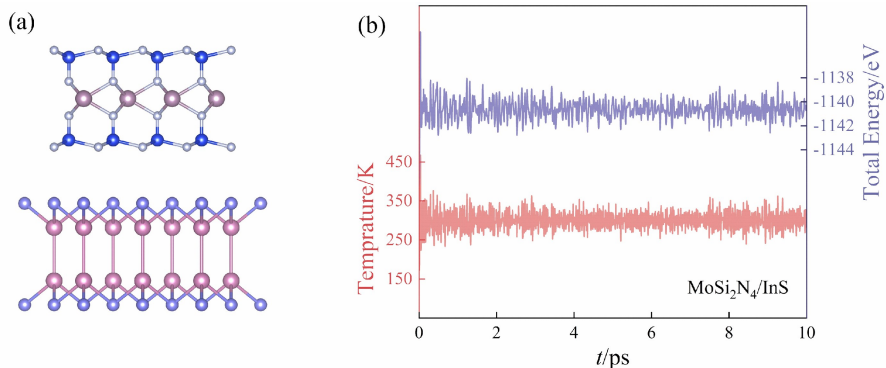


图 3 2D $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的侧视图(a)和分子动力学模拟(b)

Fig. 3 Side views (a) and molecular dynamics simulation (b) of the 2D $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ heterostructure

图 4 为采用 HSE06 方法计算 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的投影能带和电子态密度图。计算结果表明,二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的 CBM 和 VBM 均位于 Γ 点,表现为直接带隙半导体,相比于单材料所呈现的间接带隙,直接带隙半导体允许电子在没有声子参与的情况下直接从 VBM 跃迁到 CBM,对载流子的运输和光吸收效率的提高都比较有利,更有利于光催化效率的改善。进一步观察发现, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的带隙值(1.81 eV)与单层 MoSi_2N_4 (2.35 eV)和单层 InS (2.56 eV)相比明显减小,这是由于带偏置所致,而更小的带隙值则意味着有更好的可见光光学响应。另外,对应的电子态密度表明,异质结的 CBM 主要由 InS 贡献,VBM 则主要由 MoSi_2N_4 贡献,说明 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结中 MoSi_2N_4 与 InS 层之间的相互作用是弱范德华力,不形成化学键。电子由 MoSi_2N_4 的 VBM 层转移至 InS 的 CBM 层,实现了电子与空穴在空间上的有效分离,显著降低了电子-空穴对的复合率。

为了进一步了解 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的电子结构,计算了异质结的局域电荷密度(图 5)。从图中可以看到,VBM 的电荷局域在 MoSi_2N_4 层中,而 CBM 的电荷局域在 InS 层中,这表明 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结形成 II 型能带对齐,这样的对齐方式使得异质结允许水的氧化还原过程分别在 MoSi_2N_4 层和 InS 层中进行,有利于异质结中的光生电子及空穴的分离,进一步提高光催化效率。

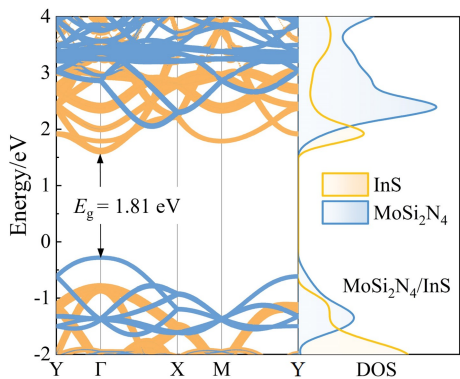


图 4 2D $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的投影能带图及态密度图

Fig. 4 Projected band structure and the corresponding density of 2D $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ heterostructure

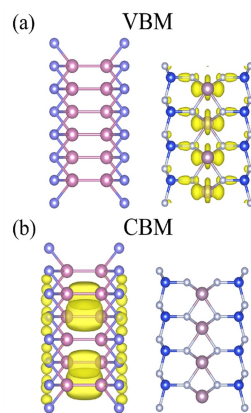


图 5 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结在 VBM 和 CBM 的局域电荷密度图($\rho=1.1 \times 10^{-3} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$)

Fig. 5 Local charge density of $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ heterostructure at VBM and CBM ($\rho=1.1 \times 10^{-3} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$)

为了进一步研究 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结在界面处的电荷转移机制,计算了异质结的差分电荷密度,公式如下^[32]

$$\Delta\rho = \rho_{\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}} - \rho_{\text{MoSi}_2\text{N}_4} - \rho_{\text{InS}},$$

式中, $\rho_{\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}}$, $\rho_{\text{MoSi}_2\text{N}_4}$ 和 ρ_{InS} 分别表示 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结以及单层 MoSi_2N_4 和 InS 的电荷密度。通过图 6 发现电荷密度在异质界面区域被重建,靠近 MoSi_2N_4 层由于 $\Delta\rho$ 为负,电子耗尽;靠近 InS 层由于 $\Delta\rho$ 为正,电子积累。平面平均差分电荷密度也同样显示出在靠近 InS 一侧的最大有效电子累积是 $2.45 \times 10^{-5} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ 。由于 MoSi_2N_4 层失去电子而带正电, InS 层获得电子而带负电,因此在 InS 和 MoSi_2N_4 层之间会产生一个内建电场,其方向从 InS 层指向 MoSi_2N_4 层,促进了电子和空穴在空间上不同区域的分离,降低了电子-空穴复合的可能性,从而提高了 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的光催化效率。

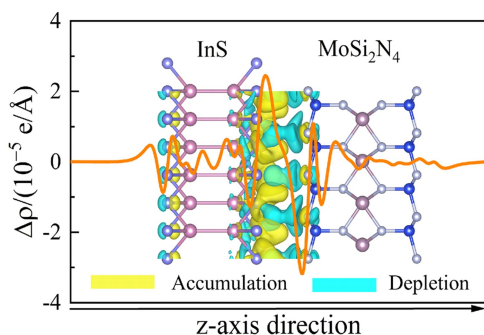


图 6 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的差分电荷密度图。电子积累和损耗分别用黄色和青色等值面表示 ($\rho = 7.6 \times 10^{-5} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$); 橙色曲线代表平面平均差分电荷密度图

Fig. 6 Charge density difference of the $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ heterostructure. With electron accumulation and depletion depicted as yellow and cyan isosurfaces, respectively ($\rho = 7.6 \times 10^{-5} \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). The plane-averaged charge density difference plot is represented by the orange curve

衡量材料电子特性的重要参数还包括有效质量和载流子迁移率。从表 2 可知, InS 电子(空穴)有效质量分别为 $0.24 m_0$ ($2.07 m_0$), 而 2D MoSi_2N_4 的电子(空穴)有效质量分别为 $0.42 m_0$ ($1.63 m_0$)。相比于其他二维材料的电子有效质量,如 MoS_2 ^[33] ($0.47 m_0$) 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[34] ($0.41 m_0$), 2D InS 较小的电子有效质量使得该材料在电子输运方面更具优势,其载流子迁移率可达 $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。值得注意的是,二维 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的电子迁移率高达 $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 是单层材料的 2~3 倍。另外,异质结中的电子迁移率比空穴迁移率高一个数量级。由此可知,利用单层 MoSi_2N_4 和 InS 的各自优势构建起的异质结是一种电子和空穴均具有高迁移率的高性能材料。

由于优秀的光催化剂材料需要在可见光和近红外波段有良好的吸收能力,因此光吸收系数是评价半导体光催化性能的重要指标。如图 7 所示,从 2D InS 和 2D MoSi_2N_4 及 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的光吸收谱可以看出, InS 材料因较宽的带隙对可见光长波区域的光响应并不理想,而 MoSi_2N_4 材料的吸收边位置则处在 1.6 eV 附近,吸收强度约在 10^5 cm^{-1} 以上。可以看到,当单层 MoSi_2N_4 涂覆在 InS 上形成 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结时,由于能带偏移,异质结的吸收边出现红移,拓宽了对可见光的吸收范围,提高了在可见光区域的光学响应,同时,异质结对可见光区域的吸收强度进行了增强,使得光催化效率得到了提高,整体性能也有所改善。

计算 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{InS}$ 异质结的带边位置(图 8),进一步研究其光催化性能。相对于真空能级, $\text{pH}=0$ 时 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 和 H^+/H_2 的标准氧化还原电位分别为 -5.67 eV 和 -4.44 eV 。因此,合适的光

催化材料的带隙必须大于 1.23 eV,且异质结的 VBM 和 CBM 的能级必须分别低于和高于水的氧化和还原电位。之前的电子结构计算显示 MoSi₂N₄/InS 异质结以及单层 MoSi₂N₄ 和单层 InS 均具有适合水分解反应的带隙值。带边位置计算表明,MoSi₂N₄ 的带边位置分别为 -3.47 eV 和 -5.83 eV,InS 的带边位置分别为 -4.21 eV 和 -6.77 eV,表现为 II 型能带对齐。二维 MoSi₂N₄/InS 异质结的 CBM(-4.11 eV)比水的还原电位($V_{\text{H}_2/\text{H}^+}$)高 0.33 eV,而价带顶(-5.92 eV)比水的氧化电位($V_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$)低 0.25 eV。当单层 InS 的 VBM 和 CBM 低于 MoSi₂N₄ 时,光生电子从 MoSi₂N₄ 层移动到 InS 层,光生空穴则与之相反。在太阳光照条件下,水的还原反应在 InS 界面发生并由电子参与 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$; 水的氧化反应在 MoSi₂N₄ 界面发生并由空穴参与 $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ 。这些特征表明二维 MoSi₂N₄/InS 异质结均是有效光催化水分解反应的候选者。

表 2 2D InS、2D MoSi₂N₄ 和 MoSi₂N₄/InS 异质结构沿 x 和 y 方向的电子和空穴的有效质量 m^* 、变形势常数 E_1 、平面内刚度 C_{2D} 和载流子迁移率 μ

Table 2 Calculated effective mass m^* , deformation potential constant E_1 , in-plane stiffness C_{2D} and carrier mobility μ for the electrons and holes along the x and y directions for 2D InS, 2D MoSi₂N₄ and MoSi₂N₄/InS heterostructure

载体	材料	m^*/m_0		E_1/eV		$C_{2D}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$		$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
		m_x^*	m_y^*	$E_{1,x}$	$E_{1,y}$	C_{2D-x}	C_{2D-y}	μ_x	μ_y
电子	InS	0.24	0.24	3.64	3.57	53.23	52.99	1477.26	1528.84
	MoSi ₂ N ₄	0.44	0.42	4.84	4.40	487.45	485.36	2330.03	2949.93
	MoSi ₂ N ₄ /InS	0.42	0.41	3.75	3.66	540.68	538.35	4672.38	5002.97
空穴	InS	2.07	2.31	1.53	2.55	53.23	52.99	106.40	34.17
	MoSi ₂ N ₄	1.63	1.63	3.72	3.81	489.21	487.65	281.81	267.80
	MoSi ₂ N ₄ /InS	1.47	1.47	3.91	3.97	542.44	540.64	347.77	336.22

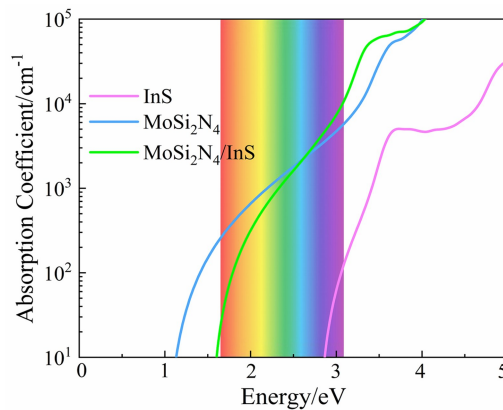


图 7 2D InS、2D MoSi₂N₄ 和 MoSi₂N₄/InS 异质结的光吸收谱

Fig. 7 Optical absorption spectra of 2D InS, 2D MoSi₂N₄ and MoSi₂N₄/InS heterostructure

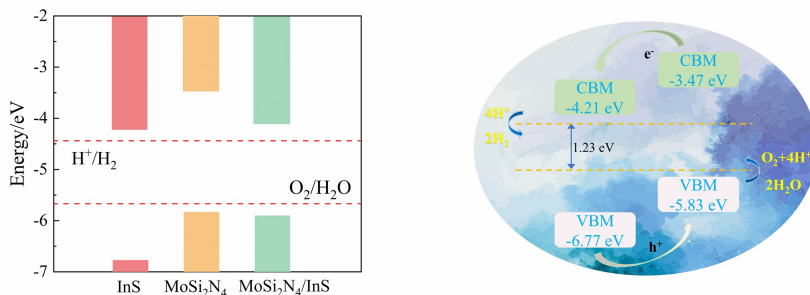


图 8 以真空能级为参考的 2D InS、2D MoSi₂N₄ 和 MoSi₂N₄/InS 异质结的带边位置及水的氧化还原电位

Fig. 8 Band edge position of 2D InS, 2D MoSi₂N₄ and MoSi₂N₄/InS heterostructure and redox potential of water in regard to the vacuum energy level

3 结论

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法系统研究了二维 MoSi₂N₄/InS 异质结的电子结构及光催化机理,计算结果表明:(1) MoSi₂N₄/InS 异质结是具有稳定结构和 II 型能带对齐的直接带隙半导体(1.81 eV),能够有效地将电子和空穴分离在不同空间,使载流子的复合率降低。(2) 异质结的带边位置均可跨过水的氧化还原电位,满足光催化分解水制备氢气的条件。(3) MoSi₂N₄/InS 异质结具有高的电子迁移率,可以达到 $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,有利于电子运输。(4) MoSi₂N₄/InS 异质结的吸收光谱被拓宽,在可见光领域具有良好的光吸收能力。综上所述,二维 MoSi₂N₄/InS 异质结是一种有效的半导体光催化剂。

参考文献:

- [1] KOJIMA Y. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18179-18192.
- [2] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 3847-3869.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [4] SCHUMACHER L, MARSCHALL R. Recent advances in semiconductor heterojunctions and Z-schemes for photocatalytic hydrogen generation[J]. Topics in Current Chemistry (Cham), 2022, 380(6): 53.
- [5] CHEN X B, SHEN S H, GUO L J, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [6] ZHAO G, MA W X, WANG X K, et al. Self-water-absorption-type two-dimensional composite photocatalyst with high-efficiency water absorption and overall water-splitting performance[J]. Advanced Powder Materials, 2022, 1(2): 100008.
- [7] YOSHIKAWA K, YOSHIDA W, IRIE T, et al. Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 173: 37-42.
- [8] CUI Z, LUO Y, YU J, et al. Tuning the electronic properties of MoSi₂N₄ by molecular doping: A first principles investigation[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2021, 134: 114873.
- [9] JING Y, TAN X, ZHOU Z, et al. Tuning electronic and optical properties of MoS₂ monolayer via molecular charge transfer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(40): 16892-16897.

- [10] ZHOU H, CAI W S, LI J W, et al. C₂N/BlueP van der Waals hetero-structure: An efficient photocatalytic water splitting 2D material[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(3): 1485-1492.
- [11] MAEDA K, WANG X C, NISHIHARA Y, et al. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(12): 4940-4947.
- [12] ZHUANG H L, HENNIG R G. Single-layer Group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(15): 3232-3238.
- [13] WANG Y, SZÖKÖLOVÁ K, NASIR M Z M, et al. Electrochemistry of layered semiconducting A^{III}B^{VI} chalcogenides: Indium monochalcogenides (InS, InSe, InTe)[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(11): 2634-2642.
- [14] PENG Q, XIONG R, SA B, et al. Computational mining of photocatalysts for water splitting hydrogen production: Two-dimensional InSe-family monolayers[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(13): 2744-2752.
- [15] HONG Y L, LIU Z B, WANG L, et al. Chemical vapor deposition of layered two-dimensional MoSi₂N₄ materials [J]. *Science*, 2020, 369(6504): 670-674.
- [16] HAO J Y, WANG Y Y, TONG X L, et al. Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(20): 15038-15044.
- [17] LOU P, LEE J Y. GeC/GaN vdW heterojunctions: A promising photocatalyst for overall water splitting and solar energy conversion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 14289-14297.
- [18] MISHRA A, MEHTA A, BASU S, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review[J]. *Carbon*, 2019, 149: 693-721.
- [19] HVAZDOUSKI D, BARANAVA M, KORZNIKOVA E A, et al. Search on stable binary and ternary compounds of two-dimensional transition metal halides[J]. *2D Materials*, 2024, 11(2): 025022.
- [20] BAI Y J, ZHANG Q F, XU N, et al. Efficient carrier separation and band structure tuning of two-dimensional C₂N/GaTe van der waals heterostructure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(28): 15892-15902.
- [21] DENG D H, NOVOSELOV K S, FU Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(3): 218-230.
- [22] YAO H, YAO Q, WANG H, et al. Optoelectronic properties of MoS₂/g-ZnO van der waals heterostructure investigated by first-principles calculations[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(8): 4557-4562.
- [23] GUO Y, MIN J J, CAI X L, et al. Two-dimensional type-II BP/MoSi₂P₄ vdW heterostructures for high-performance solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(9): 4677-4683.
- [24] LUO Q Q, YIN S Q, SUN A A, et al. GaN/BS van der Waals heterostructure: A direct Z-scheme photocatalyst for overall water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155400.
- [25] 王凯齐, 潘锐, 贺勇, 等. 新型二维 GeC/InSe 异质结光催化全解水性能的第一性原理研究[J]. *内蒙古大学学报 (自然科学版)*, 2021, 52(6): 584-592.
- [26] SINGH A K, MATHEW K, ZHUANG H L, et al. Computational screening of 2D materials for photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(6): 1087-1098.
- [27] TOROKER M C, KANAN D K, ALIDOUST N, et al. First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(37): 16644-16654.
- [28] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4): 263-275.
- [29] GAJDOŠ M, HUMMER K, KRESSE G, et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology[J]. *Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 73(4): 045112.

- [30] BARDEEN J, SHOCKLEY W. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals[J]. Physical Review, 1950, 80(1):72.
- [31] QIAO J S, KONG X H, HU Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus[J]. Nature Communications, 2014, 5(1):4475.
- [32] PREUSS M, SCHMIDT W G, BECHSTEDT F. Coulombic amino group-metal bonding. Adsorption of adenine on Cu (110)[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(23):236102.
- [33] ZHAO Y, QIAO J, YU Z, et al. High-electron-mobility and air-stable 2D layered PtSe₂ FETs[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5):1604230.
- [34] YU W, XU D, PENG T. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH via facile coupling of ZnO: A direct Z-scheme mechanism[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(39):19936-19947.

(责任编辑 朱成军)

First-Principles Study on the Photocatalytic Hydrogen Production Performance of Two-Dimensional MoSi₂N₄/InS Heterostructure

JI Xuan, LI Kai, ZHAI Xiangyu, ZHANG Min

(College of Physics and Electron Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: As an energy conversion method, photocatalytic water splitting technology has demonstrated great potential in utilizing abundant solar energy resources and effectively addressing the current energy crisis. This paper constructs a two-dimensional MoSi₂N₄/InS heterostructure and systematically studies the electronic structure and photocatalytic performance of the composite material using first-principles calculations. The results show that the lattice mismatch rate of the two-dimensional MoSi₂N₄/InS heterostructure is 2.94%, and the formation energy is -235 meV/atom, which implies the stability of the MoSi₂N₄/InS heterostructure; Furthermore, the MoSi₂N₄/InS heterostructure is a type II band-aligned direct bandgap semiconductor with a bandgap of 1.81 eV, which can effectively separate photogenerated electron-hole pairs. At the same time, the MoSi₂N₄/InS heterostructure has a high electron mobility (10⁴ cm² · V⁻¹ · s⁻¹) and exhibits excellent absorption capacity in the visible light region (10⁵ cm⁻¹), which can further improve the efficiency of hydrogen production from water splitting. Therefore, the two-dimensional MoSi₂N₄/InS hetero-junction is a potential high-performance visible light photocatalyst.

Key words: two-dimensional MoSi₂N₄/InS heterostructure; electronic structure; photocatalytic performance; first-principles calculation