

二维单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的电子结构及光学性质研究龚雪^a 马新国^{*,a,b} 万锋达^a 段汪洋^a 杨小玲^{a,b} 朱进容^{a,b}^(a) 湖北工业大学芯片产业学院 武汉 430068^(b) 湖北省能源光电器件与系统工程技术研究中心 武汉 430068

摘要 采用平面波超软赝势方法研究了二维单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的稳定性、电子结构和光学性质。研究结果显示, 基于单层 MoSi_2N_4 的两种同分异构体 M1 和 M2 所构建的六种晶体结构具有较好的动力学稳定性。通过能带和有效质量的计算, 单层 MoSi_2N_4 在 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构中显示出最宽的间接带隙和最高的载流子迁移率。随后带边电位的计算结果表明, 单层 MoSi_2N_4 带边势分别为 M1: $-0.368, 1.416$ V, M2: $-0.227, 1.837$ V, 其结果相较于 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 导带边电位更负, 价带边电位更正, 是六种晶体结构中最适合用作光催化剂的材料。同时, 光吸收谱的计算结果显示, 单层 MoSi_2N_4 的光学吸收表现出明显的各向异性, 在可见光和紫外光波段内具有较强的光吸收能力, 说明其在可见光催化领域有着潜在的应用前景。这些结果为进一步深入研究二维单层 MoSi_2N_4 在光催化水解领域的应用提供了理论指导。

关键词 MoSi_2N_4 ; 电子结构; 光催化; 第一性原理; 光学性质

Study on the Electronic Structure and Optical Properties of Two-dimensional Monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)Gong, Xue^a Ma, Xinguo^{*,a,b} Wan, Fengda^a Duan, Wangyang^a
Yang, Xiaoling^{a,b} Zhu, Jinrong^{a,b}^(a) School of Chip Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068^(b) Hubei Engineering Technology Research Center of Energy Photoelectric Device and System, Wuhan 430068

Abstract Two-dimensional systems have served as potential materials in the generation of clean energy and energy storage, which are attributed to their particular advantages in photovoltaic, photocatalytic and electrochemical fields. Recently, the two-dimensional monolayer MoSi_2N_4 has been successfully fabricated. Motivated by these recent experimental results, herein the structural stability, electronic structures and optical properties of monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) using the method of plane-wave ultrasoft pseudopotentials were investigated. Six crystal structures were constructed based on the monolayer MoSi_2N_4 isomers M1 and M2. The phonon spectra did not show negative frequency vibration mode in the entire Brillouin region, indicating good dynamic stability. By analyzing the density of states, it can be known that the top of the valence band and the bottom of the conduction band of the six crystal structures are mainly contributed by MoX_2 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) orbitals. Energy band structures and effective masses show that the monolayer MoSi_2N_4 exhibits the widest indirect band gap and the highest carrier mobility among the six crystal structures. The band edge potentials show that the monolayer MoSi_2N_4 band edge potentials are M1: $-0.368, 1.416$ V and M2: $-0.227, 1.837$ V, respectively. Compared with MoSi_2P_4 and MoSi_2As_4 , the monolayer MoSi_2N_4 has a more negative potential of the conduction band edge and a more positive potential of the valence band edge, indicating that it is the most suitable material for photocatalysts among the six crystal structures. Meanwhile, the optical absorption spectrum shows that the optical absorption of monolayer MoSi_2N_4 exhibits excellent optical absorption ability in visible and ultraviolet wavelengths, indicating that it has a potential application prospect in the field of visible photocatalysis. The results provide theoretical guidance on the application of monolayer MoSi_2N_4 , for further research in the field of photocatalytic hydrolysis.

Keywords MoSi_2N_4 ; electronic structure; photocatalysis; first-principle; optical property

1 引言

半导体光催化可以直接利用太阳光驱动水解制氢、有机合成和污染物降解, 是解决能源循环利用和环境修

复等问题的重要手段之一^[1-5]。二维光催化材料(例如黑磷、氮化碳、过渡金属二卤化物等)由于具有超大的比表面积^[6-7]、良好的载流子迁移率^[8-10]和优异的导电和导热性能^[11-12], 在光催化领域具有广泛的应用前

* E-mail: maxg@hbut.edu.cn

Received November 24, 2021; published February 7, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51472081).

国家自然科学基金(No. 51472081)资助项目。

景^[13-14]. 其中, 以 MoS_2 为代表的典型光催化材料, 量子点中存在很多不饱和末端硫原子可作为反应活性位点^[15], 且具有优越的结构和电子性能而在光催化领域被广泛应用^[16-18]. 但是众多研究显示单层 MoS_2 光吸收波长范围窄, 层间导电性差, 从而限制了其在光催化领域的进一步发展^[19]. 因此, 寻找更有效的、能够充分利用太阳光的光催化材料迫在眉睫.

最近, 科学家们利用化学气相沉积法在生长非层状二维氮化钼的过程中, 为钝化其表面悬挂键引入 Si 元素, 制备出了一种未知母体材料的全新二维范德华层状半导体材料 MoSi_2N_4 ^[20]. 研究表明, 单层 MoSi_2N_4 具有优异的热电和机械性能^[21-24], 与大多数单层半导体 (如 MoS_2) 相比, 具有更高的力学强度 (约为 66 GPa) 和更好的稳定性^[25], 在纳米光电子学、自旋电子学、柔性器件及能量转换和存储等方面极具应用潜力.

目前关于单层 MoSi_2N_4 的研究主要集中在合成工艺及性能表征上, 但其在光催化领域的研究尚未开展, 其光学性质及载流子迁移的内在机理还有待深入分析. 单层 MoSi_2N_4 原子之间的相互作用和成键类型很难通过实验直接进行探测, 而采用第一性原理计算方法可以获得实验研究无法获取的有用信息, 从材料设计的角度来分析晶体结构的微观机理. 为此, 本文基于核外电子的排布规律, 构建了 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种稳定的晶体结构, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对其电子结构和光学性质展开了详细讨论, 计算结果表明, 单层 MoSi_2N_4 具有 M1: 1.783 eV 和 M2: 2.064 eV 的宽间接带隙和较高的载流子迁移率, 且其导带底和价带顶电位满足光催化反应体系所需电位, 同时在可见光和紫外光区域具有较好的光吸收性能. 因此, 单层 MoSi_2N_4 是一种极具潜力的新型二维可见光催化剂.

2 计算方法与物理模型

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法研究了二维单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的稳定性、电子结构和光学性质^[26]. 交换关联函数采用广义梯度近似 (generalized-gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方案^[27]. 在描述离子实与价电子之间的相互作用时, 选取价电子组态分别为 $\text{Mo}: 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ 、 $\text{Si}: 3s^2 3p^2$ 、 $\text{N}: 2s^2 2p^3$ 、 $\text{P}: 3s^2 3p^3$ 、 $\text{As}: 3d^{10} 4s^2 4p^3$. 平面波截断能设置为 320 eV, 第一布里渊区采用 Monkhorst 的 K 空间网格 $7 \times 7 \times 1$ ^[28]. 在几何优化计算中, 自洽收敛精度设置为 5×10^{-5} eV/atom, 原子间的受力不超过 0.01 eV/nm, 原子的最大位移不超过 5×10^{-4} nm, 最大应力收敛精度为 0.2 GPa. 计算中不考虑自旋效应, 所有计算均由 CASTEP 软件计算完成^[29].

单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) (空间群: $P6_3/mmc$) 呈六方蜂窝状, 由两个略微弯曲的 SiX ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 单层与 MoX_2 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 层形成类三明治的插层结构, 其两

种同分异构体 M1 和 M2 俯视图和侧视图如图 1 所示. 其中构型 M1 最外侧两个 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 原子在水平面上与 Mo 原子成一定角度. 而构型 M2 最外侧两个 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 原子位于 Mo 原子的正上方和正下方. 为避免周期性边界的相互作用, 所有模型的真空层厚度选为 1.5 nm.

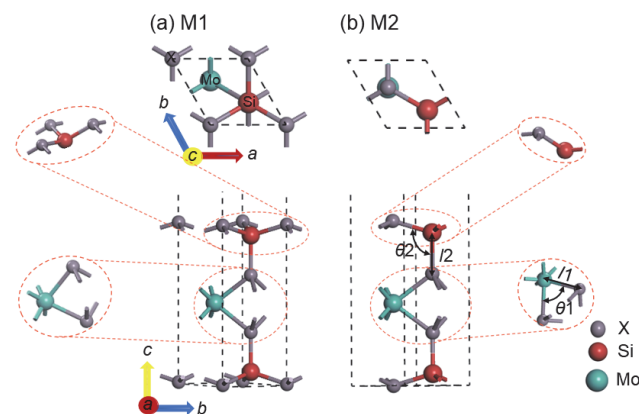


图 1 二维单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 两种同分异构体的俯视图和侧视图: (a) 构型 M1; (b) 构型 M2, 绿色球为 Mo, 红色球为 Si, 灰色球为 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)

Figure 1 The top and side views of two monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) isomers: (a) M1; (b) M2, the green, red and gray balls denote Mo, Si and X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) atoms, respectively

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

为了获得总能量较低的稳定晶体结构, 对建立的六种结构进行全局几何优化和计算, 获得了晶体结构参数、带隙和单点能等结果, 见表 1 所示, 其中 a 、 b 为晶格常数, l_1 、 l_2 分别表示 $\text{Mo}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)、 $\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的键长, θ_1 、 θ_2 分别表示 $\text{X}-\text{Mo}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)、 $\text{X}-\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的键角, 所有参数均在图 1 中做了标注. 从表 1 可以看出, 单层 MoSi_2N_4 优化之后晶格常数为 M1: $a=0.290$ nm, $b=0.290$ nm; M2: $a=0.289$ nm, $b=0.289$ nm, 与实验值 $a=b=0.294$ nm^[20] 相比误差均小于 2%, 说明所构建的晶体结构具有可靠性. 值得注意的是, 由于 P 和 As 原子半径远大于 N 原子 ($R_{\text{N}}=0.075$ nm, $R_{\text{P}}=0.110$ nm, $R_{\text{As}}=0.119$ nm), 所以在原子间相互作用势下, 为了获得体系的最佳结构, 原子分布的几何位型发生了改变, 使得优化之后 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 的晶格常数、键长和键角较 MoSi_2N_4 发生了较大的变化, 其中晶格常数变化较为明显, 其值相较于 MoSi_2N_4 变大 0.055~0.076 nm.

为了研究单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的动力学稳定性, 采用有限位移法计算了六种结构的声子色散曲线, 如图 2 所示. 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 声子谱具有 3 支低频的声学支格波和 18 支高频光学支格波, 且六种结构在整个布里渊区中没有虚频, 这表明六种结构均处于局域能量极小值的附近, 说明 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)

具有较好的动力学稳定性^[30]. 为了进一步研究六种晶体结构的分子学稳定性, 计算了其优化后结构的结合能. 结合能 E_{coh} 表示为:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{Mo}} + 2E_{\text{Si}} + 4E_{\text{X}} - E_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} \quad (1)$$

其中, 式中 E_{Mo} 、 E_{Si} 、 E_{X} 、 E_{tot} 分别代表孤立 Mo、Si、X (X=N, P, As) 原子的能量和单层的总能量, n_{tot} 代表单位结构的原子总数. 计算结果如表 1 所示, 可以发现, 六种结构结合能均为负值, 其中 MoSi_2N_4 构型 M1 和构型 M2 结合能相近且小于 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 . 值得注意的是, MoSi_2N_4 构型 M1 结合能最低, 为 $-5.29 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 仅比构型 M2 的总能量小 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$.

综上分析, 单层 MoSi_2X_4 (X=N, P, As) 的六种晶体结构均具有较好的稳定性.

3.2 能带结构和态密度

为了探究 MoSi_2X_4 (X=N, P, As) 的物理和化学性质, 分别计算了六种晶体的能带结构, 如图 3 所示. 观察能带图可以发现, 单层 MoSi_2N_4 为高对称点 G 的价带顶和高对称点 K 的导带底之间 $1.783 \sim 2.064 \text{ eV}$ 的间接带隙半导体, 而 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 则表现为高对称点 K 的直接带隙半导体, 其带隙值分别为 $0.657 \sim 0.889$ 、 $0.559 \sim 0.709 \text{ eV}$, 与 Bafekry 等^[21] 的理论计算结果相近, 而略低于实验所得结果, 这是由于密度泛函理论在计算

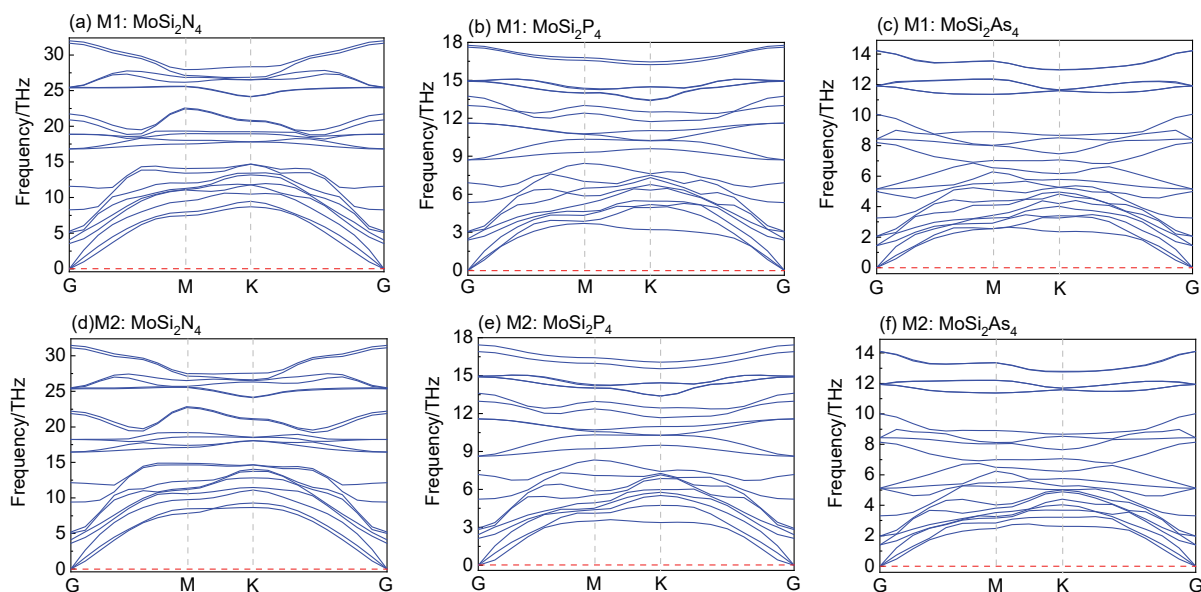


图 2 单层 MoSi_2X_4 (X=N, P, As) 六种晶体结构的声子谱

Figure 2 Phonon spectra of six crystal structures of monolayer MoSi_2X_4 (X=N, P, As)

表 1 采用 GGA-PBE 方法对单层 MoSi_2X_4 (X=N, P, As) 进行结构优化后的晶格常数、带隙、键长、键角和单点能

Table 1 The calculated crystal parameters, band gap, bond length, bond angle and total energy for monolayer MoSi_2X_4 (X=N, P, As) optimized with GGA-PBE

Structure	Model	a/nm	b/nm	E_g/eV	Bond length/nm		Bond angle/(°)		Cohesive energy/($\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$)
					l_1	l_2	θ_1	θ_2	
MoSi_2N_4	M1	0.290	0.290	1.783	0.209	0.175 0.175	73.36	106.61	-5.29
	M2	0.289	0.289	2.064	0.209	0.175 0.175	74.08	107.01	-5.28
MoSi_2P_4	M1	0.347	0.347	0.657	0.245	0.224 0.225	70.44	116.96	-3.30
	M2	0.346	0.346	0.889	0.245	0.226 0.225	70.99	117.34	-3.29
MoSi_2As_4	M1	0.365	0.366	0.559	0.257	0.236 0.237	69.97	117.94	-2.94
	M2	0.364	0.365	0.709	0.257	0.240 0.238	70.26	116.85	-2.93

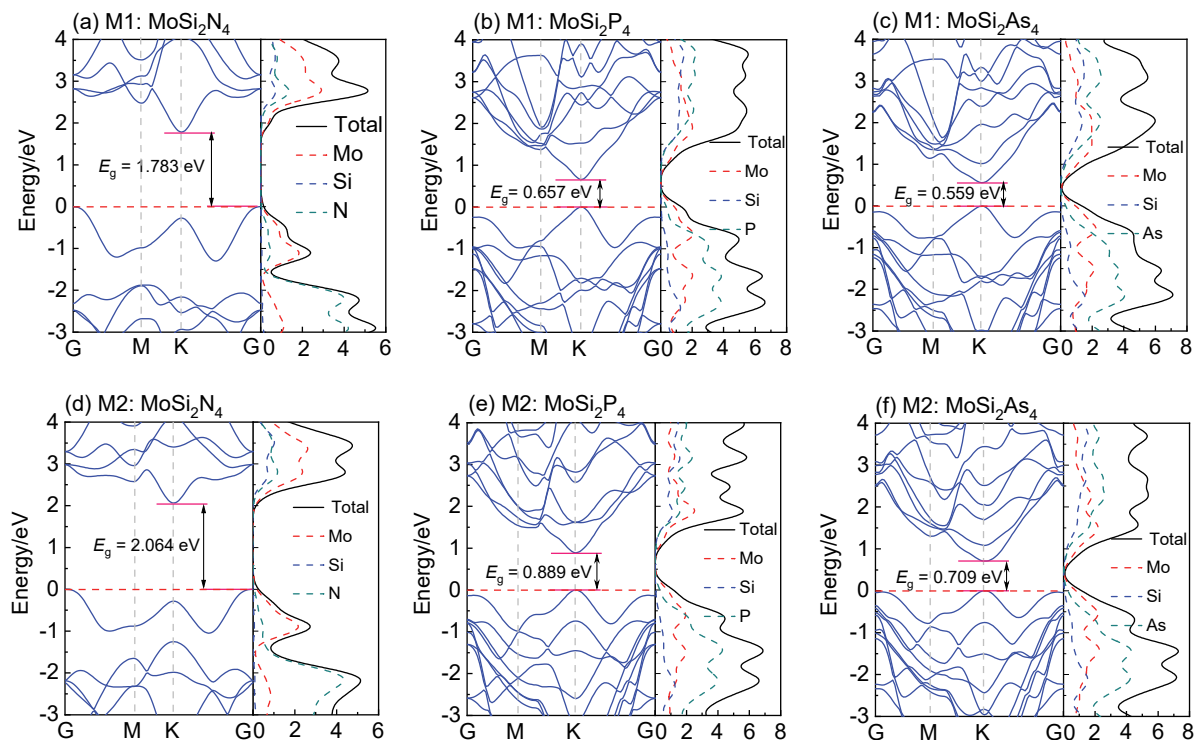


图3 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构的能带结构(左)和分态密度图(右)

Figure 3 Energy band structures (left) and partial density of states (PDOS) (right) of six crystal structures of monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)

带隙时普遍存在的误差引起的. 由于布里渊区中不同高对称点对 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 原子的敏感程度不同, 从而使得 MoSi_2N_4 表现为间接带隙半导体, 而 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 则表现为直接带隙半导体, 这种差异与不同的原子下的弛豫紧密相关.

为了更好地了解单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 原子间相互作用的微观机理, 对原子间的成键问题有必要进行详细分析. 为此计算了它们的态密度, 如图 3 所示. 可以看到, 六种晶体结构中, 导带底和价带顶的电子主要由中间层 MoX_2 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 提供, 而 Si 原子对费米能级附近能带的直接贡献比较弱, 仅起到电荷平衡的作用. 此外, 我们进一步计算了 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种结构的分态密度, 如图 S1 (见 Supporting Information) 所示. 随着 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 位置原子周期数的增加, Mo 原子 d 轨道与 X ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 原子 p 轨道杂化变强, 导致了带隙随着原子半径的变大而变小. 其中单层 MoSi_2N_4 导带底和价带顶电子主要由 Mo 和 N 原子轨道强烈杂化而成, 对应着 Mo—N 键的共价性特征, 且 N 原子态密度的贡献明显低于 Mo 原子. 在费米能级附近, Mo 和 N 原子分态密度曲线十分相似, 存在明显的能级重叠, 说明两者间电子共用程度较高, 从而可以进一步判断 Mo 和 N 原子间形成了类似于 δ 键的相互作用. 尽管 Mo 原子和 N 原子之间存在共价键, 但由于它们的电负性不同, 仍然会发生电荷偏移, 影响两者的电子轨道. 对于单层 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 , 其导带底和价带顶的电

子主要由 Mo 原子提供, 而 P 和 As 原子在费米能级附近几乎没有态密度分布, 从而可以判断, 单层 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 电子性质主要是受 Mo 原子影响.

3.3 载流子有效质量

载流子迁移率是半导体材料的重要指标, 通过计算价带顶光生空穴和导带底光生电子的迁移率, 可以很直观地反映电子和空穴的复合率^[31], 合理评价半导体的光催化活性. 迁移率与载流子的有效质量成反比, 为此计算了 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构光生载流子的有效质量来表明结构迁移率的大小, 载流子的有效质量为^[32]:

$$m^* = \hbar^2 / a \quad (2)$$

其中, m^* 为载流子的有效质量, $a = \partial^2 E(k) / \partial k^2$ 为能带结构中 $E(k)$ 和 k 组成的二次函数方程中的系数, $\hbar$ 为约化普朗克常数. 通过第一性原理计算, 从能带结构中获得导带底和价带顶的 $E(k)$ 和 k 的关系, 在极值点附近用二次函数方程进行拟合, 便可得到二次项系数 a , 拟合曲线如图 4 所示. 根据拟合的二次项系数 a , 便可通过(2)式求出光生载流子的有效质量.

根据载流子迁移率公式 $\mu = q\tau / m^*$ (m^* 为载流子有效质量, q 为电量, τ 为平均自由程) 可知, 光生电子和空穴有效质量小意味着电导率较高, 这将有利于载流子的分离和运输. 利用第一性原理计算得到的单层 MoSi_2N_4 电子和空穴的有效质量为 M1: $m_e^* = 0.461m_0$ 、

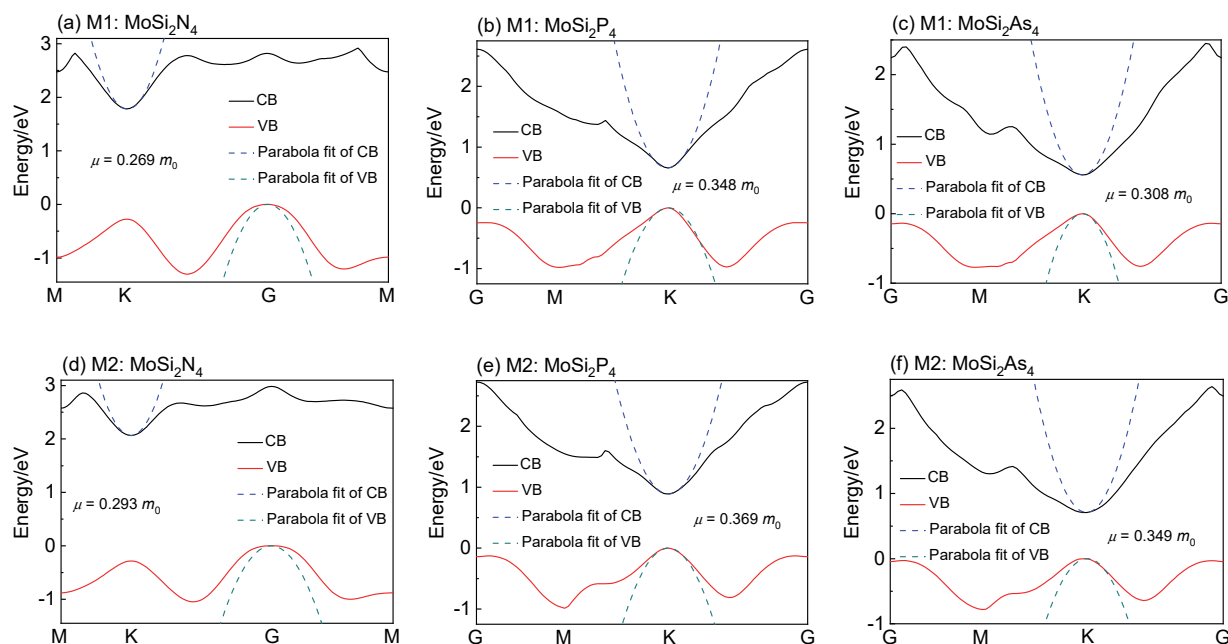


图4 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构导带底和价带顶的能带曲线(实线), 以及导带底最低位置和价带顶最高位置附近的二次函数拟合曲线(虚线)

Figure 4 The top curves of valence band and the bottom curves (solid line) of conduction band for six crystal structures of monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$), and quadratic fitting curves (dash lines) at the bottom point of conduction band and top point of valence band

$m_h^*=0.644m_0$ 和 M2: $m_e^*=0.462m_0$ 、 $m_h^*=0.798m_0$ (m_0 为电子静止质量), 与任文才等^[20]的计算结果 $m_e^*=0.486m_0$ 、 $m_h^*=0.683m_0$ 相近, 且其值均小于 MoSi_2P_4 和 MoSi_2As_4 , 见表2. 为了更直观表示 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构的有效质量, 引入了约化质量 $\mu_0=m_e^*m_h^*/(m_e^*+m_h^*)$, 计算得到 MoSi_2N_4 构型 M1 的约化质量 $\mu_0=0.269m_0$, 小于采用同样参数计算出的二维单层 MoS_2 的 μ_0 值 $0.288m_0$.

表2 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构和二维单层 MoS_2 的有效质量和功函数

Table 2 Calculated effective masses and work functions of monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) and MoS_2

Structure	Model	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0	μ_0/m_0	Work function/eV
MoSi_2N_4	M1	0.461	0.644	0.269	4.766
	M2	0.462	0.798	0.293	4.787
MoSi_2P_4	M1	0.615	0.799	0.348	4.705
	M2	0.702	0.778	0.369	4.805
MoSi_2As_4	M1	0.625	0.606	0.308	4.700
	M2	0.614	0.806	0.349	4.778
MoS_2		0.457	0.779	0.288	5.149

3.4 功函数及带边电位

半导体材料的功函数是费米能级的电子跃迁到真空中所需要的最小能量, 其数值大小反映了电子逸出的难易程度. 功函数定义为^[33]:

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}} \quad (3)$$

其中, E_{vac} 是表面附近真空中静止电子的能量, E_{F} 是费米能级的能量, 用于决定基态电子结构的计算. 计算得到单层 MoSi_2N_4 的功函数分别为 M1: 4.766 eV、M2: 4.787 eV, 如图5所示. 该结果与 MoSi_2As_4 和 MoSi_2P_4 功函数的值相近, 而远小于单层 MoS_2 的功函数 5.149 eV. 较低的功函数表明材料本身的电子容易被激发到真空能级, 从而有利于光催化反应的进行.

半导体光催化剂的价带边和导带边电位直接决定其光催化氧化还原能力, 因此准确计算半导体带边位置十分重要. 而导带边电位采用电化学方法测量是一件相对复杂的事情. 为了直接从理论上获得半导体带边电位, 可以采用平均电负性法对带边电位进行估算, 具体可表示为^[34-35]:

$$E_{\text{C}} = -(\chi(\text{A})^a \cdot \chi(\text{B})^b \cdot \chi(\text{C})^c)^{1/(a+b+c)} + \frac{1}{2} E_{\text{g}} + E_0 \quad (4)$$

$$E_{\text{V}} = E_{\text{C}} + E_{\text{g}} \quad (5)$$

其中, $\chi(\text{A})$, $\chi(\text{B})$ 和 $\chi(\text{C})$ 分别为 Mo、Si、N 原子的绝对电负性; a , b , c 分别 Mo、Si、N 三个化学元素的剂量比; E_{C} 、 E_{V} 、 E_{g} 分别为导带能量、价带能量和带隙值; E_0 为参比电极氧化还原水平与绝对真空标度 (AVS) ($E_0 = -4.5$ eV) 的标度系数. 根据平均电负性公式 $\chi = (\chi(\text{A})^a \cdot \chi(\text{B})^b \cdot \chi(\text{C})^c)^{1/(a+b+c)}$ 计算 MoSi_2N_4 的平均电负性为 5.759 V. 由此可根据公式(4)和(5)计算获得单层 MoSi_2N_4 的价带顶和导带底的电位分别为 M1: -0.368 、 1.416 V, M2: -0.227 、 1.837 V.

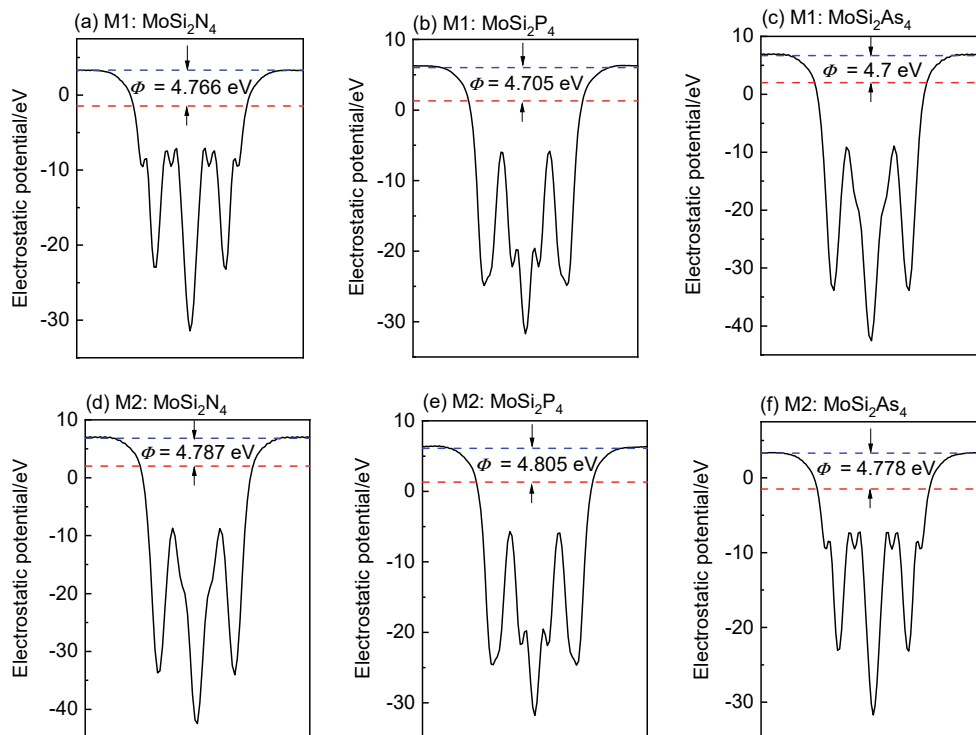


图5 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构模型的功函数(红色和蓝色虚线分别代表真空能级 E_0 和费米能级 E_F)

Figure 5 Calculated work functions for six crystal structures of monolayer MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) (the blue and red dashed lines represent the vacuum level E_0 and the Fermi level E_F , respectively)

半导体光催化剂导带底的势能应该比水分解的还原电位 H^+/H_2 ($\text{pH}=0, 0 \text{ V vs. NHE}$) 更负, 而价带顶应比水分解的氧化电位 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH}=0, 1.23 \text{ V vs. NHE}$) 更正才能进行光催化反应. 图6列出了六种晶体结构的导带边和价带边电位, 可以看到, 六种结构导带边电位均小于水分解的还原电位 0 V , 而只有单层 MoSi_2N_4 构型 M1 和 M2 价带边电位大于水分解氧化电位 1.23 V , 满足光催化水解条件, 这使得单层 MoSi_2N_4 有望成为一种新型二维光催化材料.

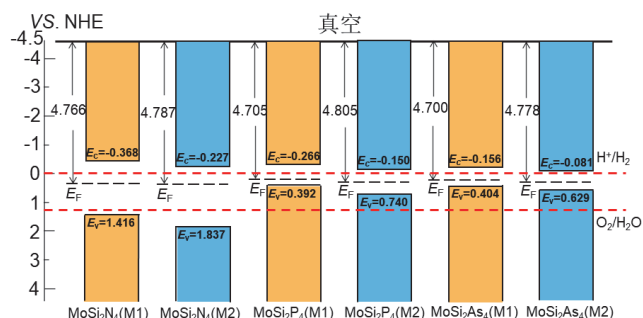


图6 单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种晶体结构的边带位置

Figure 6 The band edge positions of six crystal structures of MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$)

3.5 光学性质

衡量半导体材料光催化性能的一个重要参数是光吸收系数. 从量子力学的观点来看, 带间跃迁光吸收过程可以看作电子在电磁场的微扰下由低能占据态跃迁

至高能未占据态的过程. 在线性响应范围内, 根据电子跃迁规律以及 Kramers-Kronig 色散关系推导出的光学响应函数、复介电函数以及光吸收系数可分别表示为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (6)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \int_{\text{BZ}} d^3 K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\text{CV}}(K)|^2}{E_{\text{K}}^{\text{C}} - E_{\text{K}}^{\text{V}}} \quad (7)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \cdot \sum_{\mathbf{V}, \mathbf{C}} \int_{\text{BZ}} d^3 K \frac{2}{(2\pi)} \times |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\text{CV}}^{\text{C}}|^2 \times \delta[E_{\text{K}}^{\text{C}} - E_{\text{K}}^{\text{V}} - \hbar\omega] \quad (8)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

其中, $\mathbf{e}$ 为电子电量; ω 为角频率; $\hbar$ 为普朗克常量; $\mathbf{C}, \mathbf{V}$ 分别表示导带和价带; K 表示倒格矢; BZ 为第一布里渊区; $E_{\text{K}}^{\text{C}}, E_{\text{K}}^{\text{V}}$ 分别为导带和价带上的本征能级; $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\text{CV}}^{\text{C}}|^2$ 为动量跃迁矩阵元; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 分别为介电函数的实部和虚部. 后文将采用第一性原理的计算方法获得单层 MoSi_2N_4 的吸收光谱等信息.

图7为单层 MoSi_2N_4 构型 M1 和构型 M2 在三个坐标轴方向的光吸收谱. 可以看出其在可见光和紫外光波段内具有较强的光吸收能力. 同时, 在 $E//x$ 和 $E//y$ 方向存在多个较为明显的光吸收峰, 且这两个方向的吸收曲线几乎完全重叠, 但与 $E//z$ 方向的光吸收曲线明显不同.

单层 MoSi_2N_4 构型 M1 和 M2 最大波长的吸收峰分别位于 568 nm 和 513 nm, 与通过紫外-可见光谱仪测出的吸收峰 570 nm 非常接近^[36]. 进一步观察光吸收谱可以发现, 单层 MoSi_2N_4 构型 M1 和 M2 的吸收带边分别位于 653 nm 和 576 nm 处, 这是由结构本身的带隙大小决定的, 对应着吸收光子的电子从价带顶跃迁至导带底的电子跃迁过程. 此外, 单层 MoSi_2N_4 吸收系数达到了 10^5 的数量级, 且其值相较于常用的二维光催化剂 BlueP 大 3~4 倍^[37], 说明单层 MoSi_2N_4 作为可见光催化材料在光催化领域具有潜在的应用前景.

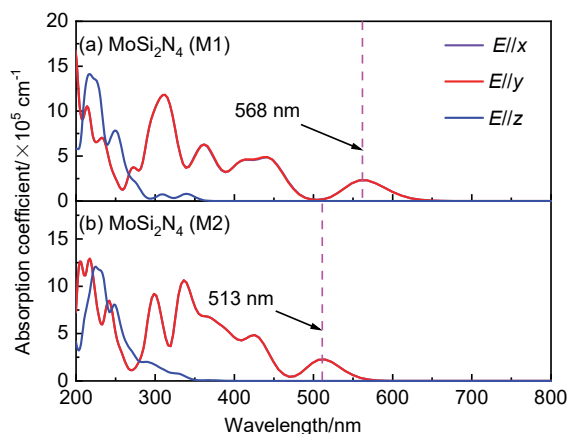


图 7 单层 MoSi_2N_4 构型 M1 和构型 M2 的光吸收谱

Figure 7 Calculated optical absorption spectra for (a) MoSi_2N_4 (M1) and (b) MoSi_2N_4 (M2)

4 结论

通过平面波超软赝势方法研究了二维单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 的稳定性、电子结构及光学性质. 声子谱图没有出现虚频表明了单层 MoSi_2X_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$) 六种结构的动力学稳定性. 电子结构分析表明, 单层 MoSi_2N_4 是带隙值为 M1: 1.783 eV 和 M2: 2.064 eV 的间接带隙半导体. 其迁移率比单层 MoS_2 要高, 有助于载流子的迁移和运输. 带边电位和光吸收谱显示单层 MoSi_2N_4 满足光催化水解条件, 且在可见光和紫外光范围内具有较强的光吸收能力, 是极具潜力的光催化材料. 由于单层 MoSi_2N_4 优异的光电性质, 将在随后的研究中进一步发掘 MoSi_2N_4 纳米复合材料在光催化领域的应用潜力.

References

- Muñoz, V.; Casado, C.; Suárez, S.; Sánchez, B.; Marugán, J. *Catal. Today* **2019**, 326, 82.
- Mo, J. H.; Zhang, Y. P.; Xu, Q. J.; Lamson, J. J.; Zhao, R. Y. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 2229.
- Wang, S. B.; Ang, H. M.; Tade, M. O. *Environ. Int.* **2007**, 33, 694.
- Chen, Q.; Kuang, Q.; Xie, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 10 (in Chinese). (陈钱, 匡勤, 谢兆雄, 化学学报, **2021**, 79, 10.)
- Wang, R. Z.; Zou, Y. J.; Hong, S.; Xu, M. K.; Ling, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 932 (in Chinese). (王瑞兆, 邹云杰, 洪晟, 徐铭楷, 凌岚, 化学学报, **2021**, 79, 932.)
- Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, 442, 282.
- Liu, H.; Li, J. Z.; Li, P.; Zhang, G. Z.; Xu, X.; Zhang, H.; Qiu, L. F.; Qi, H.; Duo, S. W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1293 (in Chinese). (刘欢, 李京哲, 李平, 张广智, 徐迅, 张豪, 邱灵芳, 齐晖, 多树旺, 化学学报, **2021**, 79, 1293.)
- Karlicky, F.; Kasibhatta, K. R. D.; Otyepka, M.; Zboril, R. *ACS Nano* **2013**, 7, 6434.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.
- Novoselov, K. S.; Falko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, 490, 192.
- Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, 457, 706.
- Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, 8, 902.
- Niu, P.; Zhang, L.; Liu, G.; Cheng, H. M. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4763.
- Zhou, L.; Xia, T. Y.; Cao, T. Q.; Wang, L. R.; Chen, Y. S.; Li, S. F.; Wang, R. M.; Guo, H. Z. *J. Alloys Compd.* **2020**, 818, 152909.
- Ye, G. L.; Gong, Y. J.; Lin, J. H.; Li, B.; He, Y. M.; Pantelides, S. T.; Zhou, W.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2016**, 16, 1097.
- Zong, X.; Yan, H. J.; Wu, G. P.; Ma, G. J.; Wen, F. Y.; Wang, L.; Li, C. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7176.
- Laursen, A. B.; Kegnaes, S.; Dahla, S.; Chorkendorff, I. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5577.
- Li, Y. G.; Li, Y. L.; Araujo, C. M.; Luo, W.; Ahuja, R. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2214.
- Quinn, M. D. J.; Ho, N. H.; Notley, S. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 12751.
- Hong, Y. L.; Liu, Z. B.; Wang, L.; Zhou, T. Y.; Ma, W.; Xu, C.; Feng, S.; Chen, L.; Chen, M. L.; Sun, D. M.; Chen, X. Q.; Cheng, H. M.; Ren, W. C. *Science* **2020**, 369, 670.
- Bafekry, A.; Faraji, M.; Hoat, D. M.; Fadlallah, M. M.; Shahrokhi, M.; Shojaei, F.; Gogova, D.; Ghergherehchi, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2021**, 54, 155303.
- Novoselov, K. S.; Ge, Q.; Daria, V. A. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, 7, 559.
- Li, Q. F.; Zhou, W. X.; Wan, X. G.; Zhou, J. *Phys. E (Amsterdam, Neth.)* **2021**, 131, 114753.
- Yu, J. H.; Zhou, J.; Wan, X. G.; Li, Q. F. *New J. Phys.* **2021**, 23, 033005.
- Cai, Y. Q.; Zhang, G.; Zhang, Y. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6269.
- Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7892.
- Kohn, W.; Sham, L. J. *J. Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.
- Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188.
- Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 2717.
- Wang, H. Y. *Ph.D. Dissertation*, Zhongnan University, Changsha, **2008** (in Chinese). (王焕友, 博士论文, 中南大学, 长沙, **2008**.)
- Yu, W. L.; Zhang, J. F.; Peng, T. Y. *Appl. Catal., B* **2016**, 181, 220.
- Ma, X. G.; Lu, B.; Li, D.; Shi, R.; Pan, C. S.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 4680.
- Garg, R.; Dutta, N. K.; Choudhury, N. R. *Nanomaterials* **2014**, 4, 267.
- Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. *Am. Mineral.* **2000**, 85, 543.
- Chun, W. J.; Ishikawa, A.; Fujisawa, H.; Takata, T.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Kawai, M.; Matsumoto, Y.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1798.
- Hong, Y. L. *Ph.D. Dissertation*, University of Science and Technology of China, Hefei, **2020** (in Chinese). (洪艺伦, 博士论文, 中国科学技术大学, 合肥, **2020**.)
- Peng, Q.; Wang, Z. Y.; Sa, B. S.; Wu, B.; Sun, Z. M. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31994.

(Cheng, F.)