

MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) II 型异质结调节电子传输用于光催化制氢的研究

田野 张博尧 陈俊宇 姬梦鑫 任浩 匙玉华*

(中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院 山东省智能能源材料重点实验室 山东青岛 266580)

摘要 随着传统能源逐渐枯竭,氢能作为一种清洁能源逐渐受到人们的关注. 半导体光催化水分解制氢因其低成本、无污染等优点成为研究的重点. 光催化剂中的电子-空穴复合等电子性质会影响光催化制氢的效率. 因此,合理调控光生电子传输已成为提高制氢效率和应对能源挑战的有效途径. 此工作利用第一性原理和非绝热分子动力学(NAMD)研究了 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结的电子结构特征、光学性质、界面性质和光照后的载流子传输等. 结果表明,在可见光区域 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结表现出更强的光吸收能力,异质结中载流子迁移率明显高于单相,电子空穴分离效率也有效提高. 同时,异质结的析氢效率更高,析氢反应中 ΔG_{H^*} 低于其单组分,可以有效提高光催化分解水制氢性能. 在此基础上,对相应的机理进行详细阐述,为进一步开发高效的二维异质结光催化剂提供了理论基础.

关键词 光解水制氢; MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂); II型异质结; 第一性原理; 非绝热分子动力学(NAMD)

Research on Adjusting Electronic Transport with MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) II-Type Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Production

Tian, Ye Zhang, Boyao Chen, Junyu Ji, Mengxin Ren, Hao Chi, Yuhua*

(Shandong Key Laboratory of Intelligent Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580)

Abstract With the gradual depletion of traditional energy sources, hydrogen energy as a clean energy source has gradually attracted people's attention. Among various hydrogen-production methods, semiconductor photocatalytic water splitting stands out as a promising approach due to its numerous advantages, including low-cost operation and environmental friendliness. The efficiency of photocatalytic hydrogen production is intricately linked to the electronic properties of photocatalysts. One of the key factors is the recombination of electrons and holes, which can significantly reduce the utilization of photo-generated carriers. Therefore, precisely and rationally regulating the transfer of photoelectrons has emerged as a crucial strategy to enhance hydrogen production efficiency. In this paper, the electronic structure, optical properties, interfacial properties, and carrier transport after illumination of the MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunction were studied by using first-principles and nonadiabatic molecular dynamics. The results show that the MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunction exhibits stronger light absorption capability in the visible region, the carrier mobility in the heterojunction is significantly higher than that in the single phase, and the electron-hole separation efficiency is also effectively improved. Additionally, the interfacial properties, which play a vital role in carrier transfer between different materials, and the carrier transport behavior after illumination are studied in detail. The research findings reveal that within the visible-light region, the MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunctions demonstrate enhanced light-absorption capabilities. Moreover, the carrier mobility within these heterojunctions is remarkably higher compared to their single-phase counterparts. This higher mobility promotes the rapid movement of electrons and holes, effectively improving the efficiency of electron-hole separation. As a result, more electrons can participate in the hydrogen production reaction, simultaneously, the heterojunctions exhibit a higher hydrogen evolution efficiency. The ΔG_{H^*} value in the hydrogen evolution reaction is lower than that of their single-component materials. A lower ΔG_{H^*} indicates that the reaction requires less energy input, which can effectively enhance the performance of photocatalytic water splitting for hydrogen production. Based on these experimental results, the paper elaborates on the corresponding mechanisms in detail, aiming to provide in-depth insights into the underlying principles. This study offers a solid theoretical foundation for the further development of highly efficient two-dimensional heterojunction photocatalysts.

Keywords photocatalytic water splitting; MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂); type-II heterojunction; first-principle; nonadiabatic molecular dynamics (NAMD)

* E-mail: chiyuhua@upc.edu.cn

Received January 23, 2025; published March 12, 2025.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFA0708703), the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2023MB034), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 20CX06002A) and the Taishan Scholars Program of Shandong Province (No. tsqn201909071).

国家重点研发计划(No. 2019YFA0708703)、山东省自然科学基金(No. ZR2023MB034)、中央高校基本科研业务费(No. 20CX06002A)和山东省泰山学者计划(No. tsqn201909071)资助.

1 引言

随着全球能源需求日益增加, 能源短缺与环境污染问题也愈演愈烈. 为了应对这些挑战, 寻找清洁、高效、可持续的能源成为全球科学研究的重要课题. 氢能具有可持续、无毒和燃烧产物对环境友好等优点, 有效地解决了排放污染环境和能源再生等问题^[1]. 利用太阳能光催化水分解产生氢气成本低廉、原料丰富、零污染排放且副产品只有氧气^[2-3]. 然而, 光解水的方法虽然有显著优点, 但是催化剂存在着电荷难以分离、光吸收能力有限和载流子迁移率低等局限性, 限制了制氢效率进一步提高.

新型二维材料 MoSi_2N_4 因其独特的性能为光催化领域提供了新的突破口. Hong 等^[4]的研究表明 MoSi_2N_4 具有高强度的机械性能、优异的环境稳定性、合适的带边位置以及高载流子迁移率. MoSi_2N_4 电子与空穴的迁移率比单层的 MoS_2 的载流子迁移率高约 4~6 倍, 表现出优良的电学性质. 此外, 1.07 nm 厚的单层的 MoSi_2N_4 在可见光范围内与石墨烯的透光率相当, 单层 MoSi_2N_4 在 300~630 nm 的吸收系数高达 10^6 cm^{-1} , 表现出极高的光吸收效率. 这些特性表明 MoSi_2N_4 是一种性能优异的光催化材料, 在光催化领域有很大的应用潜力^[5]. 尽管 MoSi_2N_4 具有优异的光学与电学特性, 但是单一的 MoSi_2N_4 仍然有着载流子分离困难以及在可见光特定波段区域光吸收较差的问题^[6]. 针对 MoSi_2N_4 光催化材料性能提升的表面改性策略, 目前主要通过下列技术路径实现: 元素掺杂、构建缺陷工程、表面官能团修饰以及构建异质结等. 元素掺杂技术虽能有效调节材料电子结

构, 但其稳定性问题亟待解决. 例如硼掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 体系在光催化过程中存在硼原子向材料体系内部转移的现象, 进而导致晶体结构发生改变^[7]. 与之类似, 缺陷工程则通过可控引入结构缺陷从而使材料暴露更多活性位点, 同时提升载流子分离效率, 如在 VS_2 中引入 S 空位^[8]. 然而, 这种改性方式可能引发晶格畸变, 破坏材料的晶格完整性, 从而影响材料的稳定性. 相比之下, 构建异质结通过能带匹配机制实现了载流子的定向迁移与高效分离, 相较于其他改性方法更加稳定, 是目前发展潜力极高的改性技术. Xu 等^[9]将 MoSi_2N_4 与 MoS_2 组合形成 II 型异质结, 单一的 MoSi_2N_4 与 MoS_2 分别在近紫外光区域和可见光、近红外区表现出良好的光吸收, 在形成异质结后不仅可以耦合两部分材料的电子性质方面的优点, 在近红外到紫外波段均表现出较高的光吸收, 提高了光吸收系数, 扩大了光吸收的范围. 这种导带底(CBM)与价带顶(VBM)位于不同位置的交错能带结构的异质结相较于传统的异质结, 可以做到抑制载流子的复合, 有效分离电子与空穴, 如图 1 所示. 这一突破性设计克服了前人研究中异质结界面电荷传输速率与分离效率难以兼得的矛盾, 避免了改性带来的不确定性因素. 因此, 选择合适的两种材料来构建具有良好光催化性能的 II 型异质结是一种有效的策略.

二维过渡金属二硫化物材料凭借其独特的电子性质, 展现出了特殊的光电性质, 成为了构建 II 型异质结的潜力候选材料. 其中, ZrS_2 与 HfS_2 凭借优异的光催化性能, 逐渐引起了研究者的关注. ZrS_2 与 HfS_2 具有高的光学响应、高载流子迁移率以及合适的带边位置而备受

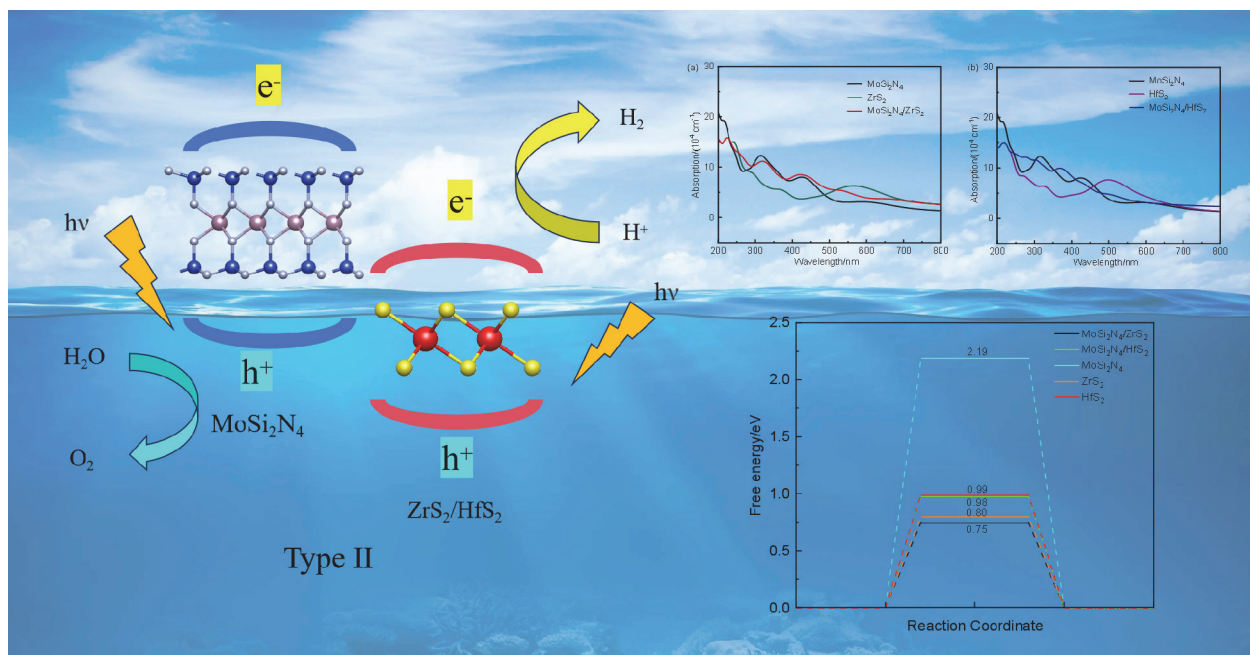


图1 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结光照后的电子转移机制及催化性能

Figure 1 Electron transfer mechanism and catalytic performance of $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ heterojunction under illumination

关注, Vu 等^[10]和 Faghihnasir 等^[11]的研究表明 ZrS_2 和 HfS_2 在可见光区域均有着良好的光吸收系数. ZrS_2 在 x 和 y 方向的电子和空穴的迁移率约为 MoS_2 的 6~9 倍^[11-12], 这表明两种材料都具有优异的光电性质, 以及应用于光解水反应的潜力^[13]. 虽然 ZrS_2 与 HfS_2 的优异光电性质可以用于光催化分解水, 但是也存在着各自的局限性, 单层 ZrS_2 的 CBM 略小于氢的还原电位, 导致其产氢效率远低于理论值^[14]. 单层 HfS_2 同样拥有着类似的问题, 其 CBM 不能满足分解水制氢的条件, 因此只能作为析氧反应的光催化剂^[15]. 同时, 两种材料的良好光吸收区域较窄. 这些缺点限制了其光催化效率, 影响光催化的性能. 然而, 将这两种材料与 MoSi_2N_4 复合是否可以形成异质结, 能否提高光催化效率和性能, 这是值得研究的课题.

本研究采用密度泛函理论(DFT)和非绝热分子动力学(NAMD)的方法, 系统研究了 MoSi_2N_4 , ZrS_2 , HfS_2 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结的几何结构, 电子和光学性质. 首先确定了稳定的异质结结构, 现有文献多聚焦于电子性质分析, 在此基础上, 进一步研究了异质结载流子传输机制, 进一步详细分析了 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结构界面上的电子传递以及光激发后载流子的转移等, 揭示了异质结界面处载流子迁移过程和微观机制. 研究表明, 构建异质结构可以显著提高光催化制氢的效率, 在此基础上, 给出了相应的机理解释. 本研究为探索具有高光催化产氢效率的催化剂提供了有力的理论依据.

2 结果与讨论

2.1 几何结构与稳定性

首先, 分别研究了 MoSi_2N_4 , ZrS_2 和 HfS_2 的几何结构和电子性质. 图 2 为优化后的 MoSi_2N_4 , ZrS_2 和 HfS_2 单层的俯视图和侧视图. MoSi_2N_4 的单层晶胞具有

$P6m1$ 空间群的结构, 由 N-Si-N-Mo-N-Si-N 的七层原子层重复排列形成, 可以看作是夹在两个 Si-N 双层(Si_3N_4 的基本结构单元)之间的 MoN_2 层. ZrS_2 和 HfS_2 的单层晶胞都属于 $P3m1$ 空间群, Zr(Hf)原子被两层 S 原子夹在中间.

通过计算得到单层 MoSi_2N_4 、单层 ZrS_2 和单层 HfS_2 的晶格常数分别为 0.291, 0.367 和 0.364 nm 与同行的研究结果吻合较好^[16-18]. 随后, 在 300 K 下根据从头算分子动力学(AIMD)模拟, 计算了在 6000 fs 的总能量与温度的变化, 如图 3(a), 3(d)和 3(g), 可以看出在整个计算过程中, 它们的原子只在平衡位置附近有轻微的振动, 温度和能量只有微小的振荡. 在 300 K 的 AIMD 下, 具有 $P6m1$ 空间结构的 InSe 温度总体在 (300 ± 100) K 振荡, 能量在平衡位置 ± 10 eV 振荡^[19], 同样具有 $P3m1$ 空间结构的 TiS_2 与 MgAl_2S_4 在 300 K 下的温度在 (300 ± 100) K 振荡, 而能量在平衡位置 ± 2 eV 振荡^[20-21], 与之相比, MoSi_2N_4 ($P6m1$)、 ZrS_2 ($P3m1$)和 HfS_2 ($P3m1$)在温度与能量上振荡的幅度更小, 这表明了这三个单层具有更优越的热力学稳定性. 此外通过分析声子谱图(图 3c, 3f, 3i)发现 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 与其单层组分没有明显虚频, 说明它们的晶体结构具有动力学稳定性.

我们选择了 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 的 MoSi_2N_4 的超胞和 2×2 的 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的超胞来构建 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结, 并且计算得出其晶格失配率分别为 4.67% 与 5.47%, 证明其结构可以稳定存在. 完全弛豫后, 我们得到了 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结其俯视图与侧视图分别如图 4(a)和 4(b)所示. 根据公式(1), 计算了 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结的形成能分别为 -1.06 和 -1.03 eV, 表明异质结结构在单分子层之间的范德华力(van der Waals force)相互作用下都是稳定的. 异质结在 300 K 下通过 AIMD 模拟的结果如图 4(c)、4(d)所示, 与单层结构相似均稳定, 这证明搭建后的异质结也具有热力学稳定性.

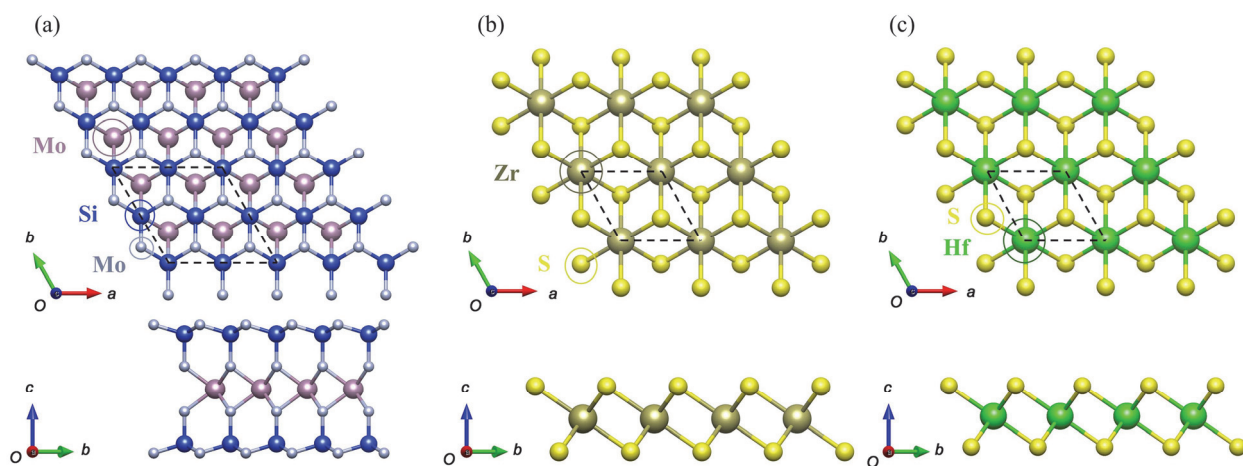


图 2 (a) MoSi_2N_4 单层、(b) ZrS_2 单层和(c) HfS_2 单层晶格结构的俯视-侧视图

Figure 2 Top and side views of the lattice structures of (a) MoSi_2N_4 , (b) ZrS_2 , and (c) HfS_2 monolayers

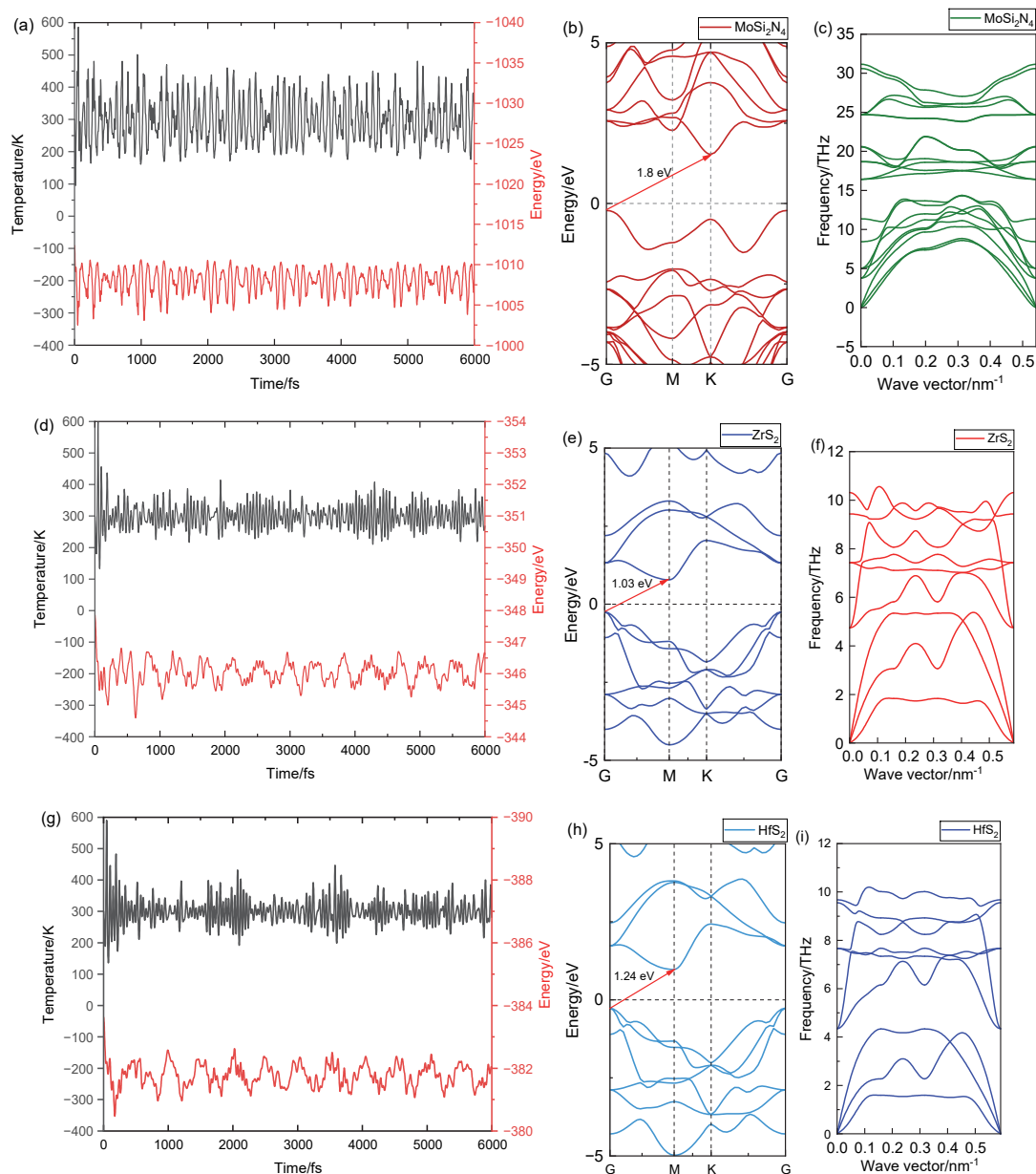


图3 (a) MoSi_2N_4 、(d) ZrS_2 和 (g) HfS_2 在 300 K 下的 AIMD 模拟结果, (b) MoSi_2N_4 、(e) ZrS_2 和 (h) HfS_2 的电子能带结构图及 (c) MoSi_2N_4 、(f) ZrS_2 和 (i) HfS_2 的单层声子谱

Figure 3 The AIMD simulation results of (a) MoSi_2N_4 , (d) ZrS_2 , and (g) HfS_2 at 300 K, electronic band structures of (b) MoSi_2N_4 , (e) ZrS_2 and (h) HfS_2 , and the single layer phonon spectra of (c) MoSi_2N_4 , (f) ZrS_2 and (i) HfS_2

2.2 电子性质

对各单层的电子性质进行了计算, 其能带结构如图 3b, 3e, 3h 所示, 可知 MoSi_2N_4 , ZrS_2 和 HfS_2 均为间接带隙半导体, 三种结构的 CBM 与 VBM 分布有所差异—— MoSi_2N_4 , ZrS_2 与 HfS_2 的导带底处于高对称点 M. 它们的带隙值分别为 1.75, 1.03 和 1.24 eV. 分别与 Hong 等^[4]计算 MoSi_2N_4 的带隙(1.744 eV)、Patel 等^[22]计算 ZrS_2 的带隙(0.99 eV)和 Kanazawa 等^[23]计算 HfS_2 的带隙(1.2 eV)的研究结果吻合. $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结的能带结构如图 5(a)、5(d)所示, 可见搭建后得到的异质结为间接带隙半导体. 其中两种异质结的 CBM 由 ZrS_2 和 HfS_2 提供,

而 VBM 由 MoSi_2N_4 提供. 因此, 该异质结能带结构满足 II 型交错能带结构的基本条件, 搭建的 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 结构有望成为高效光催化剂. 两种单层结构搭建成为异质结后, 异质结上的电荷重新分布. 图 5(b)、5(e)显示在异质结的界面区域, 电子密度发生了显著变化, 存在电荷重新分布. 功函数表示半导体中费米能级到真空能级的差值, 而 MoSi_2N_4 与 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 接触时, 电子会从功函数低的一层转移到功函数值高的一层. 根据功函数公式计算得到 MoSi_2N_4 , ZrS_2 和 HfS_2 的功函数分别为 5.12, 6.13 和 6.17 eV, 这表明了搭建的结构中电子是从 MoSi_2N_4 层转移到 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 层. 电子聚集

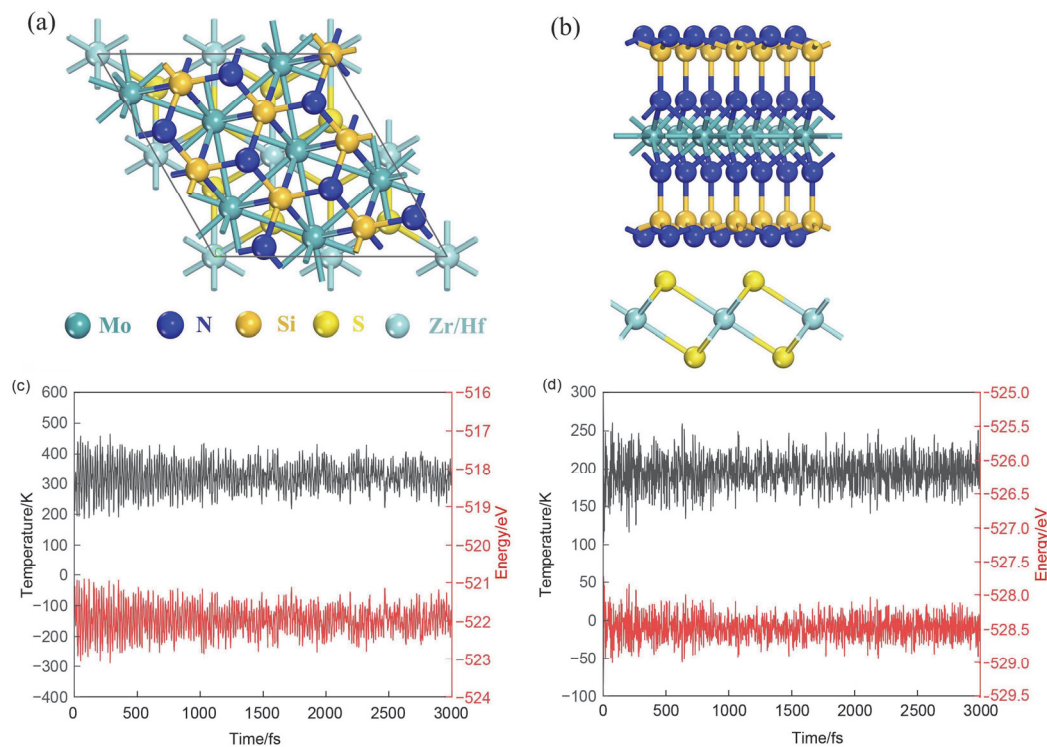


图4 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结的俯视图(a)和侧视图(b), MoSi₂N₄/ZrS₂ (c)和 MoSi₂N₄/HfS₂ (d)异质结在 300 K 时的 AIMD 模拟结果
Figure 4 Top view (a) and side view (b) of the MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunctions, the AIMD simulation results of MoSi₂N₄/ZrS₂ (c) and MoSi₂N₄/HfS₂ (d) heterojunctions at 300 K

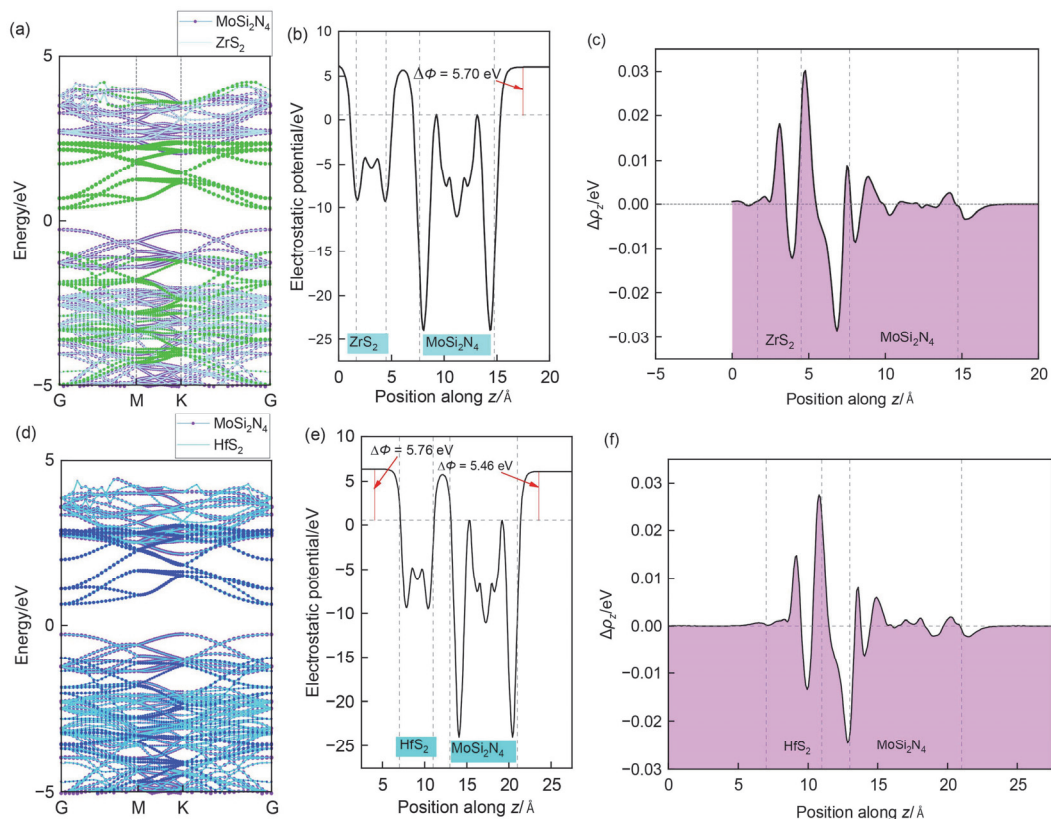


图5 MoSi₂N₄/ZrS₂ (a)和 MoSi₂N₄/HfS₂ (d)异质结的能带结构. MoSi₂N₄/ZrS₂ (b)和 MoSi₂N₄/HfS₂ (e) vdW (van der Waals)异质结沿 z 方向的静电势图. MoSi₂N₄/ZrS₂ (c)和 MoSi₂N₄/HfS₂ (f)异质结的平均平面电荷密度图(蓝色和粉红色区域分别代表电子的积累和消耗)

Figure 5 The band structure of MoSi₂N₄/ZrS₂ (a) and MoSi₂N₄/HfS₂ (d) heterojunctions. The Electrostatic potential diagrams of MoSi₂N₄/ZrS₂ (b) and MoSi₂N₄/HfS₂ (e) vdW heterojunctions along the z direction. The average plane charge density diagrams of MoSi₂N₄/ZrS₂ (c) and MoSi₂N₄/HfS₂ (f) heterojunctions (The blue and pink areas represent electron accumulation and consumption, respectively)

在 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 层, 而空穴聚集在 MoSi_2N_4 层, 从而产生了从 MoSi_2N_4 到 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 单层的内建电场, 如图 6 所示. 值得注意的是, 此处的电子与空穴并非光激发产生的光生电子与空穴, 而是材料自身的自由电子. 换句话说, 由于功函数的差异, 材料中的自由电子发生定向移动, 在 MoSi_2N_4 和 ZrS_2 的界面上形成了一个肖特基势垒. 同样, MoSi_2N_4 和 HfS_2 之间的接触也会导致在 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 异质结的界面上产生肖特基势垒(图 6).

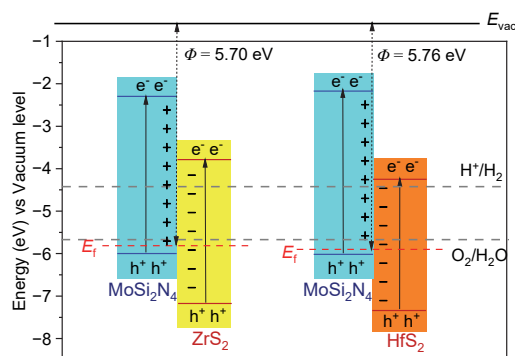


图 6 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 相对真空能级的带边位置
Figure 6 Band edges of $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ vs vacuum level

我们进一步计算了平均平面电荷密度 $\Delta\rho$ ^[24-25]如图 5(c)、5(f)所示, 通过分析电荷的积累与消耗, 即图中正值与负值, 来观察界面处电荷的转移与分布情况. 可以得出在 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结的形成过程中, MoSi_2N_4 层的电子向 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 层转移. 使用 Bader 电荷法定量分析了电荷转移, 结果显示大约有 $0.011 |e|$ 从

MoSi_2N_4 层转移到 ZrS_2 层, $0.005 |e|$ 从 MoSi_2N_4 层转移到 HfS_2 层, 电子聚集在 ZrS_2 层, 空穴聚集在 MoSi_2N_4 层, 形成了由 MoSi_2N_4 指向 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的内建电场. 与功函数的研究结果一致. 值得注意的是, 由于 HfS_2 拥有更高的功函数(6.17 eV), 界面势垒增强, 导致 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 异质结相较于 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 异质结电子迁移更困难. 通过分析图 5 中单层的产生的内建电场和投影的能带排列构建了光激发电子的转移方案. 如图 6 所示. 当 MoSi_2N_4 单层与 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 单层接触时, 由于费米能级的差别从而产生了 MoSi_2N_4 单层到 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 单层的内建电场. 进一步用 NAMD 方法研究了 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结在光照条件下在光激发下空穴转移、电子转移以及电子与空穴复合的过程. 光生电荷载流子的数量和时间常数可通过指数拟合 $[f(t) = \exp(-t/\tau)]$. 载流子转移过程中有关轨道如图 7(a)和 8(a)所示. 所示过程①表示从 MoSi_2N_4 的 CBM 到 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的 CBM 的界面电子转移. 过程③表示从 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的 VBM 到 MoSi_2N_4 的 VBM 的界面空穴转移. 过程②表示 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ CBM 的电子和 MoSi_2N_4 VBM 的界面空穴的重组. NAMD 可以通过估算指定能量态的电子与空穴的概率分布来获得载流子能量随时间变化的趋势, 如图 7(d)、7(e)、7(f)与图 8(d)、8(e)、8(f). 通过比较三种途径的快慢, 我们可以得到电子与空穴的迁移机制进而判断出异质结的结构. 如果过程②随着时间变化的速度比过程①与过程③快, 证明光生电子和空穴将先复合, 形成 Z 型异质结. 与之相反, 如果过程②的变化速度比过

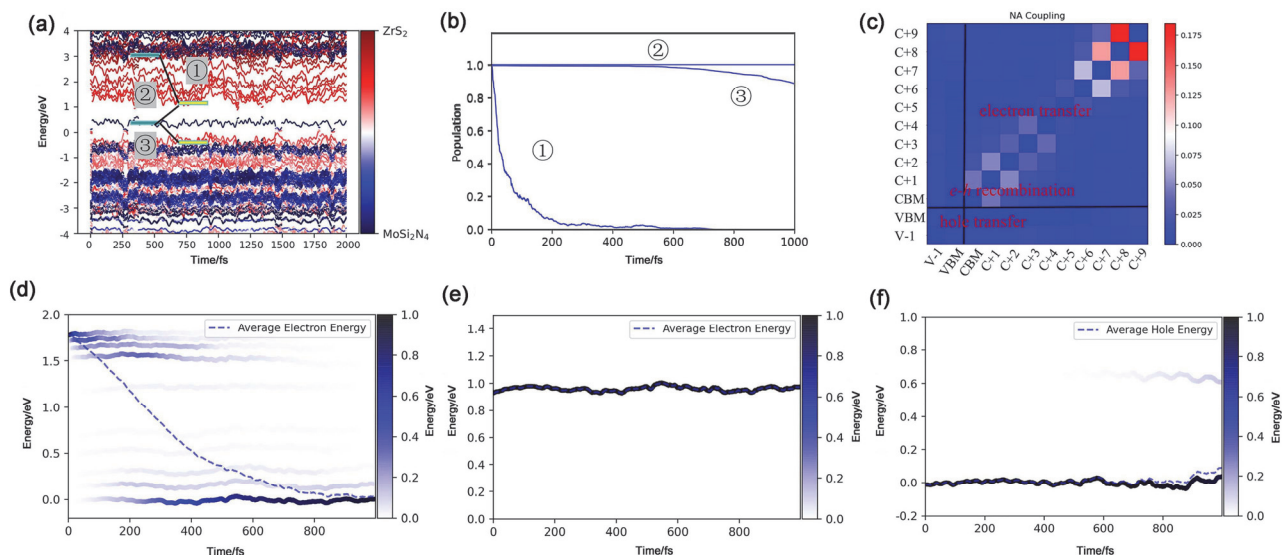


图 7 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 费米能级附近能量-时间变化图(a); 电子、空穴和电子-空穴复合途径载流子位置-时间图(b); 不同区域间非绝热耦合(NAC)的平均值图(c)(红色表示强耦合强度、蓝色表示弱耦合强度); (d)电子转移、(e)电子-空穴复合和(f)空穴转移能量随时间变化图(右侧颜色条表示不同能态的电子或空穴分布, 虚线表示平均电子或空穴能量)

Figure 7 (a) Energy-time variation diagram near the Fermi level of $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$, (b) subcarrier position-time diagram of electrons, holes, and electron-hole recombination pathways, (c) averaged values of Nonadiabatic coupling (NAC) between different states. Time-dependent energy change for (d) electron transfer, (e) electron-hole recombination, and (f) hole transfer (The color bar on the right represents the distribution of electrons or holes in different energy states, and the dashed line represents the average electron or hole energy)

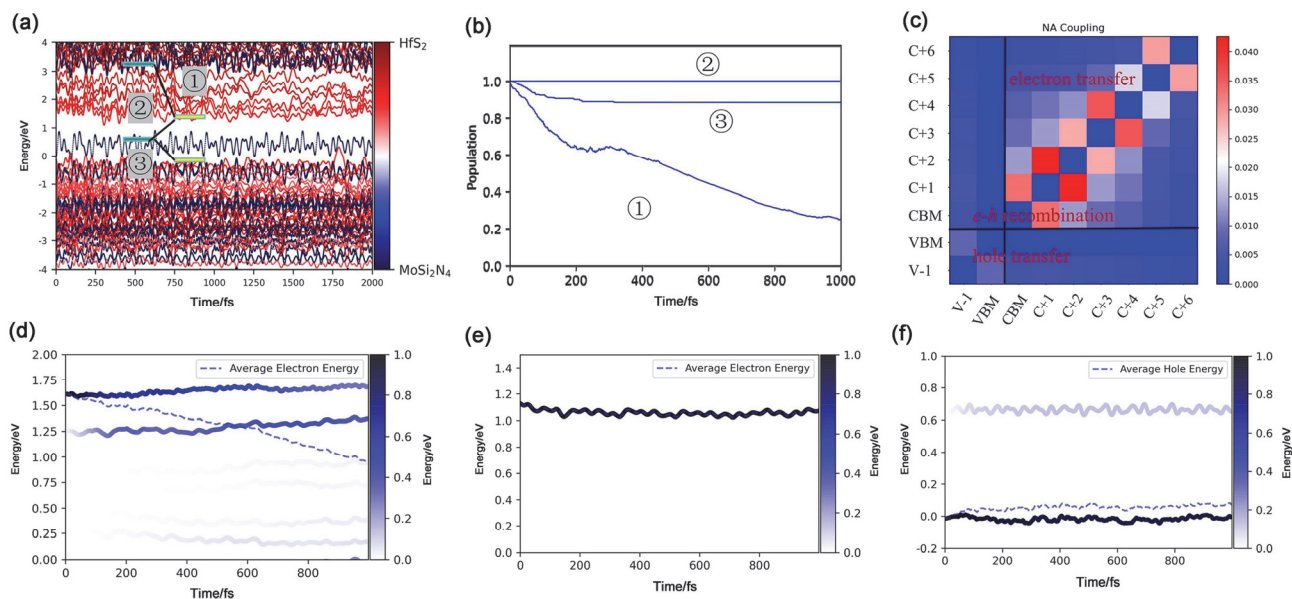


图 8 MoSi₂N₄/HfS₂ 费米能级附近能量-时间变化图(a); 电子、空穴和电子-空穴复合途径载流子位置-时间图(b); 不同区域间 NAC 的平均值图(c)(红色表示强耦合强度、蓝色表示弱耦合强度); (d)电子转移、(e)电子-空穴复合和(f)空穴转移能量随时间变化图(右侧颜色条表示不同能态的电子或空穴分布, 虚线表示平均电子或空穴能量)

Figure 8 (a) Energy-time variation diagram near the Fermi level of MoSi₂N₄/HfS₂, (b) Subcarrier position-time diagram of electrons, holes, and electron-hole recombination pathways. (c) Averaged values of NAC between different states. Time-dependent energy change for (d) electron transfer, (e) electron-hole recombination, and (f) hole transfer (The color bar on the right represents the distribution of electrons or holes in different energy states, and the dashed line represents the average electron or hole energy)

程①与过程③慢, 电子和空穴将首先迁移, 形成 II 型异质结. 而通过分析电子转移能量图 7(d)、电子空穴复合能量图 7(e)和空穴转移能量图 7(f), 可得 MoSi₂N₄/ZrS₂ 异质结在 1000 fs 内, 电子可以完成转移, 而空穴转移在 500 fs 左右开始转移到 ZrS₂ 的 VBM 上. 两者速度明显快于空穴-电子复合的速度. 同理通过分析图 8(d), 8(e)和 8(f)可以知道, MoSi₂N₄/HfS₂ 异质结在 1000 fs 内电子和空穴均可以完成转移, 两者速度同样快于电子-空穴复合速度. 然而, 通过对比图 7(d), 7(e)和 7(f)与图 8(d), 8(e)和 8(f), 可以明显看出 MoSi₂N₄/ZrS₂ 在 1000 fs 内表现出更加优秀的电子迁移速度, 同时, 两者拥有相近的空穴迁移速度与电子-空穴复合速度. 这表明 MoSi₂N₄/ZrS₂ 拥有更快的载流子分离速度, 使得更多的载流子参与析氢反应, 可能表现出更强的光催化性能. 通过进一步的计算得到了图 7(b)与图 8(b), 可以看出, 在 1000 fs 内电子均已经完成了转移, 而空穴在模拟时间分别到 500, 170 fs 附近开始转移. 然而值得注意的是, 在模拟时间尺度的 1000 fs 内, 两种异质结电子与空穴并未表现出复合的趋势, 这表明复合过程的时间远大于载流子的转移时间, 在 1000 fs 内, 载流子优先分离而非复合. 尽管过程②在有限的模拟时间内并未表现出明显的趋势, 但仍可以通过对比转移的时间差异来确定异质结的类型.

为了进一步确定异质结载流子转移方式, 我们使用了非绝热耦合的方法进行分析. 在 NAMD 模拟中, NAC 决定了载流子的转移概率, 其值与迁移速率成正比, 可

以用公式(4)描述. 根据定义, NAC 的大小与电子声子耦合元素 $\langle \phi_j | \nabla R H | \phi_k \rangle$ 和核速度 $\dot{R}$ 成正比而与电子态 j, k 的能量差成反比^[26]. 这表明可以通过更多的声子模式和更高频率的声子以及更小的带隙来增大 NAC 值. 图 7(c)和图 8(c)中的颜色条表示耦合强度, 红色和蓝色分别表示强耦合强度和弱耦合强度. 耦合强度与转移速度成正比. x, y 坐标轴分别有序排列 MoSi₂N₄、ZrS₂(HfS₂) 不同能量的能带, 沿着坐标轴正方向, 逐渐由能量低于 VBM 的能带转变到能量高于 CBM 的能带. 通过分析图中电子与空穴区域的耦合强度明显看到 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) 电荷转移的 NAC 与空穴转移的 NAC 大于 $e \sim h$ 复合的 NAC, 证明载流子转移过程比电子复合过程更快. 根据上述分析我们可以得到, MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) 异质结在光照射下, MoSi₂N₄CBM 处光生电子将转移到 ZrS₂(HfS₂)VBM 处, ZrS₂(HfS₂)VBM 处光生空穴转移到 MoSi₂N₄CBM 处, 两者速度均快于 MoSi₂N₄VBM 空穴与 ZrS₂(HfS₂)CBM 电子复合的过程, 其符合 II 型异质结转移路径.

迁移率通常指半导体内部载流子的运动快慢的情况, 是衡量半导体导电性能的重要参数. 此外, 设计具有强各向异性载流子迁移率的异质结有助于提高催化剂的催化性能. 根据形变势理论^[27-28]通过公式分别计算了 MoSi₂N₄、ZrS₂(HfS₂)和 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)的载流子迁移率, 得到了表 1. 从表 1 可以看出单分子层和异质结的载流子在 y 方向上的迁移率都明显高于 x 方向. MoSi₂N₄, HfS₂ 和 ZrS₂ 的载流子迁移率(98.861 cm²/

表1 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结及其单层沿 *x*、*y* 方向的载流子迁移率Table 1 Carrier mobility of MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunction and its single layer along the *x* and *y* directions

单层	方向	载波类型	$C/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	E_d/eV	$m^*(m_0)^a$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
ZrS ₂	<i>x</i>	e	5.191	−1.29	1.971	178.785
		h		−4.94	−1.719	16.119
	<i>y</i>	e	6.788	−1.95	0.657	927.459
		h		−4.83	−0.573	198.751
MoSi ₂ N ₄	<i>x</i>	e	38.788	−16.57	2.236	6.342
		h		−6.59	−4.917	8.303
	<i>y</i>	e	38.964	−12.62	0.745	98.861
		h		−6.54	−1.639	75.998
HfS ₂	<i>x</i>	e	7.072	−1.59	1.855	181.751
		h		−5.17	−1.767	19.022
	<i>y</i>	e	7.302	−1.58	0.618	1701.824
		h		−5.06	−0.589	184.695
MoSi ₂ N ₄ / ZrS ₂	<i>x</i>	e	50.568	−4.58	0.698	1112.332
		h		−8.43	−0.423	890.465
	<i>y</i>	e	50.807	−4.58	0.233	10029.576
		h		−8.85	−0.141	7299.525
MoSi ₂ N ₄ / HfS ₂	<i>x</i>	e	52.350	−4.54	0.689	1200.605
		h		−5.35	−1.340	228.467
	<i>y</i>	e	52.556	−4.52	0.229	11027.355
		h		−5.36	−0.447	2058.138

^a m^* 是基于 m_0 进行计算得到的, m_0 是指电子的静止质量, 其数值约为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

(V·s)、1701.824 cm²/(V·s) 和 927.459 cm²/(V·s)) 与 Hong^[4]、Lv^[29]和 Muhammad 等^[30]的研究一致[270, 1800 和 1045.3 cm²/(V·s)], 验证了计算的可靠性. ZrS₂、HfS₂ 在 *x* 和 *y* 方向上, 电子的载流子迁移率都明显高于空穴. 在 *y* 方向上, MoSi₂N₄/ZrS₂ 的电子迁移率达到 10029.576 cm²/(V·s), 显著高于 MoSi₂N₄ [98.861 cm²/(V·s)] 和 ZrS₂ [927.459 cm²/(V·s)]. MoSi₂N₄/HfS₂ [11027.355 cm²/(V·s)] 的电子迁移率高于 MoSi₂N₄ [98.861 cm²/(V·s)] 和 HfS₂ [1701.824 cm²/(V·s)]. 空穴迁移率也表现出同样的趋势, 在构建异质结构后, 迁移率明显提高. 这些结果表明, 与单分子层相比, 形成异质结后载流子的迁移率显著增加. 更高的载流子迁移率有助于实现高效的光电性能. 值得注意的是, MoSi₂N₄/ZrS₂ 在 *x*、*y* 方向上的电子迁移率分别比 MoSi₂N₄/HfS₂ 超出约 8% 与 10%, 而空穴迁移率的差异更为显著, 两个方向均相差约 72%. 这一结果表明, MoSi₂N₄/ZrS₂ 在载流子迁移上具有显著优势.

2.3 光吸收

拥有一个广泛的可见光吸收范围是评估光催化剂催化性能的一个基本标准. 吸收系数(absorption coefficient)是描述物质对特定波长的光吸收能力的量度, 它是一个有单位的数值, 吸收系数与物质对光的吸收能力

成正比, 其值可以通过公式(3)得到. 我们进一步计算了 MoSi₂N₄ 单层、ZrS₂(HfS₂) 单层和 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) 异质结的光吸收性能. 由图 9, 可以看出 ZrS₂(HfS₂) 与 MoSi₂N₄ 对可见光均具有较强的吸收能力, MoSi₂N₄ 单层在蓝光、紫光和近紫光区域内表现出远强于 ZrS₂(HfS₂) 的光吸收特性, 在 330 nm 处表现出明显的吸收峰. 而 ZrS₂ 和 HfS₂ 分别在 570 和 500 nm 处表现出明显吸收峰, 表明其主要吸收波段的不同. 然而 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) 带隙分别为 0.63 与 0.89 eV 远远小于 MoSi₂N₄ 的 1.75 eV 带隙、ZrS₂ 的 1.03 eV 带隙和 HfS₂ 的 1.24 eV 带隙, 因此异质结的光吸收图谱出现了轻微红移现象, 其主要吸收峰相对于 MoSi₂N₄ 单层向长波区域移动. 在可见光范围内, 异质结的光吸收性能明显强于 ZrS₂(HfS₂) 与 MoSi₂N₄ 单层, 并且在紫光区和近紫外区异质结的吸收能力明显得到提升. 结果表明, 与单层结构相比, 异质结结构对可见光和近紫外光有更好的响应. 光吸收范围扩大, 吸收系数增强, 从而可以产生更多的光生电子, 从而提高了光转换的量子效率.

2.4 催化性能

根据 Fu 等^[31]提出的计算方法, 得到了 MoSi₂N₄、MoSi₂N₄/ZrS₂ 和 MoSi₂N₄/HfS₂ 三种结构的析氢反应过电

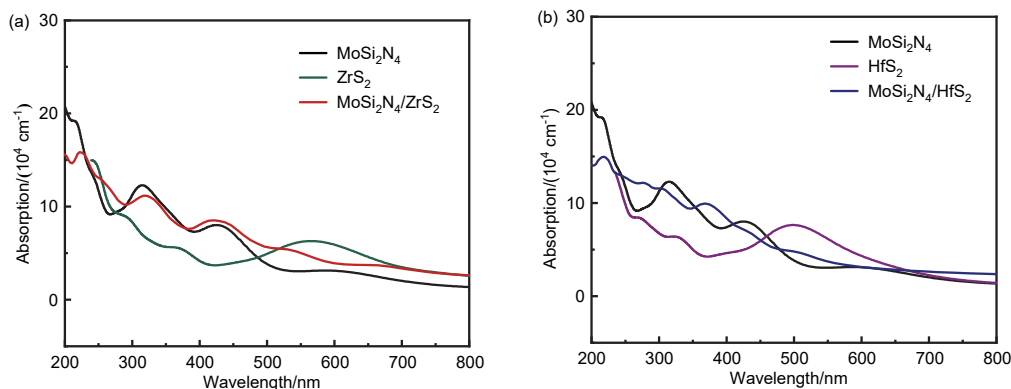


图9 (a) MoSi_2N_4 和 ZrS_2 单层以及 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 异质结, (b) MoSi_2N_4 和 HfS_2 单层以及 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 异质结的光吸收系数

Figure 9 Light absorption coefficients of (a) MoSi_2N_4 and ZrS_2 monolayers, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ heterojunction, (b) MoSi_2N_4 and HfS_2 monolayers, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ heterojunction

势与析氧反应过电势, 通过公式(7), 对材料吸收的有效光功率与入射太阳光的总功率分别进行积分求和得到光吸收效率 η_{abs} , 同样通过公式(8)、(9), 得到了能量阈值 E , 进而得到有效光电流密度与总功率的比值即载流子迁移率 η_{cu} , 最后综合光吸收效率和载流子迁移率通过公式得到产氢效率. 综合上述数据得到了 MoSi_2N_4 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的产氢效率表, 即表 2. 从表 2 中可以看出相较于 MoSi_2N_4 单层, 搭建的 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结拥有着更小的带隙以及更高的析氧反应过电位, 更小的带隙标志着更广的光吸收范围, 而较大的过电位提供了更高活性的光电子性能, 这使得异质结的光吸收效率与载流子利用率均得到了极大的提高, 进而极大地提高了产氢效率, 如图 10 所示, 其值分别达到了 40.94% 和 29.12%, 约为 MoSi_2N_4 单层的 10.5 倍和

7.5 倍, 表明搭建的 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结构可以有效地提高光催化水分解析氢的性能.

此外, 通过对比其他已经发表的异质结的产氢效率, 如 GeS/GeSe (31.21%)^[32]、 $\text{Zr}_2\text{CO}_2/\text{WSe}_2$ (15.57%)^[33]、 SiH/GaSe (13.10%)^[34] 和 WSe/WSe_2 (9.10%)^[35], 可以看出 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 与 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 异质结也均展现出较高的产氢效率, 其中 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 的产氢效率远超其他异质结, 展现出了优异的产氢效率. 如上所述, 异质结形成后, 电子转移的速度增加, 吸收光谱响应范围变宽, 吸收强度增强. 此外, 在异质结中还实现了电子-空穴对的有效分离. 这些电子性质的变化将对提高制氢效率发挥积极的作用.

为了更为直观地研究 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 异质结的析氢能力, 我们分析了析氢反应(HER)的过程中间的吉布斯自由能变化(ΔG_{H^*}). 其绝对值反映了 HER 过程外界所需提供能量的多少, 因此 ΔG_{H^*} 在一定程度上反映了催化剂 HER 活性, ΔG_{H^*} 的值由公式(10)给出. HER 与光催化制氢效率的提高有关. 随着光生载流子转移速率的加快以及光生电子和空穴的有效分离, 将会有更多的光生电子参与 HER 反应, 从而更有利于光催化产氢效率的提升. 计算了 HER 的吉布斯自由能变化, 如图 11 所示. 考虑到 H 原子可能的吸附位点, 包含 S 原子的顶位(-520.00 eV)、Pt 原子的顶位(-518.03 eV)和空位(-518.15 eV)的能量, 得到当 H 的吸附点位为 S 原子时吸附能最低, 发现 H 原子更倾向于与 S 原子结合. 而 HER 倾向于发生在 $\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 表面.

结果表明, $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2$ 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{HfS}_2$ 表面的自由能变化分别为 0.75 和 0.98 eV, 明显低于 MoSi_2N_4 表面的自由能变化(2.19 eV). HER 的结果与产氢效率趋势的研究结果一致, 并且 HER 的更容易发生也间接证实了产氢效率的提高. 因此, 构建异质结可以有效地调节制氢效率.

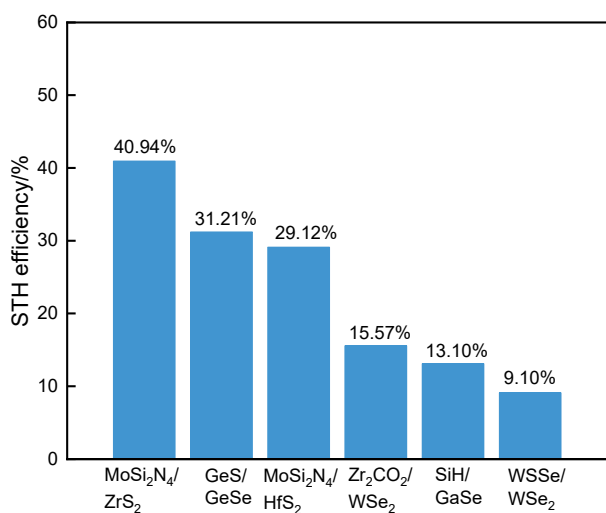
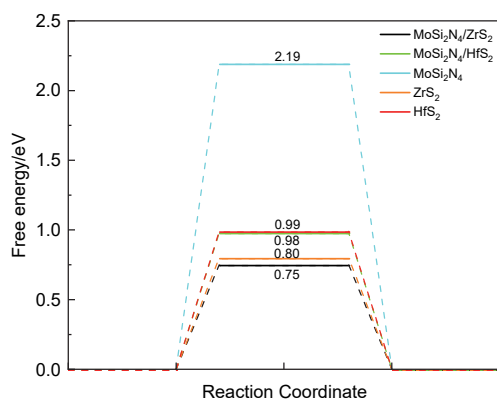


图10 $\text{GeS}(\text{SiH})/\text{GeSe}$, $\text{Zr}_2\text{CO}_2(\text{WSe})/\text{WSe}_2$ 和 $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$ 的产氢效率

Figure 10 The STH efficiency of the $\text{GeS}(\text{SiH})/\text{GeSe}$, $\text{Zr}_2\text{CO}_2(\text{WSe})/\text{WSe}_2$ and $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{ZrS}_2(\text{HfS}_2)$

表2 MoSi₂N₄ 和 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)的产氢效率Table 2 η_{STH} of the MoSi₂N₄ and MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)

Structure	$\chi(\text{H}_2)/\text{eV}$	$\chi(\text{O}_2)/\text{eV}$	E_g/eV (HSE)	$\eta_{\text{abs}}/\%$	$\eta_{\text{eq}}/\%$	$\eta_{\text{STH}}/\%$
MoSi ₂ N ₄	0.96	0.08	2.27	25.58	15.15	3.88
MoSi ₂ N ₄ /ZrS ₂	0.81	1.01	1.39	67.73	60.44	40.94
MoSi ₂ N ₄ /HfS ₂	0.85	1.08	1.66	53.08	54.85	29.12

图11 MoSi₂N₄, ZrS₂, HfS₂ 单层和 MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结表面 HER 的自由能图Figure 11 Free energy diagram of HER on the surface of MoSi₂N₄, ZrS₂, HfS₂ monolayers and MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂) heterojunction

3 结论

本研究利用第一性原理的计算方法和非绝热分子动力学(NAMD)模拟,研究了单层和异质结的电子和光学性质,异质结的界面性质和光照后的电子转移情况,评估了产氢效率和光催化性能.结果表明,在适当的晶格失配条件下,MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结结构是稳定的.采用NAMD方法检测光照后光生载流子的转移.研究表明,电子转移和空穴转移的速度大于电子-空穴复合的速度,载流子的传输机制符合传统的II型异质结结构的传输机制.此外,光吸收范围变广,强度增加.与单分子层相比,MoSi₂N₄/ZrS₂的光催化产氢效率得到了显著提高,超过了许多其他异质结.HER反应更容易在MoSi₂N₄/ZrS₂异质结上进行,这为光催化制氢效率的提高提供了额外的证据.本研究主要基于理论计算和模拟,为实验研究提供了理论指导,但理论计算的结果与实际实验可能存在一定偏差.可以考虑进一步对异质结进行其他的元素掺杂或复合来进一步改善MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结的光催化性能,为光催化领域开发更为高效的光催化剂.

4 计算方法和细节

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,采用VASP软件进行几何结构优化,确定稳定构型,计算电子性质和光电性质等.在开展正式计算之前,为确保计算结果的准确性与高效性,我们通过能量收敛准则对平面截止能、K点网格进行了细致的测试与优化,最终选

取500 eV的截止能与5×5×1的K点网格,证实其能使体系总能量趋于稳定,保证计算的精度与效率.500 eV的截止能已经足够捕捉到价电子的大部分贡献,而过大的截止能会导致模拟时间过长,增加计算资源的消耗,并且不会显著影响对电子态的描述.同时,5×5×1的K点网格能够达到收敛标准,既保证了计算精度,又兼顾了计算效率,实现了均匀且合理的K点采样.为保证计算结果的精确性,我们还对能量收敛参数和原子力收敛标准进行了严格设定.能量收敛参数设置为10⁻⁶ eV,原子力收敛标准设置为10⁻² eV,以此确保计算过程能够达到足够高的精度要求.此外,为有效隔离不同层之间的相互作用,我们在模型中设置了3 nm的真空层.这一设置能够避免层间相互作用对计算结果产生不必要的干扰,进一步提升了计算结果的可靠性.

本研究采用基于广义梯度近似(GGA)框架下的PBE(Periodic boundary embedding)泛函来优化几何结构,MoSi₂N₄/ZrS₂(HfS₂)异质结形成能的计算方法如Eq. 1:

$$E_f = E_{\text{Het}} - E_{\text{layer1}} - E_{\text{layer2}} \quad (1)$$

E_{Het} 表示异质结的能量, E_{layer1} 和 E_{layer2} 分别表示构成异质结的两种单层的能量.

根据功函数公式Eq. 2计算了单层的功函数大小以确定结构中电子转移方向^[11]:

$$\Phi = E_{\text{va}} - E_{\text{F}} \quad (2)$$

其中 E_{va} 为真空能级, E_{F} 为费米能级.

材料光吸收系数的大小能够直接反映光吸收能力的强弱,其值可以通过计算介电函数的实部和虚部得到(Eq. 3)^[36]:

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

其中 ϵ_1 表示介电常数的实部, ϵ_2 表示介电常数的虚部, ω 表示电磁辐射的频率.

NAMD的实现通过下列方法进行,首先构建模拟体系的晶胞,采用VASP软件对目标体系进行晶胞结构优化,获得稳定的构型.随后基于Born-Oppenheimer近似的量子力学和经典力学混合框架,将电子视为量子子系统、原子核作为经典粒子,同时忽略原子核量子效应[这种体系不适用于低温或轻原子体系(H₂O中的氢迁移)].对优化后的结构进行分子动力学(MD)模拟,获取一系列的分子动力学轨迹.最后截取2000 fs每个时刻

的结构, 对每个 MD 轨迹实施单电子自洽场(SCF)计算, 得到波函数和能量. 基于绝热态基组的完备性, 采用 fewest-switches 算法, 假设电子态跃迁由瞬时能量差和耦合强度决定, 跃迁次数最小化; 同时忽略轨迹关联性, 假设跃迁事件互不影响; 以及基于电子波函数随原子核位置瞬时调整, 但允许态间跃迁的假设. 模拟了激发态载流子动力学. 并进一步计算非绝热耦合(NAC)矩阵元. NAC 计算公式如 Eq. 4^[37]:

$$d_{jk} = \left\langle \varphi_j \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_k \right\rangle = \frac{\langle \varphi_j | \nabla_R H | \varphi_k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_j} \dot{R} \quad (4)$$

式中 φ_j , φ_k , ε_j , ε_k 分别代表着电子态 j 和 k 的波函数和本征值.

载流子迁移率是评估材料光催化性能的重要标准之一, 其计算公式如 Eq. 5^[38-40]:

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d E_1^2} \quad (5)$$

其中 μ_{2D} 表示载流子迁移率, m^* 是电子或空穴在传输方向上的有效质量, T 代表温度, m_d 是载流子的平均有效质量, E_1 表示沿传输方向电子或空穴的形变势常数, k_B 是玻尔兹曼常数, C_{2D} 代表二维材料的弹性常数. $\hbar$ 是约化普朗克常数.

产氢效率(η_{STH})反应着材料将太阳能转换为可持续能源的能力, 其值由 Eqs. 6~9 公式给出^[31]:

$$\eta_{STH} = \eta_{abs} \times \eta_{cu} \quad (6)$$

$$\eta_{abs} = \frac{\int_{E_g}^{\infty} P(h\omega) d(h\omega)}{\int_0^{\infty} P(h\omega) d(h\omega)} \quad (7)$$

$$\eta_{cu} = \frac{\Delta G_{fE}^{\infty} \frac{P(h\omega)}{h\omega} d(h\omega)}{\int_{E_g}^{\infty} P(h\omega) d(h\omega)} \quad (8)$$

$$E = \begin{cases} E_g, (\chi(H_2) \geq 0.2, \chi(O_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.2 - \chi(H_2), (\chi(H_2) < 0.2, \chi(O_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.6 - \chi(O_2), (\chi(H_2) \geq 0.2, \chi(O_2) < 0.6) \\ E_g + 0.8 - \chi(H_2) - \chi(O_2), (\chi(H_2) < 0.2, \chi(O_2) < 0.6) \end{cases} \quad (9)$$

其中, η_{abs} 和 η_{cu} 分别为光吸收效率和载流子利用率; $P(h\omega)$ 是光子能量 $h\omega$ 处标<准太阳能谱 AM1.5G 的太阳能量通量; E_g 是材料的带隙; ΔG 是水分解所需要的 1.23 eV 的电位差. E 是分解水的光子的能量; $\chi(H_2)$ 和 $\chi(O_2)$ 分别是析氢与析氧电位的过电位.

通过吉布斯自由能公式计算 HER 过程中的吉布斯自由能变化(ΔG_{H^*})以判断结构的催化性能:

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{ele} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (10)$$

其中, ΔE_{ele} 、 ΔE_{ZPE} 、 T 和 ΔS 分别表示氢的吸附能、零点能的修正项、温度和熵的修正.

References

- [1] Ishaq, H.; Dincer, I.; Crawford, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 26238.
- [2] An, P.; Zhang, Q. H.; Yang, Z.; Wu, J. X.; Zhang, J. Y.; Wang, Y. J.; Li, Y. M.; Jiang, G. Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1629 (in Chinese). (安攀, 张庆慧, 杨状, 武佳星, 张佳颖, 王雅君, 李宇明, 姜桂元, 化学学报, **2022**, *80*, 1629.)
- [3] Zhou, P.; Navid, I. A.; Ma, Y.; Xiao, Y.; Wang, P.; Ye, Z.; Zhou, B.; Sun, K.; Mi, Z. *Nature* **2023**, *613*, 66.
- [4] Hong, Y. L.; Liu, Z.; Wang, L.; Zhou, T.; Ma, W.; Xu, C.; Feng, S.; Chen, L.; Chen, M. L.; Sun, D. M.; Chen, X. Q. *Science* **2020**, *369*, 670.
- [5] Jian, C. C.; Ma, X. C.; Z, J. Q.; Yong, X. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 15185.
- [6] Mo, J. L.; Li, L.; Li, X. D.; Yao, X. Y.; Xiang, X.; Zu, X. T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2025**, *100*, 982.
- [7] Zhou, J. Q.; Li, L.; Fu, C.; Wang, J.; Fu, P.; Kong, C.-P.; Bai, F. Q.; Eglitis, R. I.; Zhang, H. X.; Jia, R. *Nanoscale* **2020**, *12*, 5055.
- [8] Xia, W. L.; Liu, H. Z.; Chen, Y. F.; Wu, X. Q.; Du, Y. C.; Fu, K. Y.; Chen, M. F.; Yang, X. K.; Wang, X. Y.; Shu, H. B. *Small* **2025**, *21*, 2408304.
- [9] Xu, H. X.; Yang, L.; Gao, Q.; Jiang, X. X.; Li, D. M.; Cui, B.; Liu, D. S. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 7878.
- [10] Vu, T. V.; Lavrentyev, A. A.; Thuan, D. V.; Nguyen, C. V.; Khyzhun, O. Y.; Gabrelian, B. V.; Tran, K. C.; Luong, H. L.; Tung, P. D.; Pham, K. D.; Dang, P. T. *Superlattices Microst.* **2019**, *125*, 205.
- [11] Faghhihasiri, M.; Ahmadi, A.; Alvankar Golpayegan, S.; Garosi Sharifabadi, S.; Ramazani, A. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 446.
- [12] Song, Q.; Liu, X.; Wang, H.; Wang, X. T.; Ni, Y. X.; Wang, H. Y. *J. Mol. Model.* **2022**, *28*, 63.
- [13] Glebko, N.; Aleksandrova, I.; Tewari, G. C.; Tripathi, T. S.; Karpinen, M.; Karttunen, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26835.
- [14] Luan, L. J.; Sun, K.; Zhang, D.; Bai, K. Y.; Han, L. Y.; Xu, C. Y.; Li, L.; Duan, L. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 11150.
- [15] Dai, Z. N.; Cao, Y.; Yin, W. J.; Sheng, W.; Xu, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2022**, *55*, 315503.
- [16] Bafekry, A.; Faraji, M.; Hoat, D. M.; Shahrokhi, M.; Fadlallah, M. M.; Shojaei, F.; Gogova, D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2021**, *54*, 155303.
- [17] Zhou, L. L.; Wu, H. B.; Li, X. M.; Tang, L. B.; Guo, W.; Liang, J. *Acta Phys. Sin.* **2019**, *68*, 381 (in Chinese). (周亮亮, 吴宏博, 李学铭, 唐利斌, 郭伟, 梁晶, 物理学报, **2019**, *68*, 381.)
- [18] Dai, Z. N.; Xu, Y.; Zou, D. F.; Yin, W. J.; Wang, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 8144.
- [19] Han, N. T.; Guerrero-Sanchez, J.; Hoat, D. M. *Nanoscale Adv.* **2025**, *7*, 1443.
- [20] Zhao, W. Y.; Huang, H. M.; Yang, M. Y.; Hu, Y. H. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* **2024**, *184*, 108816.
- [21] Atthapak, C.; Jampaiboon, N.; Sukmas, W.; Alling, B.; Bovornratanaraks, T.; Ektarawong, A. *J. Phys. Materials* **2024**, *8*, 015004.
- [22] Patel, A.; Singh, D.; Sonvane, Y.; Thakor, P. B.; Ahuja, R. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *47*, 526.
- [23] Kanazawa, T.; Amemiya, T.; Ishikawa, A.; Upadhyaya, V.; Tsuruta, K.; Tanaka, T.; Miyamoto, Y. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22277.
- [24] Zhang, J. F.; Bai, G.; Xu, Y. X.; Wu, W. Q.; Liu, Y.; Teng, B. T. *Univ. Chem.* **2022**, *6*, 158 (in Chinese). (章佳菲, 白鸽, 徐余幸, 吴文清, 刘亚, 滕波涛, 大学化学, **2022**, *6*, 158.)
- [25] Liang, Q. *M.S. Thesis*, Guizhou University, Guiyang, **2023** (in Chinese). (梁前, 硕士论文, 贵州大学, 贵阳, **2023**.)
- [26] Ma, H.; Wang, Z. J.; Zhao, W.; Ren, H.; Zhu, H. Y.; Chi, Y. H.; Guo, W. Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 8484.
- [27] Bardeen, J.; Shockley, W. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 72.
- [28] Rawat, A.; Jena, N.; De Sarkar, A. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8693.
- [29] Lv, H. Y.; Lu, W. J.; Shao, D. F.; Lu, H. Y.; Sun, Y. P. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4538.
- [30] Muhammad, Z.; Wali, F.; Hussain, G.; Islam, R.; Ullah, S.; Wu, P.; Khan, F.; Autieri, C.; Zhang, Y.; Alshahrani, T.; Zhao, W. J. *Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 2608.

- [31] Fu, C. F.; Sun, J. Y.; Luo, Q. Q.; Li, X. X.; Hu, W.; Yang, J. L. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6312.
- [32] Xie, K. X.; Zhang, Y.; Qiang, Z. B.; Ding, J. X.; Nougouiza, H.; Chen, H. X.; Duan, L.; Fan, J. B.; Ni, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *51*, 1381.
- [33] Zhang, R.; Zhuang, F. F.; Zhou, R.; Ma, J. S.; Li, H. B.; Wang, K.; Ye, X. J.; Hao, G. Q. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *171*, 111014.
- [34] Yang, Z. K.; Chen, H. M.; Wu, F. F.; Hou, Y.; Qiao, J. Y.; Ma, X. B.; Bai, H. C.; Ma, B.; Li, J. P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 31295.
- [35] Ju, L.; Tang, X.; Li, J.; Shi, L.; Yuan, D. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *574*, 151692.
- [36] Zhang, L.; Chen, H. L.; Yi, Y.; Zhang, Z. H. *Acta Phys. Sin.* **2022**, *71*, 350 (in Chinese). (张仑, 陈红丽, 义钰, 张振华, 物理学报, **2022**, *71*, 350.)
- [37] Reeves, K. G.; Schleife, A.; Correa, A. A.; Kanai, Y. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6429.
- [38] Bruzzone, S.; Fiori, G. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 222108.
- [39] Takagi, S.; Toriumi, A.; Iwase, M.; Tango, H. *IEEE T. Electron Dev.* **1994**, *41*, 2357.
- [40] Xi, J. Y.; Long, M. Q.; Tang, L.; Wang, D.; Shuai, Z. G. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4348.

(Lu, Y.)