

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.10.021

# MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> (X=S, Se) 电子结构与 光学性能的理论研究

张 栋, 仇怀利, 李国军, 郑雅惠, 张哲瑞, 李中军

(合肥工业大学 物理学院, 安徽 合肥 230601)

**摘 要:**文章采用密度泛函理论方法,研究二维 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> (X=S, Se) 异质结的电子结构和光学性能。能带结构和态密度分析发现, MoSe<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub> 具有显著的 II 型能带结构, 并且该异质结的导带底(conduction band minimum, CBM)和价带顶(valence band maximum, VBM)分别在水的氧化还原电势(-4.44, -5.67 eV)两侧, 该能带结构有利于该材料在光催化析氢方面的应用。通过对 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 施加均一的双轴应力, 发现双轴应变对 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 的带隙有明显的线性调控作用, 线性调控作用在压变传感方面有应用价值。光吸收系数的计算发现, MoSSe/MgPSe<sub>3</sub> 在紫外光区域的吸收强度相比较单独的 MgPSe<sub>3</sub> 和 MoX<sub>2</sub> 有显著的提高, 说明异质结对于改善材料的光学性能具有重要作用。

**关键词:**异质结; 光催化; 双轴应变; 空位; 光吸收

**中图分类号:** O484.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2023)10-1435-06

## Theoretical study on electronic structure and optical property of MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> (X=S, Se)

ZHANG Dong, QIU Huaili, LI Guojun, ZHENG Yahui, ZHANG Zherui, LI Zhongjun

(School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

**Abstract:** The electronic structure and optical property of 2D MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> (X=S, Se) is studied by density functional theory. The analysis of energy band structures and density of states indicates that MoSe<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> and MoSSe/MgPSe<sub>3</sub> have significant type-II band, and the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) of heterostructure are on both sides of the redox potentials of water (-4.44, -5.67 eV) respectively. This energy band structure is conducive to the application of the material in photocatalytic water splitting into hydrogen and oxygen. By applying uniform biaxial stress to MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>, it is found that biaxial strain has an obvious linear regulating effect on the band gap of MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>, and this linear regulating effect has application value in pressure transducers. The calculation of the light absorption coefficient finds that the absorption intensity of MoSSe/MgPSe<sub>3</sub> in the ultraviolet region is significantly higher than that of MgPSe<sub>3</sub> and MoX<sub>2</sub> alone, indicating that heterostructures play an important role in improving the optical property of the material.

**Key words:** heterostructure; photocatalytic; biaxial strain; vacancy; light absorption

自石墨烯得以在实验中制备以来, 二维半导体成为了各研究领域的热门材料, 其中二维过渡金属双卤族化合物(2D TMDCs)如双卤化钼

(MoX<sub>2</sub>, X=S, Se) 凭借其优异的性能, 在量子物理、电子材料、光电材料和光催化等领域获得广泛应用<sup>[1-3]</sup>。近年来, 有研究者利用化学气象沉积

收稿日期: 2020-11-20; 修回日期: 2020-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61805064)

作者简介: 张 栋(1997—), 男, 山西兴县人, 合肥工业大学硕士生;

仇怀利(1977—), 男, 山东聊城人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: hlqiu@hfut.edu.cn;

李中军(1976—), 男, 安徽霍邱人, 博士, 合肥工业大学教授, 硕士生导师。

(chemical vapor deposition, CVD) 技术在单层  $\text{MoS}_2$  或  $\text{MoSe}_2$  膜上取代硫族元素, 从而成功制备了二维  $\text{MoSSe}$  薄膜, 进一步拓宽了 TMDCs 在实验方面的应用<sup>[4-5]</sup>。

在光催化领域, 构建半导体异质结是提高光催化活性的一种有效策略<sup>[6]</sup>。由 2 种不同的半导体构成的异质结根据能带的相对位置可以分为 3 种类型, 其中能带呈交错排列 (II 型) 的异质结对于促进载流子有效分离具有重要作用<sup>[7-9]</sup>。文献<sup>[10]</sup>通过第一性原理计算了  $\text{MoSSe}/\text{WSeTe}$  异质结的光催化能力, 该异质结具有明显的 II 型能带结构, 并且通过空位来增加活性位点提升了该异质结的光催化析氢效率。与此同时, 利用双轴应变、外加电场或缺陷等技术来调节二维半导体材料性能的研究也逐渐增加<sup>[11-13]</sup>。

二维过渡金属磷硫族化合物 ( $\text{APX}_3$ ,  $A = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 具有独特的磁性和光学特性, 可以与其他二维材料互补; 不仅如此, 此类材料具有层状结构, 在氢存储和锂电池中表现出优异的性能, 因此受到广泛的关注<sup>[14-15]</sup>。但是过渡金属磷化硫族化合物普遍具有的宽带隙 (1.77~3.94 eV) 导致其对太阳光尤其是可见光的吸收能力弱, 且其与金属硫族化合物构成异质结方面的研究较少<sup>[14]</sup>。

本研究采用密度泛函理论计算, 通过将  $\text{MgPSe}_3$  与  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoSSe}$  等二维半导体材料构成异质结, 对其电子结构和光学性能进行分析, 并且研究缺陷和双轴应变对能带结构的影响。

## 1 计算模型和方法

### 1.1 计算模型

通常情况下,  $\text{MgPSe}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoSSe}$  属于六方晶系, 且具有二维层状结构。将  $\text{MoX}_2$  原胞进行  $2 \times 2 \times 1$  扩展得到含有 12 个原子的超胞, 并与  $\text{MgPSe}_3$  单胞形成异质结。在研究异质结之前, 首先研究单层的  $\text{MgPSe}_3$  和  $\text{MoX}_2$  的晶格常数  $a$ 、 $b$  和带隙  $E_g$ , 计算结果见表 1 所列。

表 1 二维  $\text{MoX}_2$  和  $\text{MgPSe}_3$  的晶格常数和带隙

单层 半导体种类	晶格常数/ $\text{\AA}$		$E_g/\text{eV}$	
	本文结果	相关文献	本文结果	相关文献
$\text{MoS}_2$	3.17	3.19 <sup>[16]</sup>	1.76	1.74 <sup>[17]</sup>
$\text{MoSe}_2$	3.29	3.32 <sup>[16]</sup>	1.55	1.55 <sup>[18]</sup>
$\text{MoSSe}$	3.21	3.24 <sup>[19]</sup>	1.66	1.68 <sup>[20]</sup>
$\text{MgPSe}_3$	6.44	6.45 <sup>[4]</sup>	2.01	2.03 <sup>[4]</sup>

计算得到  $\text{MgPSe}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{MoSSe}$  的晶格常数和带隙大小与相关文献报道基本一致, 且它们的晶格失配率分别为 1.5%、2.2%、1.0%, 说明两者之间的适配性非常好。

在  $\text{MoX}_2/\text{MgPSe}_3$  的层间界面处, 本文考虑 3 种对接方式, 其俯视图和侧视图如图 1 所示, 分别为 X2-Mg、X2-P、X2-Se。因为  $\text{MoSSe}$  具有面外非对称性, 所以针对  $\text{MoSSe}/\text{MgPSe}_3$  考虑了 2 种堆叠结构, 分别为  $\text{MoSSe}/\text{MgPSe}_3$ \_I 和  $\text{MoSSe}/\text{MgPSe}_3$ \_II, 前者  $\text{MoSSe}$  层中的 Se 原子向外, 后者向内。

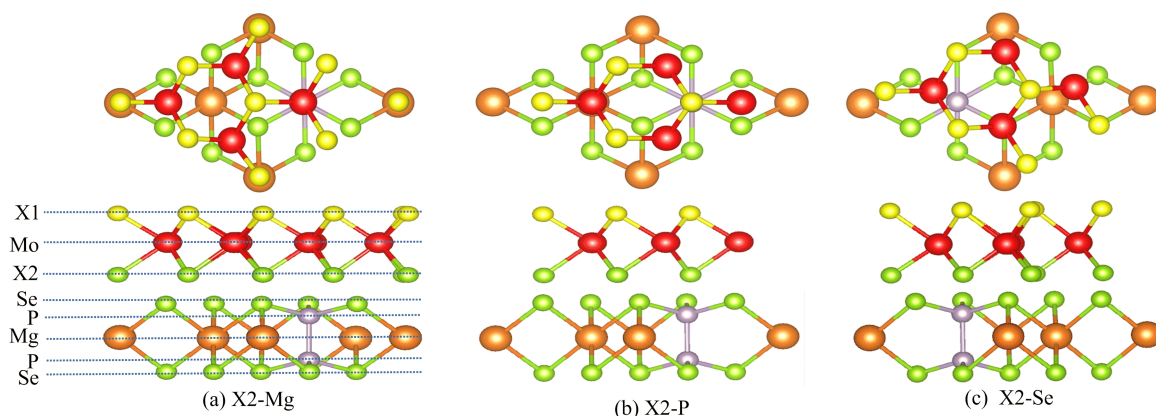


图 1 关于  $\text{MoX}_2/\text{MgPSe}_3$  3 种不同层间对接方式的俯视图和侧视图

为了进一步选取稳定的结构, 本文对各异质结的不同结构进行了形成能的计算, 计算过程如下:

$$E_f = E_{\text{MoX}_2/\text{MgPSe}_3} - E_{\text{MoX}_2} - E_{\text{MgPSe}_3} \quad (1)$$

其中:  $E_{\text{MoX}_2/\text{MgPSe}_3}$ 、 $E_{\text{MoX}_2}$ 、 $E_{\text{MgPSe}_3}$  分别为  $\text{MoX}_2/\text{MgPSe}_3$  异质结和独立的单层  $\text{MoX}_2$ 、 $\text{MgPSe}_3$  完全弛豫后的总能量。计算结果见表 2 所列, 由表 2 可知, 形成能越小, 结构越稳定。

表 2 二维 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 的形成能 E<sub>f</sub>

界面对接方式	E <sub>f</sub> /eV		
	X2-Mg	X2-P	X2-Se
MoS <sub>2</sub> /MgPSe <sub>3</sub>	0.096 4	0.142 4	0.122 3
MoSe <sub>2</sub> /MgPSe <sub>3</sub>	0.629 1	0.700 1	0.660 0
MoSSe/MgPSe <sub>3</sub> _I	0.716 9	0.773 0	0.748 9
MoSeS/MgPSe <sub>3</sub> _II	0.704 5	0.759 0	0.738 6

从表 2 可以看出,无论是哪种异质结,第 3 种对接方式的形成能都是最大的,证明这种对接方式最稳定。因此之后的计算都是基于这种对接方式进行的。

### 1.2 计算方法

本文所有计算都基于密度泛函理论的投影缀加波(projected augmented wave, PAW)方法,选用 VASP (Vienna abinitio simulation package) 软件包完成<sup>[21]</sup>,电子之间的交换相关电势使用带有范德瓦尔斯修正的广义梯度近似下的梯度修正

函数(perdew burke ernzerhof, PBE)算法处理。自洽计算和电子结构计算时,布里渊区分别取样为 7×7×1 和 9×9×1。离子弛豫能量收敛标准为 10<sup>-5</sup> eV,原子间作用力收敛标准为 0.001 eV/nm,并确保计算结果达到收敛标准,从而得到最稳定的结构。计算过程中的平面波基组截断能量均取为 500 eV。

## 2 结果分析

### 2.1 电子学结构

由 PBE 算法计算得到的 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 投影能带及态密度如图 2 所示。

图 2 中 MoS<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_I 是带隙值分别为 1.72 eV 和 1.65 eV 的间接带隙半导体,而 MoSe<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 是带隙值分别为 1.24 eV 和 1.32 eV 直接带隙半导体。

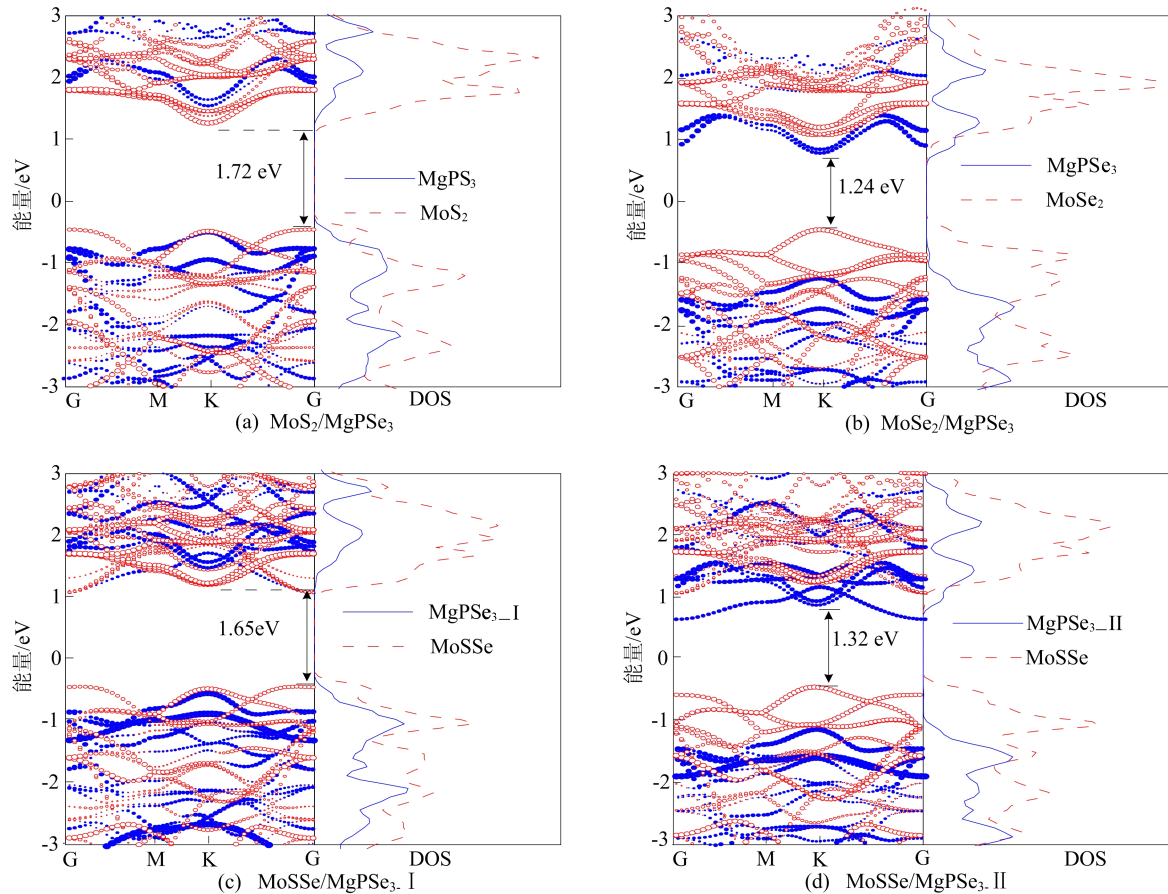


图 2 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 的投影能带及态密度

异质结的直接带隙使得电子的跃迁更加容易,可以有效地提高光吸收效率。

总体上可以看出,当层间界面处为 S-Se 和

Se-Se 结构时,异质结分别对应为间接带隙半导体和直接带隙半导体,且随着 MoX<sub>2</sub> 中 Se 成分的增加,异质结的带隙逐渐减小。此外,MoSe<sub>2</sub>/

MgPSe<sub>3</sub> 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 具有明显的 II 型能带结构,根据态密度可以看出异质结的价带顶(valence band maximum, VBM)主要由 MoS<sub>2</sub> 贡献,而导带底(conduction band minimum, CBM)主要由 MgPSe<sub>3</sub> 贡献。

为了进一步探讨 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 在光催化析氢方面的应用,本文使用 HSE06 算法对其电子结构进行计算。该异质结的 VBM、CBM 经计算分别为 -4.23、-6.26 eV,与水的氧化还原电势(-4.44、-5.67eV)相比较,证明这种二维材料在光催化水裂解方面有应用潜力。

外加应力可以有效调控二维半导体材料的电子结构及相关性质。本文针对这 4 种异质结,通过改变晶格参数,施加均一的双轴应力,然后绘制各异质结带隙随晶轴拉伸比变化的曲线图。晶轴

拉伸比  $\mu$  定义如下:

$$\mu = (a - a_0) / a_0 \quad (2)$$

其中,  $a_0$ 、 $a$  分别为原始晶格和晶格应变之后的晶格常数。

MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 异质结中 MgPSe<sub>3</sub> 和 MoX<sub>2</sub> 的 CBM 与 VBM 随晶轴拉伸比的变化如图 3 所示,由图 3a、图 3b 可知,MoS<sub>2</sub> 和 MoSSe 在晶轴压缩的状态下,其 VBM 与 MgPSe<sub>3</sub> 基本相同,说明了 Se-S 这种结构的层间相互作用更强。整体来看,各异质结的带隙随着应力的增加逐渐减小。

MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 带隙随晶轴拉伸比的变化如图 4 所示。由图 4 可知,外加应力对异质结带隙有明显的线性调控作用,且在带隙达到峰值之后存在直接带隙向间接带隙的转变。这种线性调控作用在压变传感方面有潜在的应用价值。

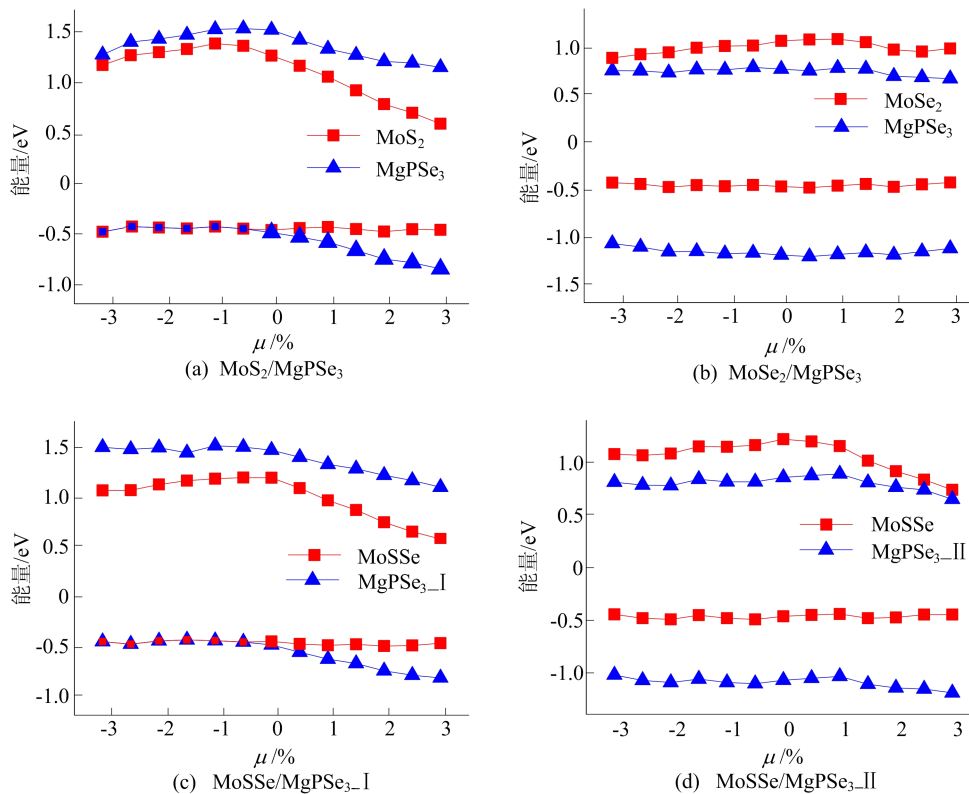
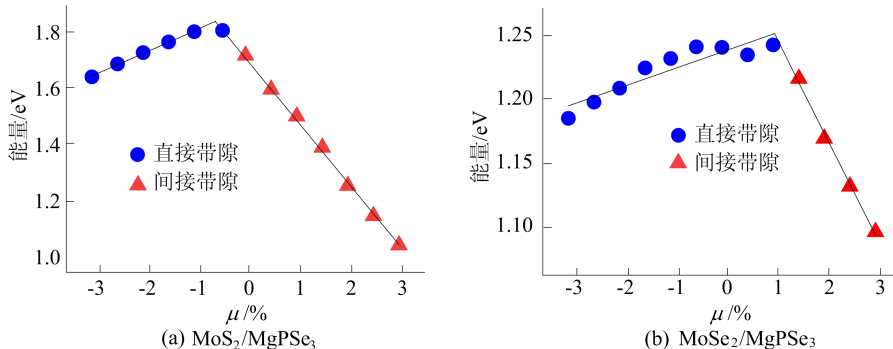


图 3 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 中各层的 CBM 与 VBM 随应变的变化



(a) MoS<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>

(b) MoSe<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>

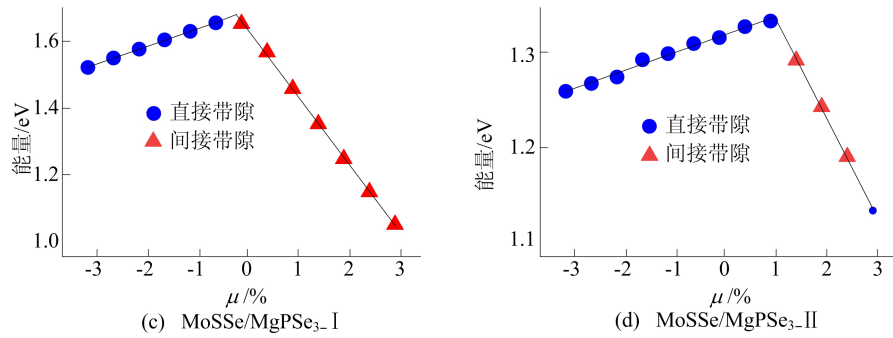


图 4 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 带隙随晶轴拉伸比的变化

此外,本文分别在各异质结的 MgPSe<sub>3</sub> 层和 MoX<sub>2</sub> 层作了缺陷,其结构如图 5 所示。MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>的空位投影能带图如图 6 所示,其中左侧为 MgPSe<sub>3</sub> 层 Se 空位,右侧为 MoX<sub>2</sub> 层 X1 空位。

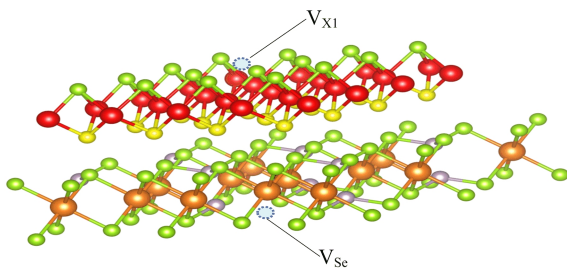


图 5 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 中 Se 空位与 X1 空位的结构

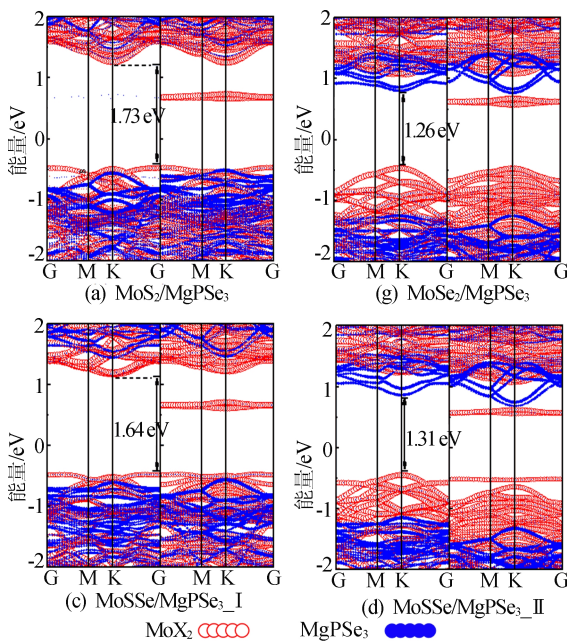


图 6 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 的空位投影能带图

由图 6 可知,在异质结的 MgPSe<sub>3</sub> 层空位 Se 之后,其带隙较原来基本保持不变。事实上,对单层 MgPSe<sub>3</sub> 做 Se 空位,能带结构也基本保持不变,由此可知 MgPSe<sub>3</sub> 具有较强的稳定性。此外,

在 MoX<sub>2</sub> 层空位 X1 后,能带中出现了明显的缺陷能级,与文献[10]中描述的一致。

### 2.2 光学性质

随着二维半导体材料在光学领域的不断应用,光吸收系数成为一个衡量其光学性质的重要参数。基于此,本文计算单独的单层 MoX<sub>2</sub>、MgPSe<sub>3</sub> 和 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 异质结的光吸收系数。

MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 异质结与单层 MoX<sub>2</sub>、MgPSe<sub>3</sub> 的光吸收系数如图 7 所示,从图 7 可以看出,相比于单层的 MgPSe<sub>3</sub>,除 MoSe<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 以外的其他 3 种异质结的光吸收系数都有明显的提高。其中 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_I 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 异质结在紫外光区域的吸收强度有明显的改善,显示其在光吸收方面的良好性能。

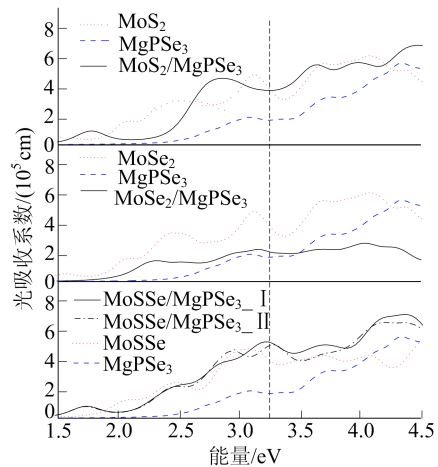


图 7 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>、MoX<sub>2</sub>、MgPSe<sub>3</sub> 的光吸收系数

### 3 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,研究了 MoX<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub>(X=S,Se)的电子结构和光学性能。计算结果表明,MgPSe<sub>3</sub> 和 MoX<sub>2</sub> 的晶格失配率在 2.2% 以下,且两者界面对接方式为 X2-Se 时最稳定。通过对 MoX<sub>2</sub>/Mg-

PSe<sub>3</sub> 能带结构的分析发现, MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 具有明显的 II 型能带结构, 且用 HSE06 算法计算得到的 VBM 和 CBM 符合光催化水裂解的要求, 证明这种材料在光催化领域具有潜在应用价值。双轴应变对异质结带隙有明显的线性调控作用, 且 MoS<sub>2</sub>/MgPSe<sub>3</sub> 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub> 2 种异质结在晶轴收缩时, 有较强的层间交互作用。此外, 由光吸收系数的计算结果得到, MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_I 和 MoSSe/MgPSe<sub>3</sub>\_II 异质结在紫外光区域的吸收强度比单层的 MgPSe<sub>3</sub> 和 MoX<sub>2</sub> 有显著的提高, 说明异质结对于改善材料的光学性能具有重要作用。

### [参 考 文 献]

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76-80.
- [3] CHEN X, WU Z, XU S, et al. Probing the electron states and metal-insulator transition mechanisms in molybdenum disulphide vertical heterostructures [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6088.
- [4] LU A Y, ZHU H, XIAO J, et al. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides [J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(8): 744-749.
- [5] ZHANG J, JIA S, KHOLMANOV I, et al. Janus monolayer transition-metal dichalcogenides [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(8): 8192-8198.
- [6] LI H, ZHOU Y, TU W, et al. State-of-the-art progress in diverse heterostructured photocatalysts toward promoting photocatalytic performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 998-1013.
- [7] WANG M, JU P, LI W, et al. Ag<sub>2</sub>S nanoparticle decorated MoS<sub>2</sub> for enhanced electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity in water splitting [J]. *Dalton Trans*, 2017, 46: 483-490.
- [8] JANG J S, CHOI S H, KIM H G, et al. Location and state of Pt in platinumized CdS/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production from water under visible light[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17200-17205.
- [9] LI C, YUAN J, HAN B, et al. TiO<sub>2</sub> nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7073-7079.
- [10] ZHOU Z, NIU X, ZHANG Y, et al. Janus MoSSe/WSeTe heterostructures: a direct Z-scheme photocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21835-21842.
- [11] GUO S D, DONG J. Biaxial strain tuned electronic structures and power factor in Janus transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, 33(8): 085003. 1-085003. 9.
- [12] CHAURASIYA R, DIXIT A, PANDEY R. Strain-mediated stability and electronic properties of WS<sub>2</sub>, Janus WSSe and WSe<sub>2</sub> monolayers[J]. *Superlattices Microstruct*, 2018, 122: 268-279.
- [13] HU T, JIA F, ZHAO G, et al. Intrinsic and anisotropic Rashba spin splitting in Janus transition metal dichalcogenide monolayers[J]. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, 2018, 97: 23.
- [14] HASHEMI A, KOMSA H P, PUSKA M J, et al. Vibrational properties of metal phosphorus trichalcogenides from first principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(48): 27207-27217.
- [15] GUSMAO R, SOFER Z, SEDMIDUBSKY D, et al. The role of the metal element in layered metal phosphorus triselenides upon their electrochemical sensing and energy applications[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8159-8170.
- [16] KAR M, SARKAR R, PAL S, et al. Tunable electronic structure of two-dimensional MoX<sub>2</sub> (X=S, Se)/SnS<sub>2</sub> van der Waals heterostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(39): 21357-21365.
- [17] ZHANG R, JIAN W, YANG Z D, et al. Insights into the photocatalytic mechanism of the C<sub>4</sub>N/MoS<sub>2</sub> heterostructure: a first-principle study[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2319-2324.
- [18] YANG Y, TOKINA M V, FANG W H, et al. Influence of tungsten doping on nonradiative electron-hole recombination in monolayer MoSe<sub>2</sub> with Se vacancies [J]. *J Chem Phys*, 2020, 153: 154701.
- [19] ZHAO T T, CHEN J, WANG X D, et al. Probing the electronic structure and photocatalytic performance of g-SiC/MoSSe van der Waals heterostructures: a first-principle study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 536: 147708.
- [20] LEI X L, OUYANG C Y, HUANG K. A first-principles investigation of Janus MoSSe as a catalyst for photocatalytic water-splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147919.
- [21] BLICHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review*, 1994, 50(24): 17953-17979.

(责任编辑 张 镛)