

# 直接 Z 型 $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 范德华异质结光催化水分解的第一性原理研究

曹圣哲<sup>1</sup>, 黄欣<sup>2</sup>, 杨志红<sup>2</sup>

(1. 南京邮电大学电子与光学工程学院, 柔性电子(未来技术)学院, 2. 理学院, 南京 210023)

**摘要** 采用第一性原理方法研究了  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  范德华异质结的光催化性质. 计算结果表明,  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结是直接带隙半导体, 带隙为 0.82 eV, 其能带结构呈交错型排列, 在异质结界面处会形成由 Sb 指向  $\text{In}_2\text{SSe}$  的内置电场, 构成 Z 型异质结结构, 有利于电子-空穴对的有效分离. 异质结的带边位置跨越水的氧化还原电位并表现出从红光到紫外光的强光吸收. 该研究结果为基于  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的设计提供了理论参考.

**关键词**  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ ; 范德华异质结; 第一性原理; 光催化

中图分类号 O641.12 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20230145

## First-principles Study of Direct Z-scheme $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ Heterostructure as Photocatalyst for Water Splitting

CAO Shengzhe<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>2\*</sup>, YANG Zhihong<sup>2</sup>

(1. College of Electronic and Optical Engineering, College of Flexible Electronics (Future Technology),  
2. College of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract** The photocatalytic properties of two-dimensional  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  van der Waals heterostructure were investigated *via* first-principles method. The results show that  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure possesses the staggered band alignments with a direct band gap of 0.82 eV. As the built-in electric field is pointing from Sb to  $\text{In}_2\text{SSe}$  at the interface, the  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure exhibits type-Z mode, which is beneficial for effective electron-holes separations. Moreover, its band edges straddle water redox potentials and a strong optical absorption spectrum from visible light to ultraviolet light is obtained. Our study would offer theoretical understanding for designing  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  van der Waals heterostructure.

**Keywords**  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ ; van der Waals heterostructure; First-principle; Photocatalysis

能源危机和环境污染是当今社会亟待解决的两大严峻问题, 利用光催化材料将太阳能转化为绿色清洁的可持续能源氢气, 被认为是缓解能源危机的有效途径. 1972 年, Fujishima 等<sup>[1]</sup>利用紫外线照射半导体  $\text{TiO}_2$  晶体, 发现可以光催化分解水制氢, 自此基于半导体材料的光催化制氢技术引起了广泛关注. 与三维半导体材料相比, 二维半导体材料具有更大的表面积和载流子迁移率等优势<sup>[2]</sup>. 然而, 单一二维材料载流子复合率过高的缺点限制了其在光催化领域的应用<sup>[3]</sup>. 近年来, 研究人员提出将两种单层材料搭建成交错型范德华异质结的策略来提高二维材料的光催化性能, 该策略对于分离光生电子-空穴对、阻碍电子空穴复合具有天然优势<sup>[4]</sup>.

最近, 打破传统二维材料垂直镜像对称性的 Janus-VI 族过渡金属二硫化物  $\text{In}_2\text{SSe}$  进入了人们的视

收稿日期: 2023-03-29. 网络首发日期: 2023-05-16.

联系人简介: 黄欣, 女, 博士, 讲师, 主要从事光催化理论计算研究. E-mail: xhuang@njupt.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 11804165, 11804169)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 11804165, 11804169).

野.  $\text{In}_2\text{SSe}$  缺乏镜像对称性, 内部会产生垂直本征电场, 除此之外, 还会产生面内压电效应, 面内压电系数达到  $84.7 \text{ nm/V}$ .  $\text{In}_2\text{SSe}$  表现出高光吸收系数和优异的电子-空穴对生成能力, 其电子结构也可通过施加外界作用改变, 这些特点使其具有光催化分解水的潜力<sup>[5,6]</sup>. 另外, 理论研究预测了一种新型的二维半导体材料V族锑烯( $\text{Sb}$ )<sup>[7]</sup>. 与磷烯相比,  $\text{Sb}$ 在同等条件下表现出高稳定性, 并且还具有更高的载流子迁移率和优异的光学响应, 是制作传感器、储能和转换设备非常有潜力的材料<sup>[8]</sup>.

本文利用二维材料 $\text{In}_2\text{SSe}$ 和 $\text{Sb}$ 构建了 $\text{In}_2\text{SSe}/\text{Sb}$ 范德华异质结, 通过第一性原理方法研究了其晶格结构、电子结构和光学性质, 包括能带结构、态密度、电荷转移模式、带边位置和光吸收谱; 基于以上结果, 对其光催化机制进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 理论模型

图1(A)和(B)分别为优化后的单层 $\text{In}_2\text{SSe}$ 和 $\text{Sb}$ 的晶格结构, 其面内晶格常数分别为  $0.401$  和  $0.412 \text{ nm}$ . 图2(A)和(B)分别为PBE泛函计算得到的单层 $\text{In}_2\text{SSe}$ 和 $\text{Sb}$ 的能带结构, 可以看到, 单层 $\text{In}_2\text{SSe}$ 是间接带隙半导体, 带隙为  $1.52 \text{ eV}$ , 导带底位于 $\Gamma$ 点, 价带顶位于 $K$ 与 $\Gamma$ 点之间; 单层 $\text{Sb}$ 也是间接带隙半导体, 带隙为  $1.25 \text{ eV}$ , 导带底位于 $\Gamma$ 与 $M$ 点之间, 价带顶位于 $\Gamma$ 点. 以上所有计算结果与已有理论报道一致<sup>[9,10]</sup>.

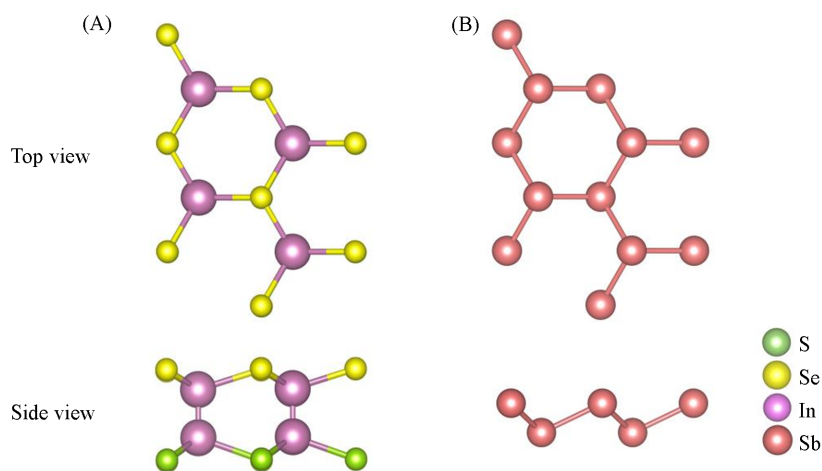


Fig. 1 Top and side views of crystal structures for  $\text{In}_2\text{SSe}$ (A) and  $\text{Sb}$  monolayers(B)

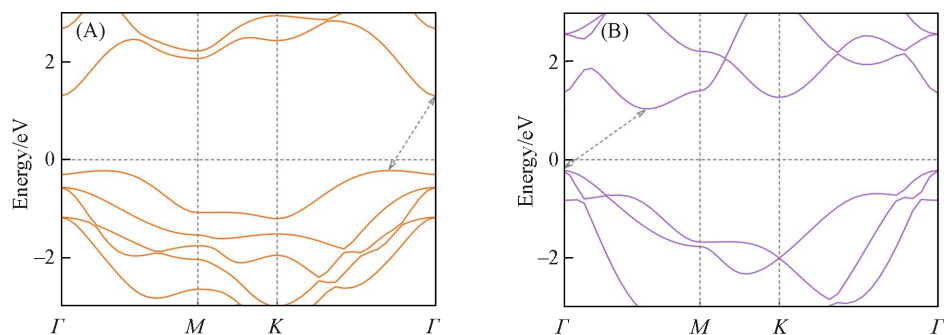


Fig. 2 Electronic band structures for  $\text{In}_2\text{SSe}$ (A) and  $\text{Sb}$  monolayers(B)

### 1.2 计算方法

第一性原理计算在基于密度泛函理论(DFT)的VASP软件包<sup>[11]</sup>中完成, 采用投影缀加平面波(PAW)<sup>[12]</sup>方法产生的广义梯度近似(GGA)赝势<sup>[13]</sup>处理电子和离子间相互作用, 平面波截断能设置为  $500 \text{ eV}$ <sup>[14]</sup>. 采用Monkhorst-Pack方法在布里渊区进行取点<sup>[15]</sup>, 用于结构优化和静态计算的 $k$ 点网格分别

是  $12 \times 12 \times 1$  和  $15 \times 15 \times 1$ , 能量和力的收敛标准分别为  $10^{-5}$  eV 和  $0.1$  eV/nm. 为了准确计算  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的电子结构, 应用了 HSE06 杂化泛函<sup>[16]</sup>, 并采用了 Grimme 提出的 DFT-D3 校正方法描述范德华相互作用<sup>[17]</sup>. 为了消除周期性导致的相邻层间耦合作用, 真空层设置为最少  $2.0$  nm<sup>[18]</sup>. 材料的带边位置由公式  $E_{\text{CBM/VBM}} = E_{\text{BGC}} \pm 1/2 E_{\text{g}}^{\text{HSE}}$  (其中,  $E_{\text{BGC}}$  (eV) 为相对真空层能量的带隙中心位置的数值,  $E_{\text{g}}^{\text{HSE}}$  (eV) 为 HSE06 计算得到的带隙值<sup>[19]</sup>) 得到. 采用分子动力学方法 (AIMD) 探讨了  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的热力学稳定性, 在 AIMD 计算中, 采用 Nosé 算法控制温度, 总动态步长设置为 8000 步, 每步长时间设置为  $1.0$  fs<sup>[20]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 异质结的晶格结构

基于以上单层材料性质并考虑到单层  $\text{In}_2\text{SSe}$  和 Sb 的晶格失配率只有  $2.7\%$ , 直接采用  $1 \times 1$  的  $\text{In}_2\text{SSe}$  和 Sb 原胞来搭建二维  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  范德华异质结结构. 根据不同对称性, 异质结的堆叠方式有 12 种 (图 3). 为了找到最稳定的异质结构型, 对异质结的结合能 ( $E_{\text{b}}$ ) 进行计算 [ $E_{\text{b}} = (E_{\text{In}_2\text{SSe/Sb}} - E_{\text{In}_2\text{SSe}} - E_{\text{Sb}})/A$ , 其中,  $E_{\text{In}_2\text{SSe/Sb}}$  (meV),  $E_{\text{In}_2\text{SSe}}$  (meV) 和  $E_{\text{Sb}}$  (meV) 分别为  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结、单层  $\text{In}_2\text{SSe}$  和 Sb 单层的总能量,  $A$  (nm<sup>2</sup>) 为异质结的表面积<sup>[21]</sup>]. 12 种异质结结构的结合能见图 3, 经过计算, 最后一个异质结结合能最小, 为  $-3658$  meV/nm<sup>2</sup>, 负的结合能说明构建的异质结构在能量上是稳定的<sup>[22,23]</sup>. 另外, 优化后异质结的层间距  $0.309$  nm, 在范德华作用力范围内, 说明层间相互作用主要表现为范德华作用力.

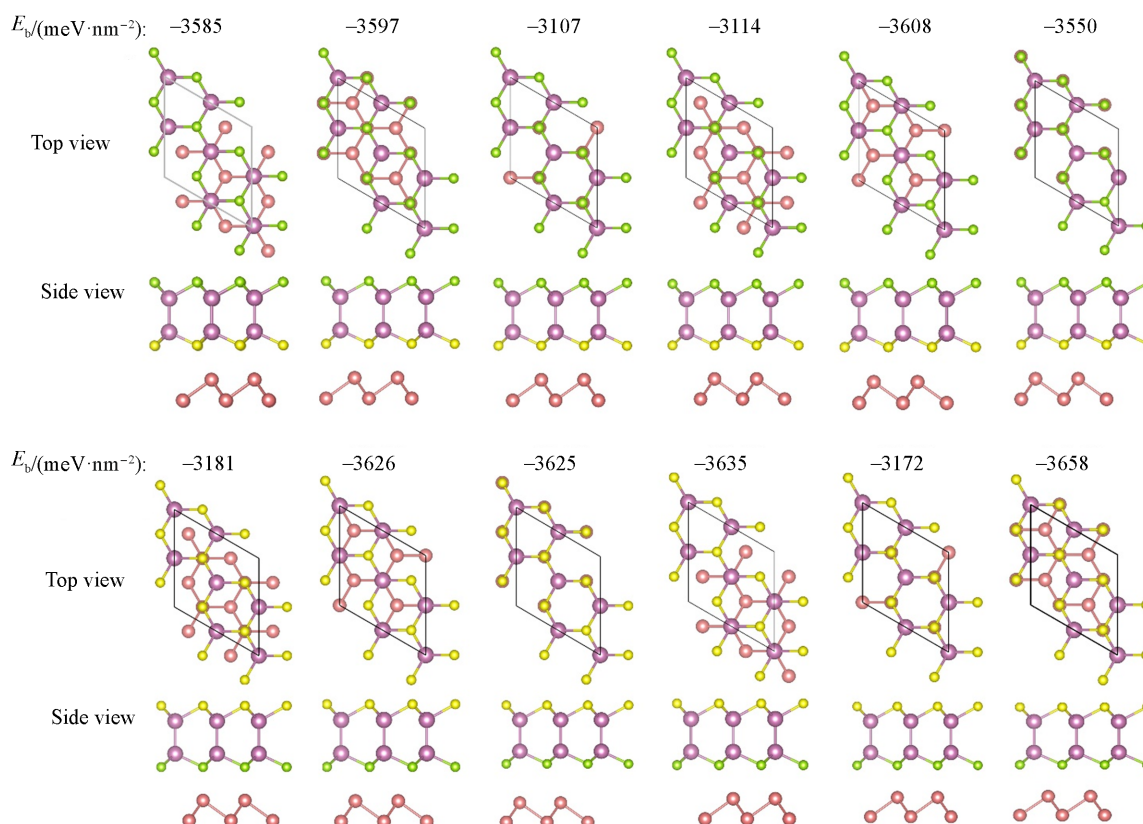


Fig. 3 Top(top panel) and side(bottom panel) views of 12 possible stacking configurations of  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructures

为了进一步确认  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的热力学稳定性, 还进行了 AIMD 计算. 如图 4(A) 所示, 以  $300$  K 为基准温度, 当由 Nose 函数控制的温度在  $300$  K 上下浮动时, 从图 4(B) 可以观察到体系的总能量只在一个很小的范围内变化, 这表明异质结也是热力学稳定的, 可以在室温存在. 图 4(B) 中的两个插图分别是 AIMD 计算中初始时刻和最终时刻的异质结结构俯视图, 除了两单层材料在水平方向上有非常微弱的层间滑移, 异质结并没有其它明显的结构变化. 因此, 所有计算都是基于该最稳定的异质结构展开.

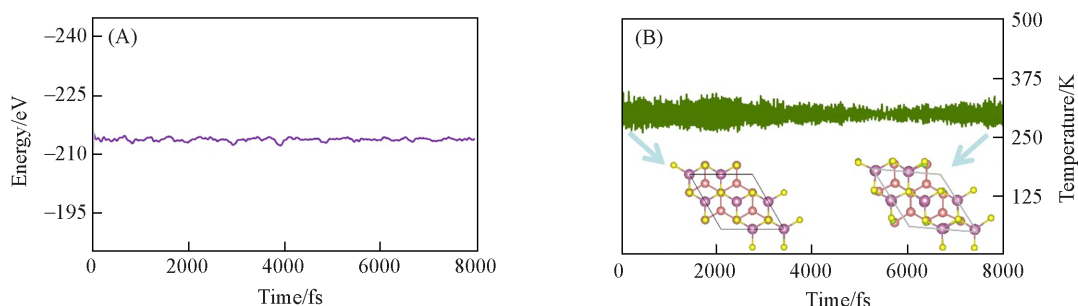


Fig. 4 *Ab initio* molecular dynamics(AIMD) simulations of  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure at 300 K

## 2.2 $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结的电子结构

图5展示了HSE06杂化泛函计算得到的 $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结的电子能带结构和分波态密度(PDOS)图。可以看出,相比于单层 $\text{In}_2\text{SSe}$ 和 $\text{Sb}$ 均为间接带隙半导体, $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结表现为直接带隙半导体,其导带底与价带顶均在 $\Gamma$ 处,带隙大小为0.82 eV,直接带隙这一特性使材料有利于获得较强的光吸收系数<sup>[24]</sup>。更值得注意的是, $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结的导带底和价带顶由不同的材料贡献,其导带底由 $\text{In}_2\text{SSe}$ 贡献,而价带顶由 $\text{Sb}$ 贡献,形成了交错的能带结构,这种交错的能带排列方式有利于光生电子-空穴对的有效分离<sup>[25]</sup>。在光照下, $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结中跃迁到导带的光生电子和留在价带的空穴的转移通道不同,且是由不同的材料贡献,有助于抑制光生电子和空穴复合,有效分离光生电子-空穴对。

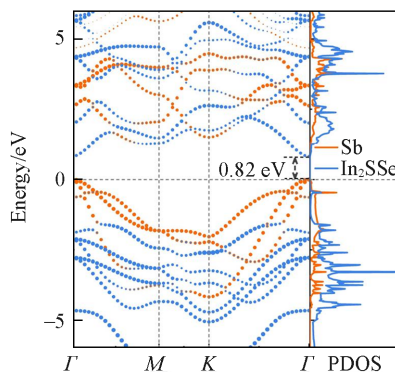


Fig. 5 HSE06 calculated projected electronic band structure and density of states of  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure

## 2.3 载流子的迁移过程

为了更深入地探索光生载流子的迁移情况,绘制了 $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$ 异质结的静电势和平面平均差分电荷密度图[图6, 其中, $\Delta V(\text{eV})$ 为静电势差; $\Delta\rho(\text{e}/\text{nm})$ 为差分电荷密度; $z$ 为 $z$ 轴方向]。图6(A)~(C)中橙

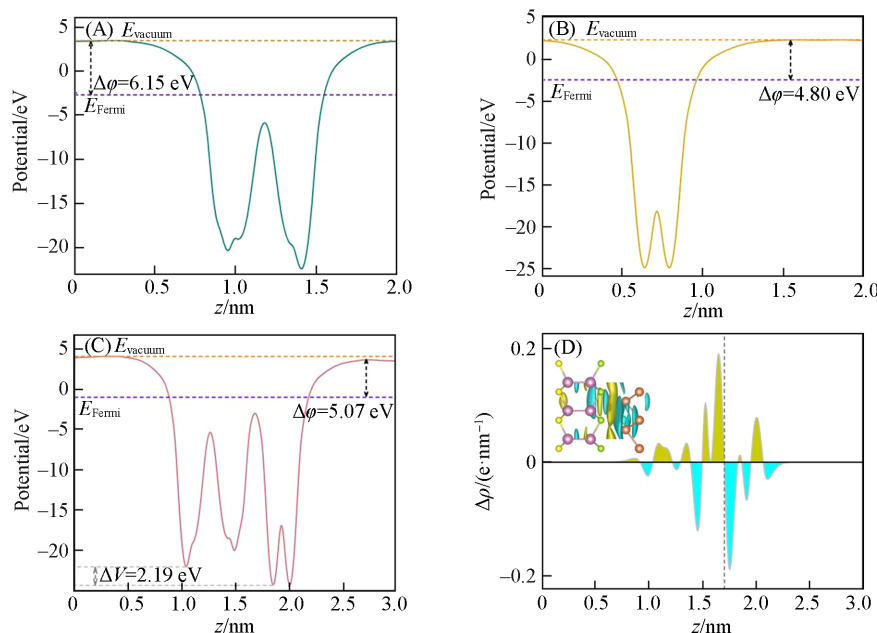


Fig. 6 Electrostatic potential of  $\text{In}_2\text{SSe}$  monolayer(A),  $\text{Sb}$  monolayer(B) and  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure(C), the averaged charge density difference of  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure along  $z$  axis(D)

(D) Yellow and cyan represent the accumulation and loss of the electron, respectively.

Inset: the 3D averaged charge density difference.



色和紫色虚线分别表示真空能级( $E_{\text{vacuum}}$ , eV)和费米能级( $E_{\text{Fermi}}$ , eV),  $\Delta\phi$ (eV)表示功函数, 可通过公式  $\Delta\phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}$  计算得到. 可以看到, 单层  $\text{In}_2\text{SSe}$ , Sb 和  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的功函数分别为 6.15, 4.80 和 5.07 eV, 根据半导体接触原理可知, 当功函数不同的两种半导体材料组成异质结时, 电子将从功函数小的材料向功函数大的材料进行转移, 直至达到相同的费米能级. 因此, 在  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结中, 电子将从 Sb 层向  $\text{In}_2\text{SSe}$  层转移, 并在界面处出现电荷重新分布, 如图 6(D) 所示. 可以看到, 在界面处, 电子在 Sb 侧消耗, 并在  $\text{In}_2\text{SSe}$  侧积累, 进而会在界面处形成一个内置电场, 电场方向从 Sb 指向  $\text{In}_2\text{SSe}$ , 该内置电场的存在使得  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结形成了 Z 型异质结.

## 2.4 异质结的光催化机制与吸收光谱

图 7(A) 为 Z 型  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的光催化机制示意图. 在光照下, 当吸收的光子能量大于异质结的带隙时, 异质结内部会产生光生电子-空穴对, 即  $\text{In}_2\text{SSe}$  和 Sb 各自层内的电子会从价带顶跃迁到导带底; 由于界面存在从 Sb 指向  $\text{In}_2\text{SSe}$  的内置电场, 该内置电场会促使位于 Sb 价带顶的空穴与  $\text{In}_2\text{SSe}$  导带底的电子复合, 并阻碍 Sb 导带底的电子向  $\text{In}_2\text{SSe}$  导带底转移以及  $\text{In}_2\text{SSe}$  价带顶的空穴向 Sb 价带顶转移, 最后留在 Sb 导带底的大量电子将参与还原水生成  $\text{H}_2$  的反应, 而留在  $\text{In}_2\text{SSe}$  价带顶的大量空穴将参与氧化水生成  $\text{O}_2$  的反应, 使得光生电子和空穴在空间上被有效分离. 因此,  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的还原反应发生在 Sb 层, 带边位置为 -3.96 eV, 高于还原电位 ( $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -4.44$  eV); 氧化反应发生在  $\text{In}_2\text{SSe}$  层, 带边位置为 -6.27 eV, 低于氧化电位 ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = -5.67$  eV), 说明  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的带边位置满足光催化水分解的要求, 可以进行氧化还原反应<sup>[26]</sup>. 此时, 参与氧化还原水反应的载流子具备较强的氧化还原能力, 有利于提高光催化反应的效率.

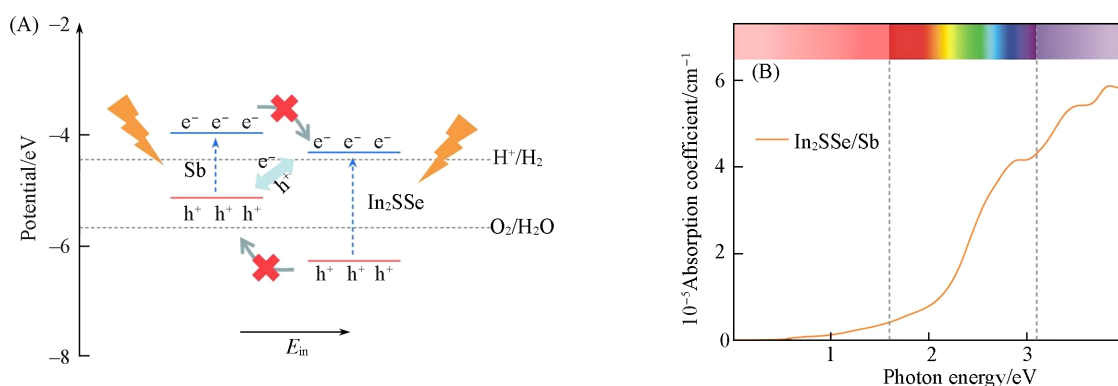


Fig. 7 Schematic diagram of photoexcited charge carrier transfer dynamics(A) and optical absorption coefficients of  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  heterostructure(B)

最后, 还探索了  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的吸收光谱, 如图 7(B) 所示. 可以看到  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结表现出宽而强的吸收光谱, 从红光区到紫外光区都有较强的光吸收, 光吸收强度可以达到  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  数量级.

## 3 结 论

通过第一性原理方法研究了二维  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  范德华异质结的晶格结构、电子结构和光学吸收谱, 阐明了其光催化机制. 结果表明,  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结是直接带隙半导体, 带隙为 0.82 eV, 表现出交错排列的能带结构. 在异质结界面处, 形成了从 Sb 指向  $\text{In}_2\text{SSe}$  的内置电场, 使得  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结构成了 Z 型异质结, 有利于电子-空穴对的有效分离, 并增强了载流子的氧化还原能力. 另外,  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结的带边位置可以横跨水的氧化还原电位, 满足光催化分解水的要求. 最后,  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  异质结在可见光区域内的光吸收系数可以达到  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  数量级. 因此, 二维  $\text{In}_2\text{SSe/Sb}$  范德华异质结有潜力成为用于水分解的新型光催化剂.

## 参 考 文 献

- [1] Fujishima A., Honda K., *Nature*, 1972, 238(5358), 37—38

- [ 2 ] Zhu J., Zäch M., *Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci.*, **2009**, 4(14), 260—269
- [ 3 ] Lü T. Y., Liao X. X., Wang H. Q., Zheng J. C., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(19), 10062—10068
- [ 4 ] Li H., Zhou Y., Tu W., Ye J., Zou Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(7), 998—1013
- [ 5 ] Bai Y., Zhang Q., Xu N., Deng K., Kan E., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 478, 522—531
- [ 6 ] da Silva R., Barbosa R., Mancano R. R., Duraes N., Pontes R. B., Miwa R. H., Padilha J. E., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(2), 890—897
- [ 7 ] Zhang S., Yan Z., Li Y., Chen Z., Zeng H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(10), 3112—3115
- [ 8 ] Pizzi G., Gibertini M., Dib E., Marzari N., Iannaccone G., Fiori G., *Nat. Commun.*, **2016**, 7(1), 12585
- [ 9 ] Zhang J., Xu C. Y., Guo Z. X., Han L. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(36), 22000—22006
- [ 10 ] Huang A., Shi W., Wang Z., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(18), 11388—11396
- [ 11 ] Blöchl P. E., *Phys. Rev. B*, **1994**, 50(24), 17953
- [ 12 ] Kresse G., Hafner J., *Phys. Rev. B*, **1993**, 47(1), 558
- [ 13 ] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C., *Phys. Rev. B*, **1992**, 46(11), 6671
- [ 14 ] Huang X., Cui Z., Shu X., Dong H., Weng Y., Wang Y., Yang Z., *Phys. Rev. Mater.*, **2022**, 6(3), 034010
- [ 15 ] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, 13(12), 5188
- [ 16 ] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865
- [ 17 ] Grimme S., *J. Comput. Chem.*, **2006**, 27(15), 1787—1799
- [ 18 ] Cui Z., Wang X., Li E., Ding Y., Sun C., Sun M., *Nanoscale Res. Lett.*, **2018**, 13(1), 1—9
- [ 19 ] Toroker M. C., Kanan D. K., Alidoust N., Isseroff L. Y., Liao P., Carter E. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13(37), 16644—16654
- [ 20 ] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169—11186
- [ 21 ] Knupfer M., *Appl. Phys. A*, **2003**, 77, 623—626
- [ 22 ] Chen X., Tian F., Persson C., Duan W., Chen N. X., *Sci. Rep.*, **2013**, 3(1), 1—5
- [ 23 ] Zhang S. J., Li G. H., Hua J., Shi Z., Zhang G. H., Yuan H. M., Yao B., Feng S. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(2), 227—230(张士晶, 李光华, 华佳, 施展, 张刚华, 袁宏明, 姚斌, 冯守华. 高等学校化学学报, **2009**, 30(2), 227—230)
- [ 24 ] Xu Q., Zhang L., Yu J., Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Jaroniec M., *Mater. Today*, **2018**, 21(10), 1042—1063
- [ 25 ] Zhang X., Chen A., Zhang Z., Jiao M., Zhou Z., *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1(1), 154—161
- [ 26 ] Chen S., Wang L. W., *Chem. Mater.*, **2012**, 24(18), 3659—3666

(Ed.: Y, K, S)