$GaS/Mg(OH)_2$ 异质结电子结构的第一性原理研究*

刘俊岭 柏于杰† 徐宁 张勤芳‡

(盐城工学院物理系, 盐城 224051)

(2023 年 12 月 18 日收到; 2024 年 4 月 26 日收到修改稿)

基于第一性原理计算方法研究了 $GaS/Mg(OH)_2$ 异质结的稳定性、电子和光学性质. 结果表明, $GaS/Mg(OH)_2$ 异质结具有较小的晶格失配率, 负的结合能和热力学稳定性而容易构建. 异质结的带隙有效降低至 2.021 eV, 而且具有 Type-II 型能带结构, 有利于光生电子-空穴对的空间分离. 层间电荷转移诱导的内建电场进一步促进载流子的分离, 同时有助于抑制层间电荷的复合. 在双轴应变下, 异质结的导带最小值和价带最大值的位置分别产生了不同程度的平移, 导致带隙发生显著的变化, 变化量达到了 0.5 eV. 而且在拉伸应变下, 异质结由间接转变为直接带隙半导体, 同时异质结仍保持 Type-II 型能带结构. 此外, 应变还可以有效地调控异质结的带边位置与水分解的氧化还原电位相匹配 (pH = 0—7). 光吸收谱显示异质结具有较强的光吸收性能, 尤其在拉伸应变为 3% 时, 光吸收发生了明显的红移. 这些结果表明, $GaS/Mg(OH)_2$ 异质结具有可调的电子性能而在光电领域有着广阔的应用前景.

关键词: 异质结, 电子结构, 应变, 第一性原理

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 79.60.Jv **DOI:** 10.7498/aps.73.20231979

1 引 言

自从成功制备出石墨烯以来, 二维材料因具有优异的物理性能而在光电器件和能源存储及转化领域备受关注[1]. 如过渡金属硫化物在场效应晶体管、光电探测器和太阳能电池等领域有着潜在的应用前景[2–4], 过渡金属碳化物和氮化 (MXenes) 可作为锂、钠离子电池电极材料[5,6], 而具有铁电性能的 M_2X_3 材料 (M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te) 在光催化水分解方面具有应用潜能[7,8].

众所周知, 单一材料很难满足实际应用中的要求. 为了提高应用价值, 通常需要对材料的性能进行调控. 常见的有掺杂、缺陷、吸附、应变及构建范德瓦耳斯异质结等调控手段. 如非金属元素 (B, C, N) 掺杂 ZnO 单层实现其从非磁性-反铁磁-铁磁性转变[9]. 具有 Mn 空位缺陷的 MnO_2 单层因具有半金属性而成为纳米自旋电子学应用的理想材料[10]. 在 Janus MoSSe 表面吸附过渡金属可以有效调控体系的偶极矩的大小和方向, 从而拓宽其应用范围[11]. 双层 MA_2Z_4 (M = Ti, Cr, Mo; A = Si; Z = N, P) 材料的带隙随着垂直应力的增大而减小, 当应力超过 22% 时转变为金属体系[12]. 构建 ZnO/BP (蓝磷) 异质结实现了载流子有效的空间分离和带隙的降低[13]. 据我们所知, 通常需要通过多种调控方法的协同效应才能实现材料应用性能的最优化, 如 2H-MoS_2 单层在含有 S 空位缺陷的条件下施加应力可以使基平面具有析氢反应活性[14]. C = C 掺杂的 BN/WSSe 异质结具有较高的载流子迁移率和量子效率, 而且理论制氢效率高达 33.31%, 在可见光水分解中具有潜在的应用前景[15].

在众多调控手段之中, 构建范德瓦耳斯异质

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274361, 11704324) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20211361) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: byjycit2013@163.com

‡ 通信作者. E-mail: qfangzhang@gmail.com

结 (两种具有不同带边位置的材料垂直堆积) 实现电子结构调控的方法备受关注. 因为这不仅保留了单一材料原有的性质, 还能通过层间耦合作用产生一些优异的特性, 从而提高了材料的应用价值. 如 graphene/WS_2 异质结不仅保留了石墨烯的导电性, 而且 Li 离子在异质结中的扩散系数要远高于石墨烯, 因而可作为锂离子电池的电极材料[16]. C_2N/Sb 异质结具有 Type-II 型能带结构, 其能量转换效率高达 22.86%, 在光电器件和太阳能电池中有着巨大的应用潜力[17]. InSe/MoS_2(BN) 异质结具有优异于单层材料的电子和光学性能, 并且电子和空穴迁移率达到 10^3—10^4 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, 成为光电器件的理想材料[18].

最近, 第三主族硫化物 MX (M = Ga, In; X = S, Se, Te) 由于具有奇异的物理和化学性质而成为研究的热点[19], 而且实验上已经成功制备出 GaS, GaSe, GaTe 和 InSe 等材料[20–23]. 其中 GaS 材料在场效应晶体管、纳米光电器件和太阳能转换等领域有着广泛的应用前景而备受关注[24,25]. 但是由于 GaS 材料的带隙较宽和载流子复合率较高, 严重限制其在实际应用中的性能. 因而构建 GaS 基异质结是解决上述问题的一种有效手段. 基于第一性原理计算, Wang 等[26] 构建了 GaS/BN(C_3N_4) 异质结, 发现体系的带隙得到了显著的降低, 而且光生电子和空穴分别在不同的材料层中积累, 大大降低其复合率, 提高了光催化效率. 实验方面, 合成出的 GaS/GaN 异质结具有 Type-II 型能带结构, 显示出优异的光电检测性能和超快的响应速度[27], 而 GaS/MoS_2 异质结在高性能场效应晶体管和逻辑门领域有着潜在的应用[28]. 目前, 二维金属氢氧化物 (LMHs) 在光电催化和超级电容器等方面表现出优异的性能而被人们所重视[29]. 实验上已经成功制备出稳定的 $Mg(OH)_2$ 单层材料, 同时合成的 MoS_2/$Mg(OH)_2$ 异质结体现出优异的光学性能[30]. 因此, $Mg(OH)_2$ 基异质结构受到越来越多的关注[31]. 如 VS_2/$Mg(OH)_2$ 是铁磁性的 Type-II 型异质结, 其居里温度高达 385 K, 而且在外加电场作用下, 能带可以有效地从 Type-II 型向 Type-I(III) 型转变[32]; 实验上合成的 WS_2/$Mg(OH)_2$ 异质结由于具有可调谐的电光特性而成为构建和优化光伏器件的一种理想材料[33], 这些性能对多功能自旋电子和光电子器件非常有用.

值得注意的是, $Mg(OH)_2$ 和 GaS 单层都具有相同的六角晶格结构, 且 GaS ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}\times1$) 和 $Mg(OH)_2$ (2×2×1) 超胞之间的晶格失配率较低, 同时 $Mg(OH)_2$ 和 GaS 单层具有交错的带边位置关系, 表明可以构建成 Type-II 型能带结构的 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结. 因此, 本文基于第一性原理研究了 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结的稳定性、几何结构、电子和光学性质. 结果表明, GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结呈现 Type-II 型能带结构, 有利于光生电子-空穴对有效的空间分离; 在双轴应力作用下, 带隙及其带边位置可以得到有效地调控, 并且实现间接-直接带隙半导体的转变; 光吸收谱表明, GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结比相应的单层材料具有更好的光吸收性能.

2 计算方法

本文所有计算都是基于密度泛函理论的 VASP 软件包完成[34], 利用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函来描述电子交换相关势[35]. 两种材料之间的范德瓦耳斯力是通过 Grimme 方案的 DFT-D2 校正[36]. 为了避免相邻镜像层之间的影响, 在垂直于异质结 z 方向设置了 20 Å的真空层. 平面波截断能选为 500 eV, 能量收敛标准设置为小于 10^{-5} eV, 而每个原子所受的 Hellmann-Feynman 力设置为小于 0.01 eV/Å. 单层和异质结的布里渊区采样根据 Monkhorst-Pack 方法选取 9×9×1 的 Γ 点居中的 k 点网格[37]. 为了得到合理的结果, 我们采用 HSE06 杂化泛函来计算所有的电子和光吸收性质, 其中混合交换参数为 0.25, 屏蔽参数为 0.2 $Å^{-1}$ [38].

3 结果与讨论

3.1 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层材料的性质

图 1(a), (b) 给出了优化后的 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 材料的几何结构, 相应的晶格参数和键长在表 1 列出. GaS 材料是一个蜂窝结构, 按 S-Ga-Ga-S 的顺序堆叠的四原子层结构, 其中 S—Ga 键长为 2.368 Å, Ga—Ga 键长为 2.476 Å. $Mg(OH)_2$ 是由中间层的 Mg 原子夹在羟基 (OH) 基团之间组成, 每个 Mg 原子与 6 个 O 原子成键, 键长为 2.094 Å; 每个 O 原子与 1 个 H 原子成键, 键长为 0.966 Å. 由图 1(c)—(f) 可知, GaS 是间接带隙半导体 (3.212 eV), 导带最小值 (CBM) 位于 M 点而价带最大值 (VBM) 位于 Γ 到 M 点之间, 这与之前的理论计算的带隙

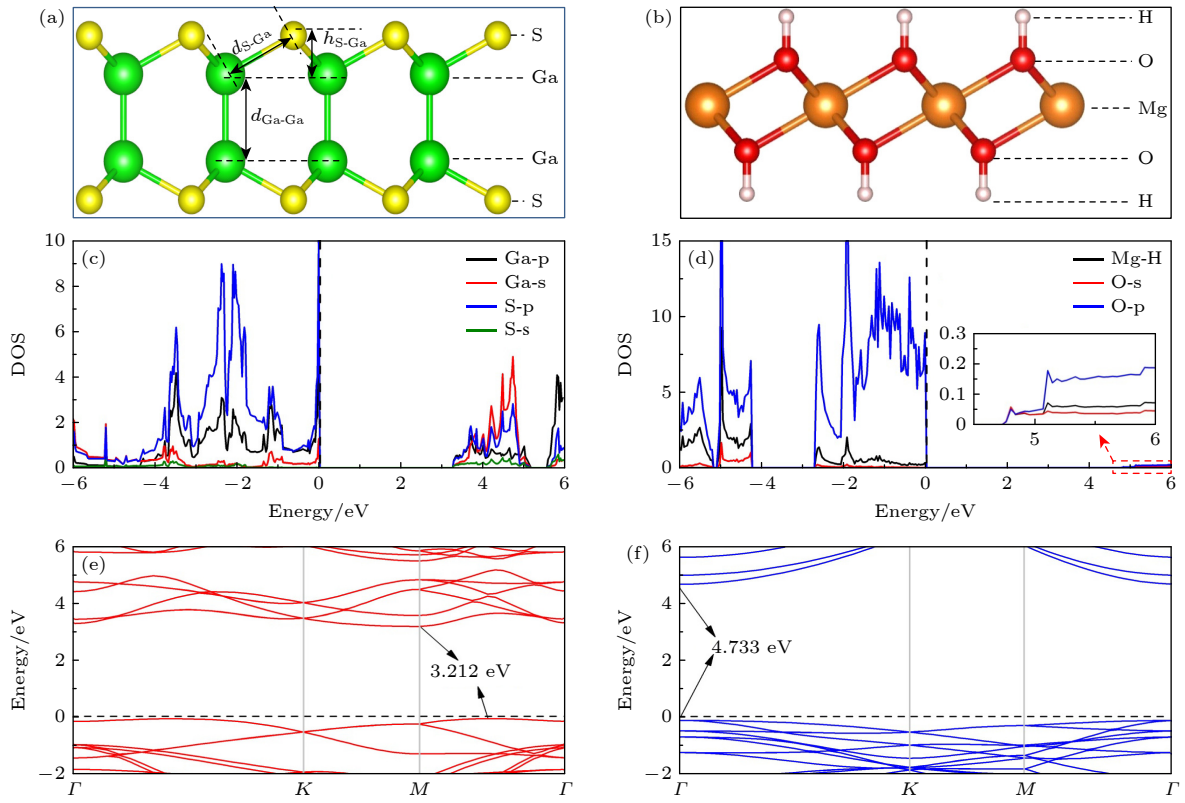


图 1 (a) GaS 和 (b) $Mg(OH)_2$ 几何结构; (c), (e) 和 (d), (f) 是 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层的 PDOS 和能带结构

Fig. 1. Geometric structures of (a) GaS and (b) $Mg(OH)_2$ monolayers; (c), (e) and (d), (f) are the PDOS and band structures of GaS and $Mg(OH)_2$ monolayers, respectively.

表 1 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层及其异质结的晶格参数 a、键长 d、带隙和相对于真空能级的带边位置

Table 1. Lattice parameters a, bond lengths d, band gaps and the band edge positions with respect to vacuum for GaS and $Mg(OH)_2$ monolayers, and heterostructure, respectively.

Structure	a/Å	$d_{Ga\text{–}S}$/Å	$d_{Ga\text{–}Ga}$/Å	$d_{Mg\text{–}O}$/Å	$d_{O\text{–}H}$/Å	E_g/eV	E_{CBM}/eV	E_{VBM}/eV
GaS	3.639	2.368	2.476	—	—	3.212	–3.603	–6.815
$Mg(OH)_2$	3.149	—	—	2.094	0.966	4.733	–0.825	–5.558
GaS/$Mg(OH)_2$	6.225	2.352	2.441	2.082	0.964	2.021	–3.497	–5.518

(3.190 eV) 一致[39], 并与实验测得的数据 3.400 eV 接近[40]. 投影态密度 (PDOS) 显示, 导带和价带主要来源于 Ga 和 S 原子的 p 轨道贡献, 表明它们之间存在较强的杂化. 相反, $Mg(OH)_2$ 是直接带隙半导体 (4.733 eV), CBM 和 VBM 都位于 Γ 点, 且价带主要来自 O-p 轨道, 而导带是由 Mg, H 和 O 原子杂化形成的, 这与前人的研究吻合较好[41–43]. 实验上通过电子能量损失光谱测得 $Mg(OH)_2$ 的带隙大约是 4.600—5.500 eV[30], 这与我们的理论计算值也比较接近.

3.2 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结的几何结构和电子性质

由表 1 可知, 优化后的 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层的晶格参数分别为 3.639 和 3.149 Å, 因而采用超胞 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}\times1$)GaS 和 (2×2×1)$Mg(OH)_2$ 来构建 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结构 (GaMg-HS). 如图 2 所示, 考虑了 3 种不同异质结的堆叠构型. 为了得到基态构型, 根据下式计算各个构型的结合能:

$$E_b = E_{GaS/Mg(OH)_2} - E_{GaS} - E_{Mg(OH)_2}, \quad (1)$$

其中 $E_{GaS/Mg(OH)_2}$, E_{GaS} 和 $E_{Mg(OH)_2}$ 分别表示 GaMg-HS 和 GaS 及 $Mg(OH)_2$ 超胞的能量. 3 种构型的结合能 (H1, H2, H3) 分别是–206.526, –201.846 和 –203.126 meV. 结合能为负值说明异质结在能量上是稳定的, 其中 H1 构型由于结合能最低, 为基态构型. 因此, 接下来主要基于 H1 构型来进行讨论. 经过结构优化后, 异质结中的 GaS 和 $Mg(OH)_2$

单层之间的间距为 2.323 Å, 且各自保持原有结构而无明显变形. 只是键长发生了微小的变化, 如表 1 所示, 说明这两种材料之间的相互作用较弱.

为了检验 GaMg-HS 的动力学稳定性, 对其声子谱进行计算, 结果如图 3(a) 所示. 在 Γ 点附近存在较小的虚频, 是由于计算数值误差引起的, 但它仍然是一个稳定的结构. 为了进一步评估 GaMg-HS 的热力学稳定性, 采用含有 128 个原子的超胞在 300 K 的温度下进行第一性原理分子动力学模拟, 模拟时间持续 5 ps, 时间步长为 1 fs. 计算结果如图 3(d), (e) 所示, 尽管开始时能量和温度随时间的波动有些剧烈, 但是随着时间的推移, 它们都趋向于一个稳定值. 图 3(b), (c) 给出了模拟结束后的结构图, 发现 GaMg-HS 的结构几乎保持完整, 没有被破坏, 表明异质结在热力学上是稳定的.

由图 4(a) 可知, GaMg-HS 是一个间接带隙半导体 (VBM 位于 Γ 点, CBM 位于 M 点), 其带隙为 2.021 eV, 比单独的 GaS (3.212 eV) 和 $Mg(OH)_2$ (4.733 eV) 单层的带隙要小得多, 表明构建异质结可以有效地调控带隙. 进一步观察可以发现价带

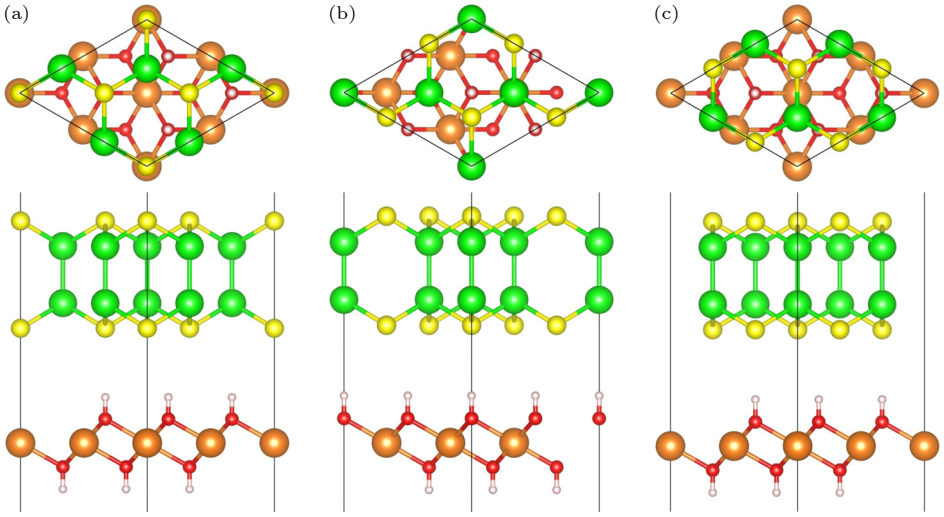


图 2 GaMg-HS 异质结构三种不同构型的俯视图和侧视图 (a) H1; (b) H2; (c) H3

Fig. 2. Top and side views for three different conformations of GaMg-HS: (a) H1; (b) H2; (c) H3.

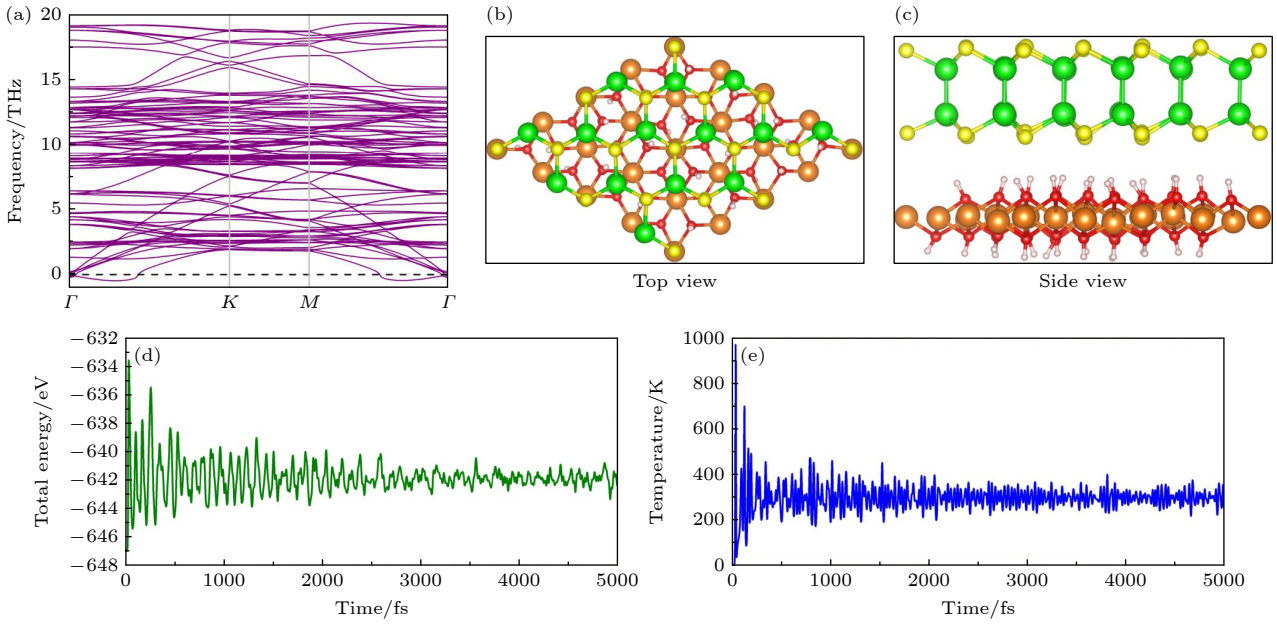


图 3 (a) GaMg-HS 的声子谱; (b), (c) 模拟结束后 GaMg-HS 的俯视图和侧视图; (d), (e) 总能和温度随模拟时间的变化关系

Fig. 3. (a) Phonon spectra for GaMg-HS; (b), (c) top and side views of the snapshot of GaMg-HS at the end of simulations; (d), (e) variations of total energy and temperature against the time for simulations.

和导带分别来源于 $Mg(OH)_2$ 和 GaS 材料的贡献, 表明 GaMg-HS 具有 Type-II 型能带结构, 促进光生电子-空穴对有效的空间分离, 这对提高材料的光电催化效率非常有益. 相应的态密度 (DOS) 如图 4(b) 所示, 异质结的价带是由 $Mg(OH)_2$ 单层贡献, 而导带则由 GaS 单层贡献, 这与投影能带分析一致. 由图 4(c) 投影密度 (PDOS) 分析可知, 价带主要来源于 O 原子的 p 态, 导带主要来源于 Ga 和 S 原子的 p 态.

图 5(a) 展示了 GaMg-HS 中光生载流子分离的示意图. 带边位置 (VBM 和 CBM) 的确定是通过计算二维材料沿 z 轴的平均静电势得到. 如表 1 所示, 计算得到的 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层带边位置与前人的研究结果一致[39,41]. $Mg(OH)_2$ 单层的 CBM 和 VBM 均高于相应的 GaS 单层, 形成典型的 Type-II 型能带结构. 在太阳光辐射下, 光生电子和空穴分别在 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层的导带和价带积累. 随后, 光生载流子可以通过 3 种不同的路

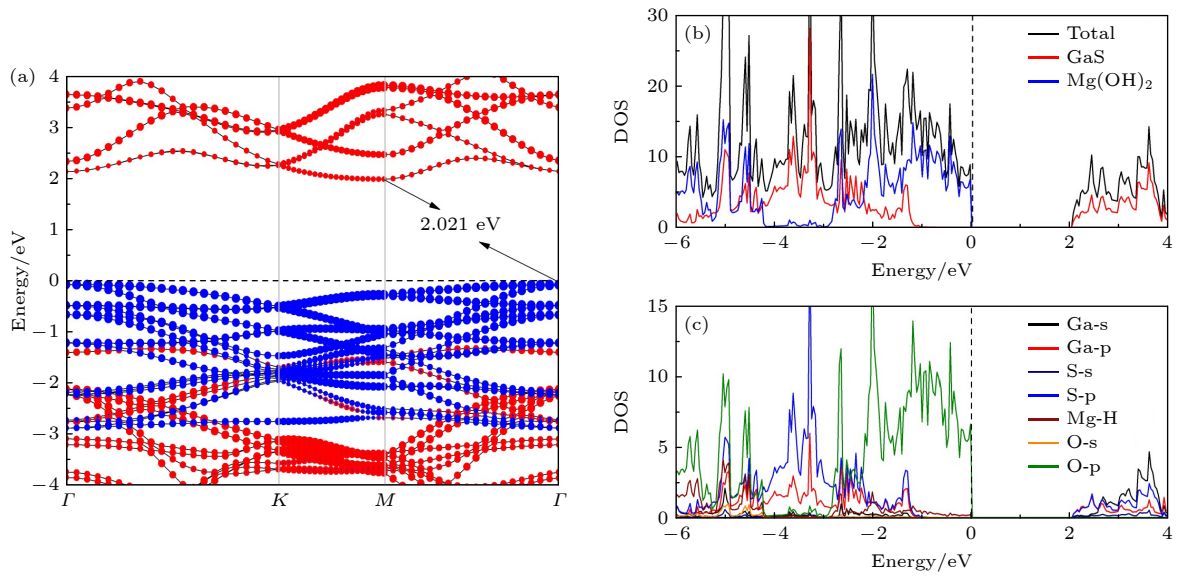


图 4 (a) GaMg-HS 的投影能带结构, 红色和蓝色能带由 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层贡献; (b), (c) GaMg-HS 的总态密度和投影态密度 (费米能级用虚线表示)

Fig. 4. (a) Projected band structure for GaMg-HS, the bands plotted in red and blue indicate the bands are dominated by GaS and $Mg(OH)_2$ monolayers, respectively; (b), (c) the total and projected density of states for GaMg-HS (Fermi level is indicated by a dashed line).

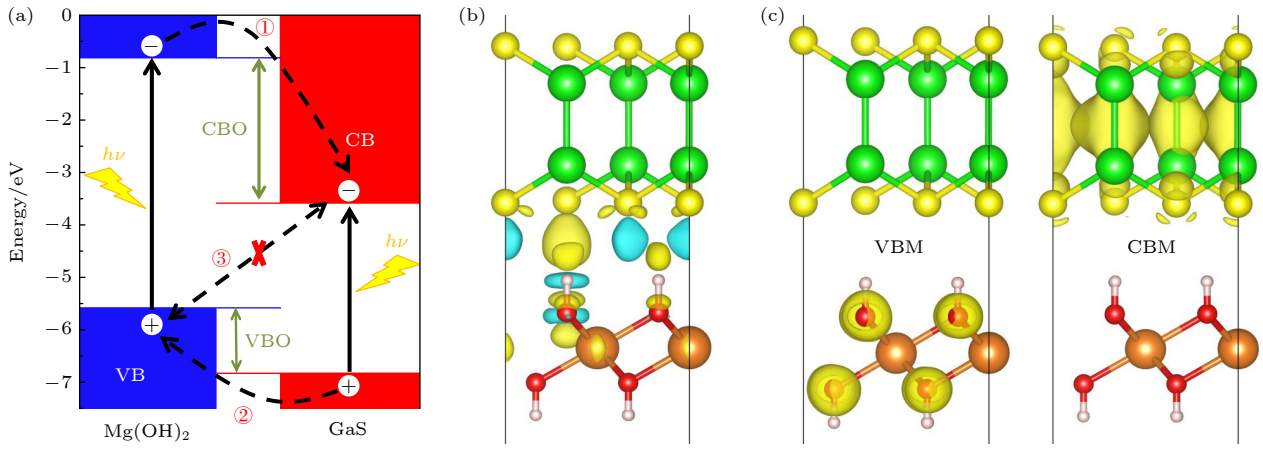


图 5 (a) GaMg-HS 界面电荷分离机制示意图; (b) GaMg-HS 的差分电荷密度图, 黄色和青色区域分别代表电子积累和消耗; (c) GaMg-HS 的导带最小处 (CBM) 和价带最大处 (VBM) 的电荷密度 (等值为 0.003 e/Å^3)

Fig. 5. (a) Schematic diagram of interfacial charge separation mechanism of GaMg-HS; (b) the charge-density difference for GaMg-HS, the yellow and cyan areas represent electron accumulation and depletion, respectively; (c) the charge density of GaMg-HS for the VBM and the CBM (the isovalue is 0.003 e/Å^3).

径在异质结中迁移[44]. 路径一, 由于导带错位 (CBO) 的存在, $Mg(OH)_2$ 单层中的光生电子可以快速转移到 GaS 单层的导带中. 路径二, 同理由于价带错位 (VBO) 的存在, GaS 单层中的光生空穴也可以很容易地转移到 $Mg(OH)_2$ 单层的价带中. 路径三, 由于层间耦合作用, GaS 导带上的光生电子可能与 $Mg(OH)_2$ 单层价带的光生空穴发生复合, 以光和热的形式释放掉. 为了确定载流子的迁移路径, 利用下式进一步研究了 GaMg-HS 的差分电荷密度:

$$\Delta\rho = \rho_{GaS/Mg(OH)_2} - \rho_{GaS} - \rho_{Mg(OH)_2}, \tag{2}$$

其中 $\rho_{GaS/Mg(OH)_2}$, ρ_{GaS} 和 $\rho_{Mg(OH)_2}$ 分别表示 GaMg-HS 和 GaS 及 $Mg(OH)_2$ 材料的电荷密度. 如图 5(b) 所示, 在界面区域 GaS 表面以青色区为主, 而 $Mg(OH)_2$ 表面则以黄色区为主, 说明在界面区发生了一定程度的电荷重新分配. 随后通过 Bader 电荷分析进行定量计算[45], 发现大约有 0.02 个电子从 GaS 转移到 $Mg(OH)_2$ 单层, 从而在界面处产生一个内置电场, 方向由 GaS 指向 $Mg(OH)_2$ 单层. 由于层间电荷转移形成的内置电场有利于光生电子和空穴分别沿路径一和路径二的迁移, 而不利于层间电子-空穴对沿路径三发生复合. 为了进一步了解 GaMg-HS 的电荷空间分离情况, 我们绘制了异质结的价带和导带的电荷密度分布图, 如图 5(c) 所示, 光生的电子和空穴分别位于 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层上, 这与前人研究的 $GaN/Mg(OH)_2$ 异质结的电荷转移和分离机制相似[43]. 虽然 $GaN/Mg(OH)_2$ 异质结属于 Type-II 型能带结构, 但是带隙 (3.253 eV) 较大, 需要施加较大的拉伸应力才能把带隙调控到 2 eV 左右, 从而实现对太阳光的有效利用. 而 GaS/C_3N_4 和 $MoSSe(WSSe)/Mg(OH)_2$异质结虽然有合适的带隙大小, 但是它们都属于 Type-I 型能带结构, 不利于光生电子和空穴的空间分离[46,47]. 综上所述, GaMg-HS 因具有合适的带隙和载流子有效的空间分离, 将在纳米光电材料中有着潜在的应用价值.

3.3 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结的应变效应

众所周知, 应变工程是调控二维材料电子结构的一种有效手段, 这已经被许多研究所证实. 因此有必要研究应变对 GaMg-HS 的带隙和带边位置的影响. 本文主要关注平面内的双轴应变, 即通过同时改变异质结的晶格参数来实现面内的双轴拉伸或压缩. 施加双轴应变的计算公式为

$$\varepsilon = [(a - a_0)/a_0] \times 100\%, \tag{3}$$

其中 a_0 和 a 分别表示自由状态和施加应变条件下的晶格参数. 图 6(a) 给出了在–3%—+5% 内双轴应变对 GaMg-HS 带隙的影响. 在压缩应变作用下, 带隙随应变的增大而单调减小. 当压缩应变为 3% 时, 带隙减小至 1.743 eV. 而在拉伸应变下, 带隙在应变为 1% 时先增大, 然后随着应变的增大而迅速减小. 当拉伸应变达到 5% 时, 带隙减小为 1.607 eV. 在双轴应变的作用下, 带隙的变化量值达到了 0.5 eV 左右, 这是由于应变引起了异质结的带边位置发生了相对移动, 如图 6(b) 所示. 显然在双轴应变–3%—5% 范围内, CBMs 和 VBMs 均单调向下移动. 具体地来说, 当双轴应变在 –3%—1% 内变化时, CBMs 的相对下移幅度小于 VBMs 的相对下移幅度; 然而当双轴应变在 2%—5% 内变化时, CBMs 的相对下移幅度大于 VBMs 的相对下移幅度. 这就是在施加平面内双轴应变时, GaMg-HS 带隙变化的原因. 图 6(b) 还给出了在 pH = 0 或 7 时水的氧化还原电位, 当压缩应变

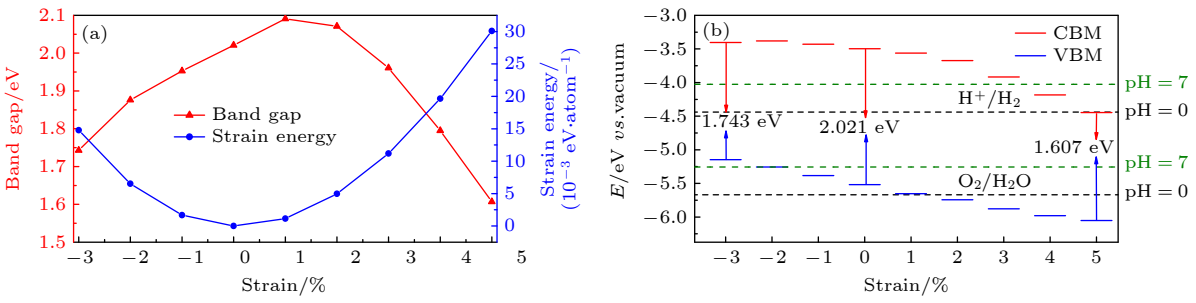


图 6 (a) GaMg-HS 的带隙和应变能与平面内双轴应变的关系; (b) 不同平面内双轴应变下 GaMg-HS 的带边位置与水的氧化还原电位的关系

Fig. 6. (a) Band gaps and strain energies as a function of in-plane biaxial strain for GaMg-HS; (b) band edge alignment of the GaMg-HS under different in-plane biaxial strains with respect to the water redox potentials, respectively.

大于 3% 时, 异质结的 VBM 已经高于水的氧化电位 (pH = 7), 而当拉伸应变大于 5% 时, 异质结的 CBM 已经移至水的还原电位以下 (pH = 0), 表明此时 GaMg-HS 已不适用于光催化水分解. 但是在 2%—3% 的中等拉伸应变范围内, GaMg-HS 的带边位置能够跨越水的氧化还原势 (pH = 0—7), 而且带隙在 2.0 eV 左右, 这表明 GaMg-HS 可以作为一种潜在的可见光水分解催化剂. 最后, 计算了应变能和双轴应变的曲线关系来检验本文考虑的双轴应变的大小是否都在弹性极限内. 应变能计算公式如下:

$$E = (E_{\rm s} - E_{\rm us})/n, \tag{4}$$

式中, n 表示 GaMg-HS 中的原子个数, $E_{\rm us}$ 和 $E_{\rm s}$ 分别表示自由状态和施加应变条件下的能量. 如图 6(a) 所示, 应变能与双轴应变是一个近似的二次函数抛物线, 说明本文所考虑的双轴应变在弹性极限内, 结构变形是完全可逆的.

图 7 给出了 GaMg-HS 在双轴拉伸应变下的能带结构图, 随着双轴拉伸应变的增大, VBM 在 Γ 点位置保持不变, 而 CBM 则从 M 点转移到 Γ 点 (当双轴拉伸应变大于等于 2%). 因此, 通过施加双轴拉伸应变, GaMg-HS 可以实现从间接到直接带隙半导体的转变. 同时, GaMg-HS 仍然保持 Type-II 型能带结构, 即价带和导带分别来源于 $Mg(OH)_2$ 和 GaS 单层贡献, 保证光生电子-空穴对的有效分离. 以上结果表明, 应变工程是调节 GaMg-HS 电子结构的有效策略.

为了进一步了解间接到直接带隙的转变, 我们详细地分析了能带结构. 由于间接到直接的带隙跃迁是由于 CBM 从 M 点移动到 Γ 点, 因此主要关注应变对 GaMg-HS 的导带 (Γ 点) 的影响. 为了便于描述, 在图 7 中将 Γ 点处的 4 条导带分别标记为 A, B, C 和 D. 显然, 随着双轴拉伸应变的增大,

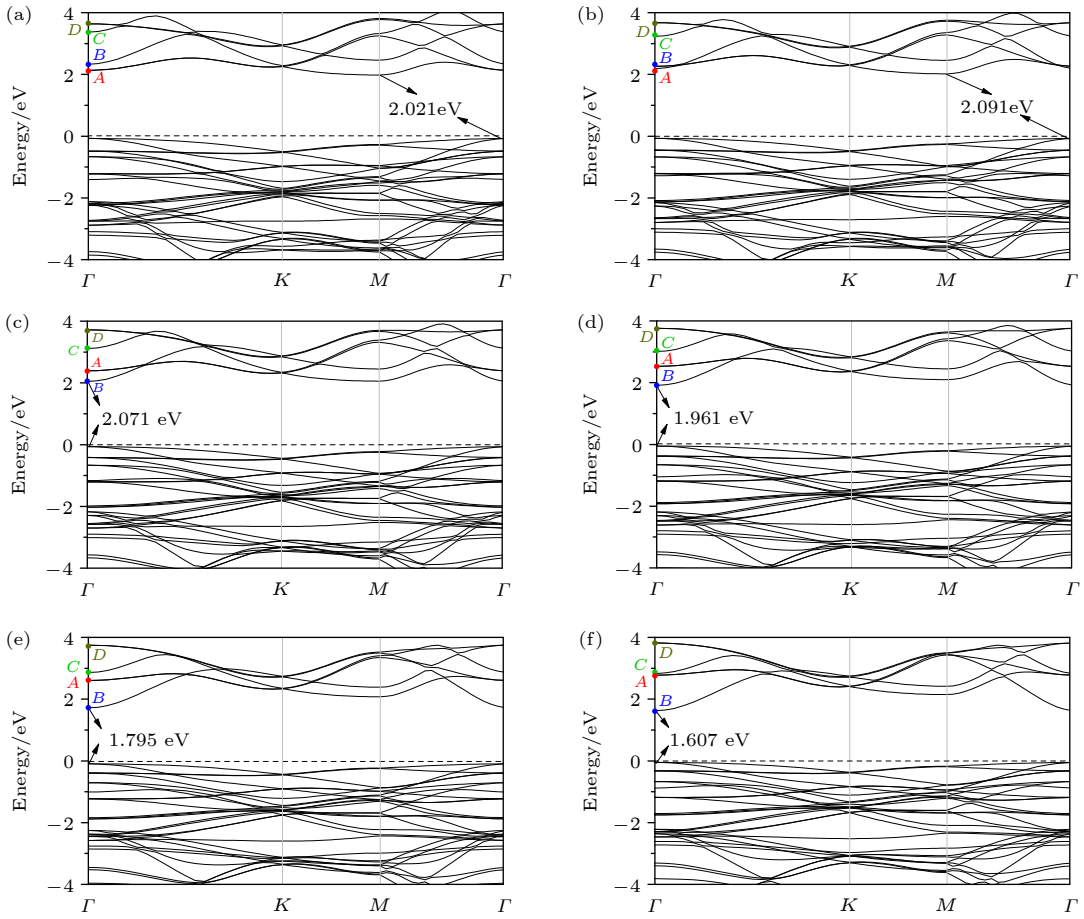
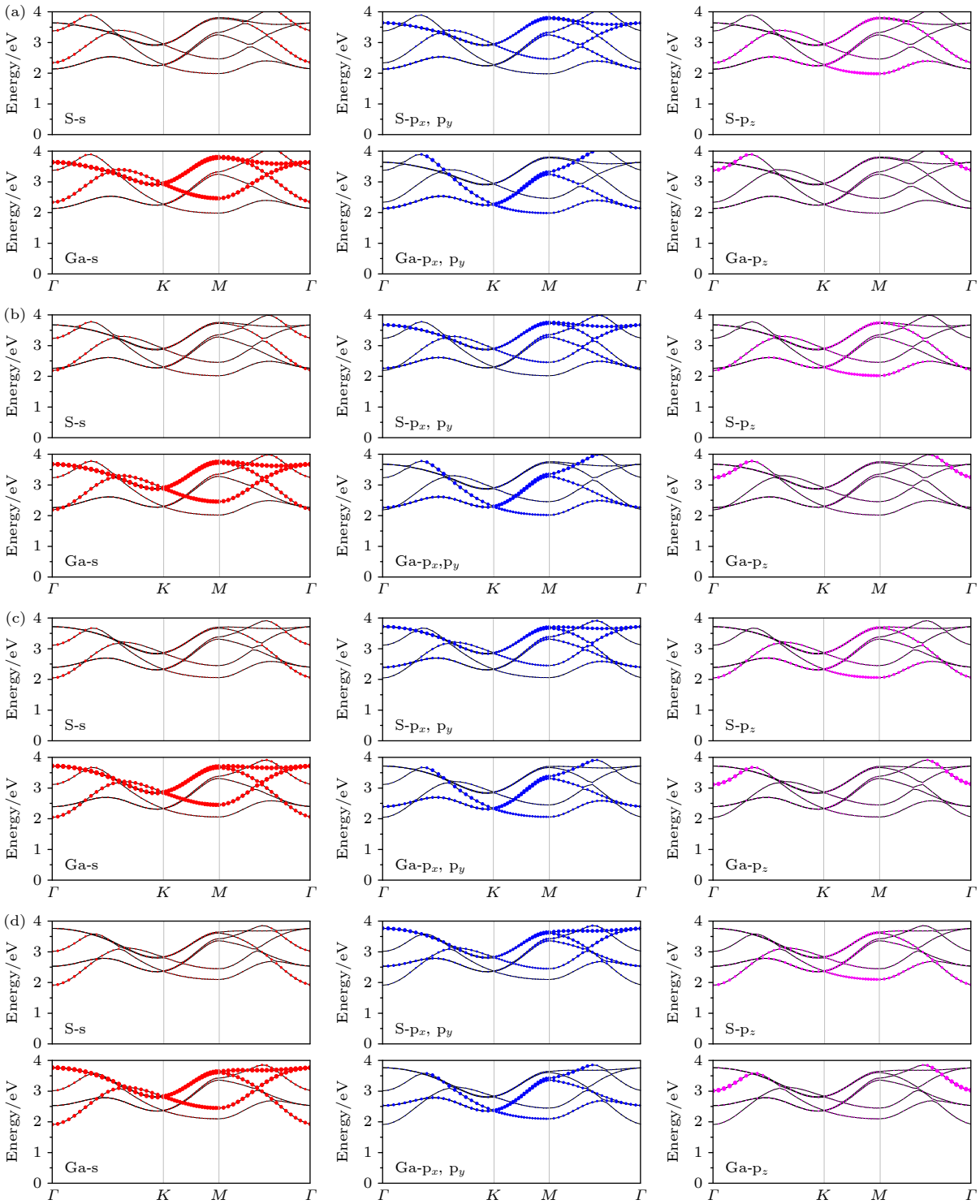


图 7 GaMg-HS 的能带结构随面内双轴拉伸应变的变化 (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%; (e) 4%; (f) 5%. Γ 点处的导带分别标记为 A(红色), B(蓝色), C(绿色) 和 D(橄榄色)

Fig. 7. Band structures of GaMg-HS as a function of in-layer biaxial tensile strain: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%; (e) 4%; (f) 5%. The conduction band lines at the Γ point are labeled as A (red), B (blue), C (green), and D (olive), respectively.

这 4 个点在 Γ 处发生了向上或向下移动. 根据投影带结构图 8 所示, A 点主要来源于 S 和 Ga 原子的 p_x 和 p_y 轨道; B 点主要来源于 Ga 的 s 轨道, S 原子的 s 和 p_z 轨道也有一定贡献. C 点主要来源于 Ga 原子的 p_z 态及少量的 S 和 Ga 原子的 s 态; D 点主要来源于 Ga 原子的 s 轨道, S 原子的 p_x 和 p_y 轨道也有一定贡献. 此外, 不同双轴拉伸应变下的 GaS 单层局部几何结构及键长参数如图 1(a) 和表 2 所示. 显然, B 和 C 两点主要由 Ga 和 S 原子的 s 轨道和 p_z 轨道之间的杂化, 拉伸应变会增加 Ga—Ga 和 S—Ga 键的长度, 导致它们之间的杂化减弱. 而 A 和 D 两点是由 S (p_x, p_y) 和 Ga (s, p_x, p_y) 轨道态杂化形成. p_x 和 p_y 轨道沿着面内延伸, 施加拉伸应变时, S 和 Ga 原子之间的垂直距离减小,



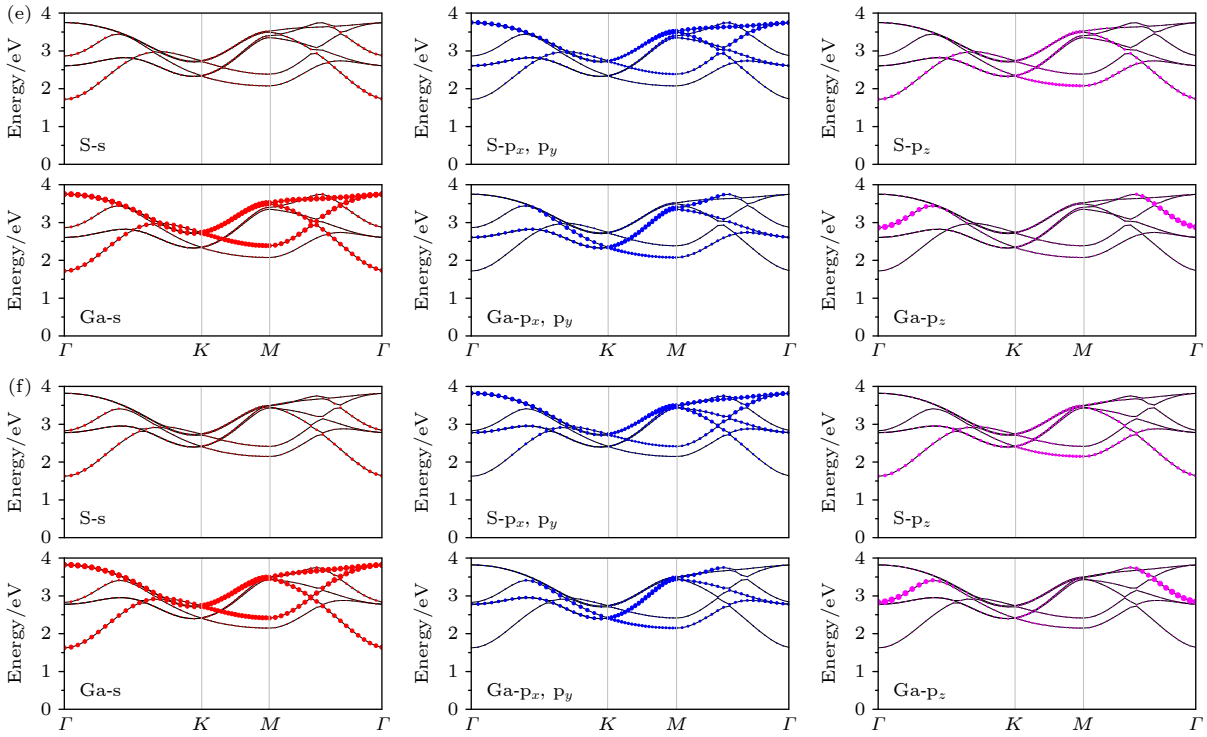


图 8 GaMg-HS 的导带投影随面内双轴拉伸应变的关系图 (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%; (e) 4%; (f) 5%. 每条带中的圆圈的大小表示来自不同原子轨道的贡献

Fig. 8. Projected conduction band structures of GaMg-HS as a function of in-layer biaxial tensile strain: (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%; (e) 4%; (f) 5%. The size of the circles in each band denotes the contributions from different atomic orbitals.

有利于 s 和 p_x, p_y 轨道之间的杂化增强. 因此, B 和 C 点向下移动, A 和 D 点向上移动. 当拉伸应变增大到 2% 时, B 点下移成为 GaMg-HS 的 CBM, 形成直接带隙半导体.

3.4 GaS/$Mg(OH)_2$ 异质结的光吸收性能

为研究 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层及 GaMg-HS 的光吸收性能, 计算了与频率相关的复介电函数. 利用下式关系推导出的光吸收系数[48]:

$$\alpha(\omega)=\sqrt{2}\frac{\omega}{c}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2}, \quad (5)$$

表 2 面内双轴拉伸应变 (0%—5%) 状态下的 GaMg-HS 相关键长

Table 2. Bond lengths of GaMg-HS under the different in-layer biaxial tensile strain: 0%–5%.

Strain	d_{S-Ga}/Å	d_{Ga-Ga}/Å	h_{S-Ga}/Å
0%	2.351	2.441	1.116
1%	2.361	2.443	1.099
2%	2.371	2.444	1.080
3%	2.382	2.446	1.062
4%	2.392	2.447	1.040
5%	2.403	2.450	1.025

其中 ε_1 和 ε_2 分别为复介电函数的实部和虚部. 如图 9 所示, 与 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层相比, GaMg-HS 的光吸收能力得到了增强. 当拉伸应变为 3% 时, GaMg-HS 的光吸收能力除了得到进一步增强外, 光吸收还向低能方向移动, 延伸到可见光区. 这表明 GaMg-HS 的光吸收性能比 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层材料更有效. 因此, GaMg-HS 由于具有合适

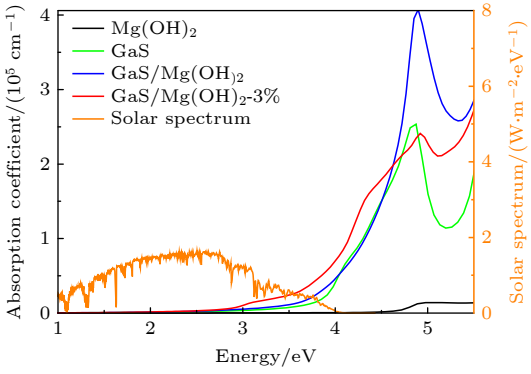


图 9 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层以及 GaMg-HS 的光吸收谱, 同时给出了拉伸应变为 3% 时的光吸收谱作为对比

Fig. 9. Optical absorption spectra for GaS and $Mg(OH)_2$ monolayers as well as the GaMg-HS, the optical absorbance spectrum at a tensile strain of 3% is also shown for comparison.

的带隙, 载流子的有效空间分离, 广泛的适用性 (pH = 0—7) 和增强的光吸收性能而在光催化水分解领域有着应用潜能.

4 结 论

本文基于第一性原理, 研究了二维 GaMg-HS 的电子性质及双轴应变对其影响. 结果表明, 构建合适的 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 超胞可以实现较小的晶格失配率. 计算得到的结合能为负值, 且分子动力学模拟证实 GaMg-HS 在室温 300 K 的条件下是稳定的, 说明 GaMg-HS 比较容易构建成功. 电子性质计算表明, GaMg-HS 是 Type-II 型间接带隙半导体, 有利于光生载流子的空间分离. 层间电荷转移诱导的内建电场促进光生载流子的分离, 同时有助于抑制层间载流子的复合. 通过施加双轴应变, GaMg-HS 的带隙和带边位置得到了有效的调节. 值得注意的是在拉伸应变下异质结可以从间接转变为直接带隙半导体, 同时能够满足 pH = 0—7 时的光催化水分解的带边位置要求. 此外, GaMg-HS, 尤其是在 3% 的拉伸应变下具有比 GaS 和 $Mg(OH)_2$ 单层更优异的光吸收性能. 这些结果表明 GaMg-HS 在光电器件和光催化领域有着应用潜能.

参考文献

[1] Guo Y T, Yi S S 2023 *Materials* **16** 5798
[2] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
[3] Xia J, Huang X, Liu L Z, Wang M, Wang L, Huang B, Zhu D D, Li J J, Gu C Z, Meng X M 2014 *Nanoscale* **6** 8949
[4] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 257
[5] Lukatskaya M R, Mashtalir O, Ren C E, Dall'Agnese Y, Rozier P, Taberna P L, Naguib M, Simon P, Barsoum M W, Gogotsi Y 2013 *Science* **341** 1502
[6] Wang Y S, Yu X Q, Xu S Y, Bai J M, Xiao R J, Hu Y S, Li H, Yang X Q, Chen L Q, Huang X J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2365
[7] Fu C F, Sun J Y, Luo Q Q, Li X X, Hu W, Yang J L 2018 *Nano Lett.* **18** 6312
[8] Zhao P, Ma Y D, Lü X S, Li M M, Huang B B, Dai Y 2018 *Nano Energy* **51** 533
[9] Guo H Y, Zhao Y, Lu N, Kan E J, Zeng X C, Wu X J, Yang J L 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 11336
[10] Wang H, Zhang J J, Hang X D, Zhang X D, Xie J F, Pan B C, Xie Y 2015 *Angew. Chem.* **127** 1211
[11] Tao S D, Xu B, Shi J, Zhong S Y, Lei X L, Liu G, Wu M S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 9059
[12] Zhong H X, Xiong W Q, Lü P F, Yu J, Yuan S J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085124
[13] Niu X H, Li Y H, Shu H B, Yao X J, Wan J L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 3648
[14] Li H, Tsai C, Koh A L, Cai L, Contryman A W, Fragapane A H, Zhao J H, Han H S, Manoharan H C, Abild-Pedersen F, Nørskov J K, Zheng X L 2016 *Nat. Mater.* **15** 48
[15] Qian G L, Xie Q, Liang Q, Luo X Y, Wang Y X 2023 *Phys. Rev. B* **107** 155306
[16] Zhang M Z, Tang C M, Cheng W, Fu L 2021 *J. Alloy. Compd.* **855** 157432
[17] Wang X L, Quhe R, Cui W, Zhi Y S, Huang Y Q, An Y H, Dai X Q, Tang Y A, Chen W G, Wu Z P, Tang W H 2018 *Carbon* **129** 738
[18] Sen R, Jatkar K, Johari P 2020 *Phys. Rev. B* **101** 235425
[19] Huang W J, Gan L, Li H Q, Ma Y, Zhai T Y 2016 *Cryst. Eng. Comm* **18** 3968
[20] Hu P A, Wang L F, Yoon M, Zhang J, Feng W, Wang X N, Wen Z Z, Idrobo J C, Miyamoto Y, Geohegan D B, Xiao K 2013 *Nano Lett.* **13** 1649
[21] Jie W J, Chen X, Li D, Xie L, Hui Y Y, Lau S P, Cui X D, Hao J H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 1185
[22] Wang Z X, Xu K, Li Y C, Zhan X Y, Safdar M, Wang Q, Wang F M, He J 2014 *ACS Nano* **8** 4859
[23] Mudd G W, Svatek S A, Ren T, Patane A, Makarovsky O, Eaves L, HBeton P, Kovalyuk Z D, Lashkarev G V, Kudrynskyi Z R, Dmitriev A I 2013 *Adv. Mater.* **25** 5714
[24] Late D J, Liu B, Luo J, Yan A, Matte H S S R, Grayson M, Rao C N R, Dravid V P 2012 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3549
[25] Kouser S, Thannikoth A, Gupta U, Waghmare U V, Rao C N R 2015 *Small* **11** 4723
[26] Wang B, Kuang A L, Luo X K, Wang G Z, Yuan H K, Chen H 2018 *Appl. Surf. Sci.* **439** 374
[27] Lin Z L, Lin T T, Lin T J, Tang X, Chen G J, Xiao J Y, Wang H Y, Wang W L, Li G Q 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 131101
[28] Shin G H, Lee G B, An E S, Park C, Jin H J, Lee K J, Oh D S, Kim J S, Choi Y K, Choi S Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 5106
[29] Yin H J, Tang Z Y 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 4873
[30] Suslu A, Wu K, Sahin H, Chen B, Yang S, Cai H, Aoki T, Horzum S, Kang J, Peeters F M, Tongay S 2016 *Sci. Rep.* **6** 20525
[31] Wang J B, Zhang N, Wang Y H, Zhao H S, Chen H M, Zeng H T, Zhao L J, Yang Q, Feng B Y 2024 *Int. J. Hydrogen Energ.* **53** 247
[32] Xiong W Q, Xia C X, Du J, Wang T X, Zhao X, Peng Y T, Wei Z M, Li J B 2017 *Phys. Rev. B* **95** 245408
[33] Wang F, Cui A Y, Sun H M, Zhou B, Xu L P, Jiang K, Shang L Y, Hu Z G, Chu J H 2019 *J. Alloy. Compd.* **785** 156
[34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mat. Sci.* 6 15
[35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
[36] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
[37] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
[38] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
[39] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232
[40] Jung C S, Shojaei F, Park K, Oh J Y, Im H S, Jang D M, Park J, Kang H S 2015 *ACS Nano* **9** 9585
[41] Wang B J, Li X H, Cai X L, Yu W Y, Zhang L W, Zhao R Q, Ke S H 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 7075
[42] Luo Y, Wang S K, Ren K, Chou J P, Yu J, Sun Z M, Sun M L 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 1791

[43] Ren K, Yu J, Tang W C 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 065701
[44] Kumar R, Das D, Singh A K 2018 *J. Catal.* **359** 143
[45] Tang W, Sanville E, Henkelman G 2009 *J. Phys. : Condens. Matter.* **21** 084204
[46] Bai K F, Cui Z, Li E L, Ding Y C, Zheng J S, Liu C, Zheng Y P 2020 *Vacuum* **180** 109562
[47] Lou J B, Ren K, Huang Z M, Huo W Y, Zhu Z Y, Yu J 2021 *RSC Adv.* **11** 29576
[48] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112

First-principles study on electronic structure of $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure*

Liu Jun-Ling Bai Yu-Jie† Xu Ning Zhang Qin-Fang‡

(*Department of Physics, Yancheng Institute of Technology, Yancheng* 224051, *China*)

(Received 18 December 2023; revised manuscript received 26 April 2024)

Abstract

Constructing Type-II heterostructure is an effective scheme to tailor the electronic structure and improve the application performance. Motivated by recently successful syntheses of $Mg(OH)_2$ and GaS monolayers, we investigate the stability, electronic, and optical properties of $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure by using the density functional theory method. The calculated results show that $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure is easily constructed due to its small lattice mismatch, negative binding energy, and thermodynamic stability. Compared with monolayer materials, the $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure has a band gap that effectively decreases to 2.021 eV and has Type-II band structure, facilitating the spatial separation of photo-generated carriers where electrons are localized in the GaS and holes reside in the $Mg(OH)_2$ monolayers. The built-in electric field induced by the interlayer charge transfer points from GaS to $Mg(OH)_2$ monolayer, which can further improve the separation and suppress the recombination of electron-hole pairs. Under the biaxial strain, the valance band maximum and conduction band minimum of $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure shift in the downward direction to different extents, resulting in obvious change of band gap, with the change reaching about 0.5 eV. Furthermore, the band structure of $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure can be transformed from indirect band gap semiconductor into direct band gap semiconductor under the tensile strain, while $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure maintains Type-II band structure. Additionally, the band edge positions of $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure can also be effectively adjusted to cross the redox potentials of water decomposition at pH = 0–7. The light absorption spectra show that $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure has stronger light absorption capability than the constituent monolayers. Especially, the light absorption has an obvious redshift phenomenon at a tensile strain of 3%. These findings indicate that the $GaS/Mg(OH)_2$ heterostructure has a wide range of applications in the field of optoelectronics due to the tunable electronic properties, and also provides some valuable insights for future research.

Keywords: heterostructure, electronic structure, strain, first-principle methods

PACS: 71.15.Mb, 73.20.At, 79.60.Jv **DOI:** 10.7498/aps.73.20231979

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274361, 11704324) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20211361).

† Corresponding author. E-mail: byjycit2013@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: qfangzhang@gmail.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

GaS/$Mg(OH)_2$异质结电子结构的第一性原理研究

刘俊岭　柏于杰　徐宁　张勤芳

First-principles study on electronic structure of GaS/$Mg(OH)_2$ heterostructure

Liu Jun-Ling　Bai Yu-Jie　Xu Ning　Zhang Qin-Fang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 137103 (2024)　DOI: 10.7498/aps.73.20231979
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20231979
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn
