



Semnan University



Research Article

Two-dimensional XMoSiP₂/BP (X= S, Se) Heterostructures as Efficient Photocatalysts for Overall Water Splitting

Somayeh Gholami Rudi ^a, Nayereh Ghobadi ^b, Samaneh Soleimani Amiri ^{c,*}

^a Assistant Professor, Department of Electrical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

^b Associate Professor, Faculty of Electrical Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

^c Assistant Professor, Faculty of Electrical and Computer Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, 484, Iran

PAPER INFO

Paper history:

Received: 22 October 2023

Revised: 30 January 2024

Accepted: 12 February 2024

Keywords:

Two-dimensional materials,
Heterostructures,
Overall water splitting,
Photocatalyst,
Density functional theory.

ABSTRACT

In this article, we investigate the structural, electronic and photocatalytic properties of XMoSiP₂/BP (X= S, Se) heterojunctions using density functional theory. The stability of these structures is verified by phonon scattering and formation energy. The potential distribution calculated for different stackings of XMoSiP₂/BP heterojunctions indicate the existence of a built-in electric field in these structures. The band diagram shows that these structures have a direct band gap in the range of 0.66 to 1.27 eV. By determining the contribution of BP and XMoSiP₂ in the energy band diagram of XMoSiP₂/BP, it is shown that the investigated structures have type II band alignment, which renders them as suitable photocatalysts for water splitting. High carrier mobility (up to 9806 cm² V⁻¹ s⁻¹ for electrons and up to 53500 cm² V⁻¹ s⁻¹ for holes), anisotropic mobilities in x and y directions, as well as significant difference in mobility of electrons and holes increase the efficiency of these structures as photocatalysts. Optical calculations show that the optical absorption coefficients of XMoSiP₂/BP heterostructures are greater than their constituent monolayers in most regions of the solar spectrum, and the high values of absorption coefficients in the visible and ultraviolet regions indicate the high capability of these heterostructures in utilizing the sunlight. Examining the position of the edges of the valence and conduction bands with respect to the redox levels of water shows that two of the proposed heterostructures can be used as good photocatalysts for overall water splitting and simultaneous production of oxygen and hydrogen.

DOI: <https://doi.org/10.22075/jme.2024.32114.2549>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

* Corresponding author.

E-mail address: s.soleimani@nit.ac.ir

How to cite this article:

Gholami Rudi, S., Ghobadi, N., & Soleimani-Amiri, S. (2024). Two-dimensional XMoSiP₂/BP (X= S, Se) Heterostructures as Efficient Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Journal of Modeling in Engineering*, 22(78), 123-140. doi: 10.22075/jme.2024.32114.2549

معرفی ساختارهای نامتجانس دوبعدی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) به عنوان کاتالیست نوری مناسب برای جداسازی کامل آب

سمیه غلامی رودی^۱، نیره قبادی^۲، سمانه سلیمانی امیری^{۳*}

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۷/۳۰	در این مقاله با استفاده از نظریه تابع چگالی خواص ساختاری، الکترونیکی و نورکاتالیستی پیوندهای $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) را بررسی می‌کنیم. پایداری این ساختارها توسط پراکندگی فونون و انرژی تشکیل اثبات می‌شود. توزیع پتانسیل و اختلاف چگالی بار محاسبه شده برای ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ حاکی از وجود یک میدان خودساخته در این پیوندهاست. دیاگرام نوار انرژی نشان می‌دهد این پیوندها دارای شکاف انرژی مستقیم در محدوده ۰/۶۶ تا ۱/۲۷ الکترون‌ولت هستند. با مشخص کردن سهم BP و XMoSiP_2 در دیاگرام نوار انرژی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ نشان داده می‌شود که ساختارهای بررسی شده دارای هم‌ترازی نواری نوع II هستند که آن‌ها را برای به کارگیری به عنوان کاتالیست نوری در جداسازی آب مناسب می‌سازد. قابلیت تحرک بالا (حداکثر $9806 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ برای الکترون‌ها و حداکثر $53500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ برای حفره‌ها) اختلاف زیاد قابلیت تحرک در جهات X و Y و همچنین تفاوت قابل توجه در قابلیت تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها، کارایی این ساختارها را به عنوان کاتالیست نوری افزایش می‌دهد. محاسبات نوری نشان می‌دهد ضرایب جذب نوری ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ در اغلب مناطق طیف خورشید از تک‌لایه‌های تشکیل‌دهنده خود بزرگ‌تر بوده و مقادیر بالای ضرایب جذب در نواحی مرئی و ماوراء بنفش بیانگر قابلیت بسیار خوب ساختارهای نامتجانس پیشنهادی در استفاده از نور خورشید است. بررسی موقعیت لبه‌های نوار ظرفیت و هدایت نسبت به سطوح اکسایش و کاهش آب نشان می‌دهد که دو ساختار از چهار ساختار نامتجانس پیشنهادی می‌توانند به عنوان کاتالیست‌های نوری خوبی برای جداسازی کامل آب و تولید هم‌زمان اکسیژن و هیدروژن مورد استفاده قرار گیرند.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۱۰	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳	
واژگان کلیدی: واژگان کلیدی: مواد دو بعدی، ساختارهای نامتجانس، جداسازی کامل آب، کاتالیست نوری، نظریه تابع چگالی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/jme.2024.32114.2549>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

۱-مقدمه
روی انواع مواد نیمه‌هادی برای تولید انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر در حال حاضر مورد توجه قرار گرفته است [۳ و ۴]. نیمه‌هادی‌ها به دلیل داشتن قابلیت استفاده از منابع انرژی خورشیدی به عنوان کاتالیست نوری مورد توجه

رشد روزافزون جمعیت، کمبود سوخت‌های فسیلی و همچنین آلودگی ناشی از آن‌ها بحران انرژی در جهان را تشدید کرده است [۱ و ۲]. در همین راستا تحقیقات بر

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: s.soleimani@nit.ac.ir

۱. استادیار، گروه مهندسی برق، واحد قائم‌شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم‌شهر، ایران

۲. دانشیار، دانشکده مهندسی برق، دانشگاه زنجان

۳. استادیار، دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

استناد به این مقاله:

غلامی، س.، قبادی، ن.، و سلیمانی، س. (۱۴۰۳). معرفی ساختارهای نامتجانس دوبعدی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) به عنوان کاتالیست نوری مناسب برای جداسازی کامل آب. مدل سازی در مهندسی، ۲۲(۷۸)، ۱۴۰-۱۲۳. doi: 10.22075/jme.2024.32114.2549

را می‌توان بر اساس موقعیت نسبی لبه‌های نوار دو تک‌لایه تشکیل‌دهنده به سه دسته طبقه‌بندی کرد [۲۸]. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، این پیوندها می‌توانند دارای هم‌ترازی نواری^۲ از نوع I (متقارن^۸)، نوع II (پلکانی^۹) و نوع III (شکسته^{۱۰}) باشند. در پیوند نوع I، کمینه باند هدایت^{۱۱} (CBM) یک لایه پایین‌تر از لایه دیگر است، در حالی که بیشینه باند ظرفیت^{۱۲} آن (VBM) بالاتر از لایه دیگر است. اگر CBM و VBM یک لایه بالاتر یا پایین‌تر از مقادیر متناظر لایه دیگر باشند به طوری که یک لایه مسئول ساخت CBM و لایه دیگر مسئول ساخت VBM باشد، این پیوند نامتجانس نوع II نامیده می‌شود. در ساختار نامتجانس نوع III، CBM و VBM یک لایه پایین‌تر از VBM لایه دیگر است. از آنجا که در ساختار نامتجانس نوع I، CBM و VBM در یک لایه قرار دارند، نرخ بازترکیب حامل‌های نوری بالا بوده و بنابراین ساختارهای نوع I برای فعالیت‌های نورکاتالیستی مناسب نیستند. در ساختار نامتجانس نوع III، حامل‌های تولید شده با نور به دلیل موقعیت لبه‌های نوار دو لایه نسبت به هم نمی‌توانند در سطح مشترک منتقل شوند و بنابراین در فعالیت‌های نورکاتالیستی کاربرد ندارند. از سوی دیگر، در ساختار نامتجانس نوع II، وجود CBM و VBM در لایه‌های مختلف باعث می‌شود که در این ساختارها الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط نور به طور ذاتی از هم جدا باشند و در نتیجه نرخ بازترکیب بسیار پایین‌تری داشته باشند. علاوه بر نرخ پایین بازترکیب، استفاده از ساختارهای نامتجانس نوع II به عنوان کاتالیست نوری در جداسازی آب این مزیت را دارد که واکنش‌های اکسایش و کاهش آب در دو لایه متفاوت صورت گرفته و در نتیجه بازدهی بالاتری داشته باشد. تحقیقات زیادی بر روی پیوندهای نامتجانس مواد دوبعدی از جمله $hBN/PtSe_2$ [۲۹]، MoS_2/BSe [۳۰]، WS_2/BSe [۳۰]، و $InSe/SiH$ [۳۱]، انجام شد و نشان داده شد که این ساختارها به عنوان کاتالیست نوری در فرآیند جداسازی کامل آب به خوبی عمل می‌کنند

گسترده‌ای قرار گرفته‌اند [۵-۹]. در جداسازی نوری آب^۲ نور خورشید در نیمه‌هادی زوج الکترون-حفره تولید می‌کند و پس از جدایش و انتقال باربرها به سطح، واکنش اکسایش و کاهش آب صورت می‌پذیرد [۱۰]. کل فرآیند جداسازی آب هیچ آلاینده‌ای تولید نمی‌کند، بنابراین این روش برای تولید هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک بسیار کاربردی است. یک کاتالیست نوری خوب باید دارای این خصوصیات باشد: (۱) جذب بالا در طیف نور خورشید، (۲) قابلیت تحرک بالای باربرها (۳) جدایش موثر باربرها و نرخ پایین بازترکیب (۴) موقعیت مناسب لبه‌های نوار انرژی. متأسفانه، برای کاتالیست‌های نوری متداول داشتن هم‌زمان شرایط مذکور دشوار است. بنابراین، جستجو برای کاتالیست‌های نوری کارآمد و پایدار به یک موضوع تحقیقاتی داغ تبدیل شده است.

از زمان ساخت موفق گرافن، تحقیق در مورد مواد دوبعدی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱-۱۴]. مواد دوبعدی به دلیل داشتن قابلیت تحرک بالاتر و مکان‌های فعال بیشتر برای واکنش سطحی برای استفاده به عنوان کاتالیست نوری نسبت به مواد سه بعدی مناسب‌ترند [۱۵]. با این حال، در کاتالیست‌های نوری ساخته شده با مواد تک‌لایه دوبعدی، هر دو واکنش تولید هیدروژن^۳ (HER) و اکسیژن^۴ (OER) در سطح یکسانی از ماده رخ می‌دهند، که منجر به نرخ زیاد بازترکیب باربرهای نوری شرکت‌کننده در این واکنش‌ها می‌شود [۱۶]. محققان برای حل این مشکل، ساخت پیوندهای نامتجانس^۵ واندروالس^۶ (vdW) از تک‌لایه‌های دوبعدی را پیشنهاد دادند [۱۷]. ساختارهای نامتجانسی که از روی هم قرار دادن مواد نیمه‌رسانای دوبعدی از طریق نیروهای ضعیف واندروالس (vdW) تشکیل شده‌اند، به طور گسترده به صورت تئوری و تجربی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۸-۲۷]. عموماً در این ساختارهای نامتجانس عمودی علاوه بر حفظ شکل ساختار نوار انرژی تک‌لایه‌های سازنده، خواص الکترونیکی و نوری بهبود می‌یابد. به طور کلی، ساختارهای نامتجانس دوبعدی

⁸ Symmetric

⁹ Staggered

¹⁰ Broken

¹¹ Conduction Band Minimum (CBM)

¹² Valence Band Maximum (VBM)

² Photocatalytic water splitting

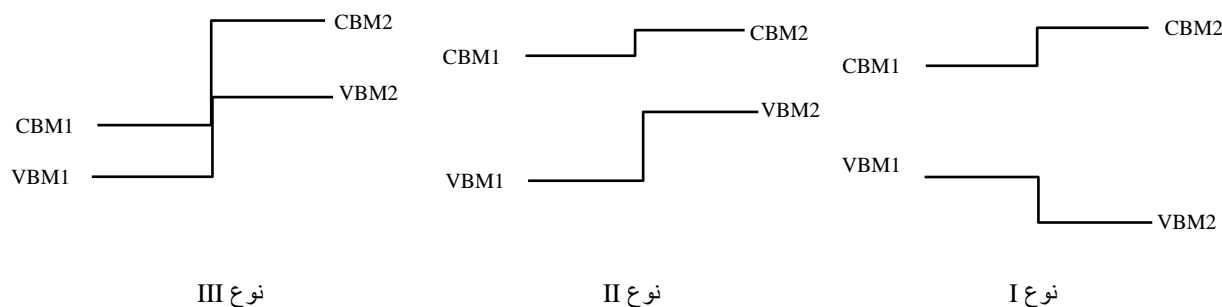
³ Hydrogen Evolution Reaction (HER)

⁴ Oxygen Evolution Reaction (OER)

⁵ Heterojunction

⁶ Van der Waals

⁷ Band alignment



شکل ۱- نمایش گرافیکی موقعیت لبه نوارهای هدایت و ظرفیت در انواع پیوندهای نامتجانس

هستند [۳۹ و ۴۰]. با توجه به خواص تک‌لایه BP و نیز تک‌لایه‌های جانوس XMoSiP_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) پیش‌بینی می‌شود که پیوند نامتجانس این تک‌لایه‌ها در صورت پایداری بتواند خواص منحصر به فردی داشته باشد. در این کار، ساختارهای نامتجانس عمودی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ با آرایش‌های مختلف پیشنهاد و با استفاده از محاسبات اصول اولیه پایداری این ساختارها تایید می‌شود. نتایج محاسبات الکترونیکی، انتقالی و نوری ساختارهای پیشنهادی گویای آن است که برخی آرایش‌های $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ قابلیت استفاده شدن به عنوان کاتالیست نوری در فرآیند جداسازی کامل آب را دارند.

۲- روش مدل‌سازی و شبیه‌سازی

در این مقاله برای محاسبه مشخصات الکتریکی ساختارهای نامتجانس عمودی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ، از روش محاسبات نظریه تابع چگالی^{۱۵} در نرم‌افزار Atomistic ToolKit (ATK) استفاده شده است [۴۱]. تقریب شیب تعمیم یافته^{۱۶} پر دو-بورگ-ارنزهوف^{۱۷} به عنوان انرژی تبدیلی-همبستگی به کار رفته است [۴۲]. برای توصیف ناحیه اول بریلوئن تعداد نقاط k برابر $15 \times 15 \times 1$ در محاسبات هندسی و الکترونیکی و $25 \times 25 \times 1$ در محاسبات نوری بر پایه روش مونخورست-پک در نظر گرفته شده است. برای به دست آوردن مقدار دقیق شکاف انرژی، محل لبه‌های نوار هدایت و ظرفیت و نیز طیف جذب نوری توابع ترکیبی^{۱۸} HSE06 به کار گرفته شده‌اند [۴۳]. برای توصیف اندرکنش و اندروالس بین تک‌لایه‌های پیوندهای نامتجانس از روش DFT-D2 استفاده شده است [۴۴].

انرژی قطع برای انتگرال‌گیری در فضای حقیقی برابر ۱۰۰ هارتری در نظر گرفته شده است. خطای قابل تحمل برای

در سال ۲۰۲۰ محققان موفق به ساخت ماده دوبعدی جدیدی با فرمول شیمیایی MoSi_2N_4 به صورت تک‌لایه با روش رسوب بخار شیمیایی^{۱۳} (CVD) شدند [۳۲]. در ادامه نشان داده شد تک‌لایه‌های MoSi_2N_4 به دلیل داشتن پایداری عالی در محیط، شکاف انرژی مناسب (۱/۹۴ الکترون‌ولت)، قابلیت تحرک بسیار بالا، مدول الاستیک بالا و نیز جذب نوری بالا مواد مناسبی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، فتوولتائی و فوتوکاتالیستی می‌باشند [۳۳ و ۳۴]. همچنین محققان پیش‌بینی کردند که می‌توان در این ساختارها با جایگزینی اتم نیتروژن با فسفر به تک‌لایه‌های پایدار MoSi_2P_4 با خواص مشابه دست یافت [۳۵ و ۳۶]. به منظور بهبود خواص این لایه‌ها و گسترش کاربرد آن‌ها از روش‌هایی مانند نامتقارن (جانوس)^{۱۴} سازی این ساختارها استفاده شد. به عنوان مثال دیده شد با جایگزینی SiP_2 با اتم کالکوژن (X) در MoSi_2P_4 می‌توان تک‌لایه‌های جانوس XMoSiP_2 با پایداری مناسب و خواص فوتوکاتالیستی خوب به منظور استفاده در جداسازی آب ایجاد کرد [۳۷ و ۳۸]. در واقع، عدم تقارن در ساختارهای جانوس باعث به وجود آمدن دوقطبی داخلی و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره‌های تولید شده با نور می‌شود و آن‌ها را برای استفاده در کاربردهای فوتوکاتالیستی نسبت به مواد متقارن مناسب‌تر می‌سازد. گروه‌های دیگری از محققان نیز ماده دوبعدی جدیدی با ساختار لانه زنبوری با فرمول شیمیایی BP (Boron Phosphide) را پیش‌بینی کردند و نشان دادند که تک‌لایه‌های BP از پایداری خوبی برخوردارند. همچنین نشان داده شده که این تک‌لایه‌ها دارای شکاف انرژی مستقیم در حدود ۱/۳ الکترون‌ولت و قابلیت تحرک بالا

¹⁶Generalized Gradient Approximation (GGA)

¹⁷Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

¹⁸Heyd-Scuseria-Ernzerhof

¹³Chemical Vapor Deposition (CVD)

¹⁴Janus

¹⁵Density Functional Theory (DFT)

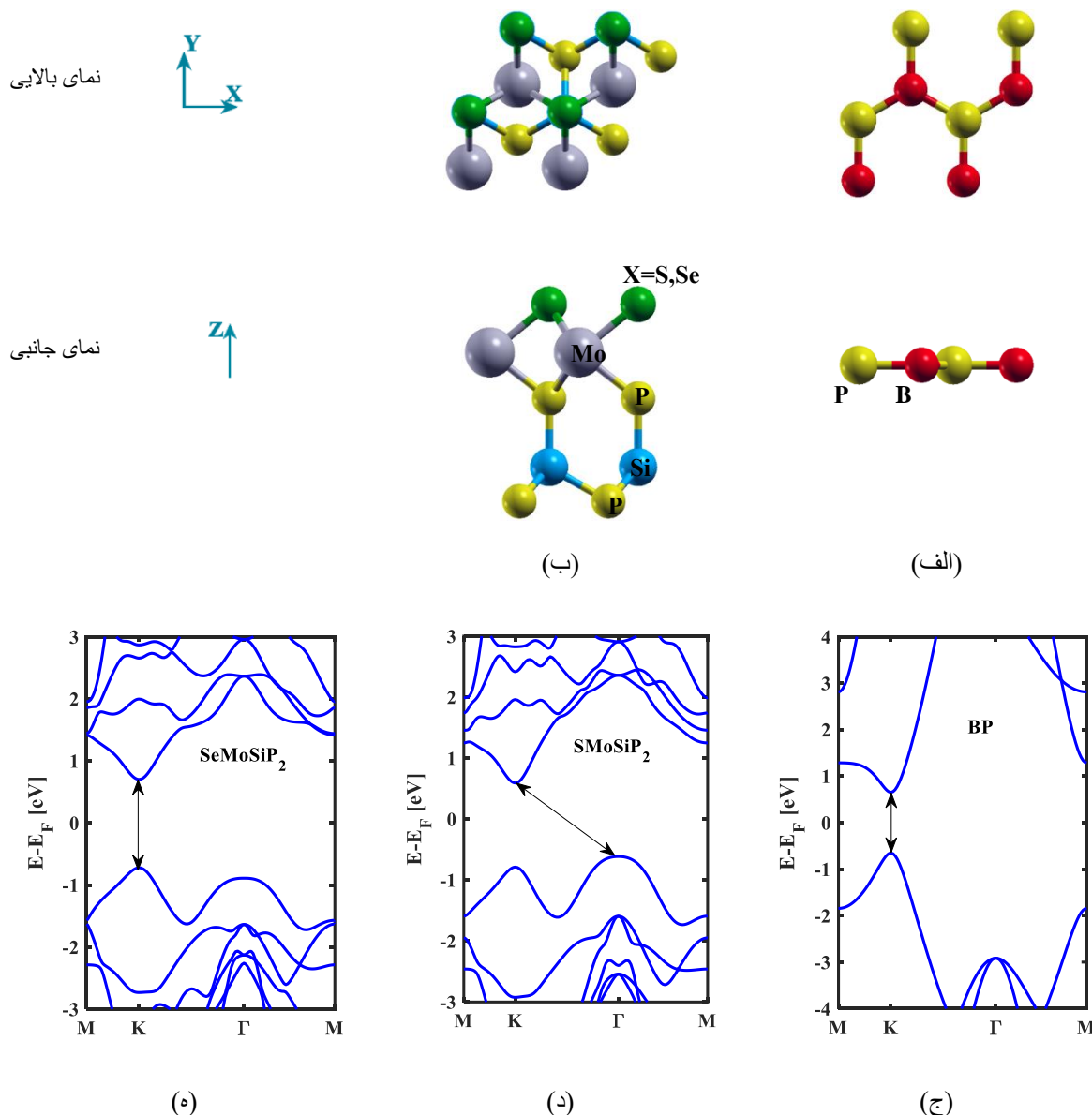
مهم به دست آمده از شبیه‌سازی این تک‌لایه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در ساختارهای اتمی نشان داده شده در شکل‌های (۲-الف) و (۲-ب) دیده می‌شود، تک‌لایه BP کاملاً مسطح بوده ولی تک‌لایه‌های نامتقارن (جانوس) $XMoSiP_2$ ($X=S, Se$) از پنج لایه اتمی در جهت عمود بر صفحه تشکیل شده‌اند که در آن‌ها اتم مولیبدن (Mo) بین کالکوژن (X) و SiP_2 قرار گرفته است. ساخت لایه‌های $XMoSiP_2$ مانند ساخت لایه‌های جانوس $MoSi_2P_4$ ، از طریق برداشتن SiP_2 از یک سمت $MoSi_2P_4$ و جایگزینی سریع کالکوژن (X) به صورت کنترل شده با روش CVD امکان‌پذیر است [۴۵ و ۴۶].

همگرایی انرژی 10^{-5} الکترون‌ولت در نظر گرفته شده و سیستم به طور کامل ریلکس شده تا نیروی وارد بر هم اتم کمتر از 0.01 الکترون‌ولت بر آنگستروم باشد. یک فضای خالی به اندازه 20 آنگستروم در جهت عمود بین ساختارهای نامتجانس در نظر گرفته شده است که از برهم‌کنش ساختارها جلوگیری کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تک‌لایه‌های BP ، $SMoSiP_2$ و $SeMoSiP_2$

ساختار اتمی و ساختار نوار انرژی به دست آمده برای تک‌لایه‌های بورون فسفاید (BP)، $SMoSiP_2$ و $SeMoSiP_2$ در شکل (۲) نشان داده شده و پارامترهای



شکل ۲- ردیف بالا: نمای بالایی و جانبی ساختار اتمی برای BP (الف) و $XMoSiP_2$ ($X=S, Se$) (ب) ردیف پایین: ساختار نوار انرژی به دست آمده از روش HSE برای تک‌لایه‌های BP (ج)، $SMoSiP_2$ (د) و $SeMoSiP_2$ (ه)

در نهایت ساختار نواری به دست آمده برای تک‌لایه $SeMoSiP_2$ نشان می‌دهد این تک‌لایه دارای شکاف انرژی مستقیم در نقطه K با مقادیر $1/42$ eV (HSE) و $1/06$ eV (PBE) است. همان‌طور که انتظار می‌رفت در هر سه ماده شکاف‌های به دست آمده از روش PBE کوچک‌تر از مقادیر حاصل شده از روش HSE (که روش دقیق‌تری محسوب می‌شود) هستند. ثابت شبکه (a) برای تک‌لایه‌های BP، $SMoSiP_2$ و $SeMoSiP_2$ پس از فرآیند آرام‌سازی^۱ به ترتیب $3/22$ ، $3/39$ و $3/44$ آنگستروم به دست آمده که در جدول ۱ گزارش شده‌اند.

نتایج نشان می‌دهند که تک‌لایه‌ی BP دارای شکاف نواری مستقیم در نقطه K بوده و مقدار این شکاف $1/31$ eV از روش HSE و $0/85$ eV از روش PBE به دست آمده است که با شکاف‌های به دست آمده برای این تک‌لایه در مطالعات پیشین کاملاً مطابقت دارد [۴۷]. تک‌لایه $SMoSiP_2$ دارای شکاف انرژی غیرمستقیم بوده که در آن بیشینه باند ظرفیت (VBM) و کمینه باند هدایت (CBM) به ترتیب در نقاط Γ و K قرار گرفته‌اند و میزان شکاف انرژی $1/22$ eV و $0/80$ eV با روش‌های HSE و PBE است.

جدول ۱- ثابت شبکه (a)، شکاف انرژی محاسبه شده از روش‌های HSE (E_g^{HSE}) و PBE (E_g^{PBE}) و محل قرارگیری CBM و VBM در ساختار نوار انرژی برای تک‌لایه‌های BP، $SMoSiP_2$ و $SeMoSiP_2$

نام تک‌لایه	a (Å)	E_g^{HSE} (eV)	E_g^{PBE} (eV)	VBM	CBM
BP	3/22	1/31	0/85	K	K
$SMoSiP_2$	3/39	1/22	0/80	Γ	K
$SeMoSiP_2$	3/44	1/42	1/06	K	K

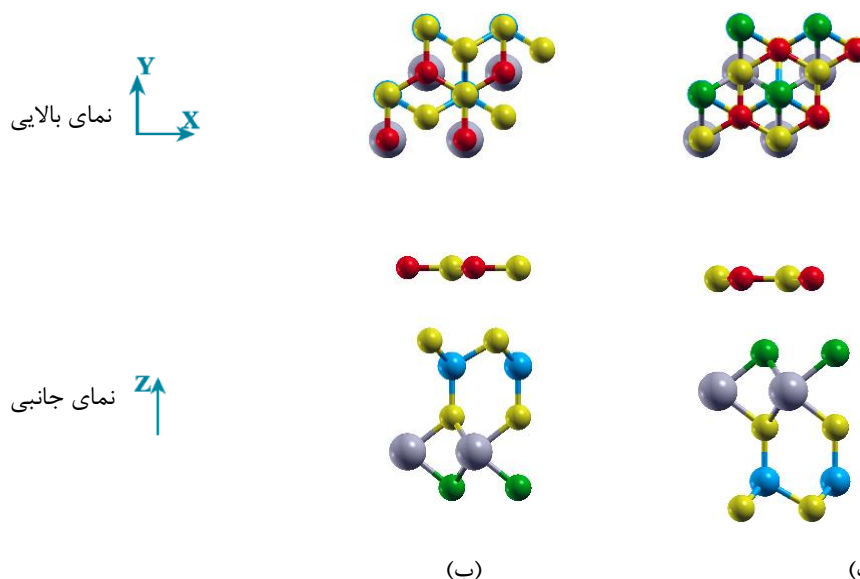
آرایش ساختار نامتجانس ایجاد شده را (-P) و اگر اتم کالکوزن به سمت لایه BP قرار گیرد آرایش آن را (-X) می‌نامیم.

شکل (۳) آرایش‌های -P و -X ساختارهای نامتجانس $XMoSiP_2/BP$ را از نماهای بالا و جانبی نشان می‌دهد.

۳-۲- ساختارهای نامتجانس

$XMoSiP_2/BP$ ($X=S, Se$)

در این بخش ابتدا تک‌لایه BP را بر روی $XMoSiP_2$ قرار می‌دهیم و به این ترتیب پیوند نامتجانس $XMoSiP_2/BP$ را تشکیل می‌دهیم. در هنگام قرارگیری لایه‌ها بر روی هم، اگر اتم فسفر لایه $XMoSiP_2$ به سمت لایه BP قرار گیرد



شکل ۳- نمای بالایی و جانبی ساختار اتمی برای ساختارهای نامتجانس (الف) $XMoSiP_2/BP(-X)$ و (ب) $XMoSiP_2/BP(-P)$

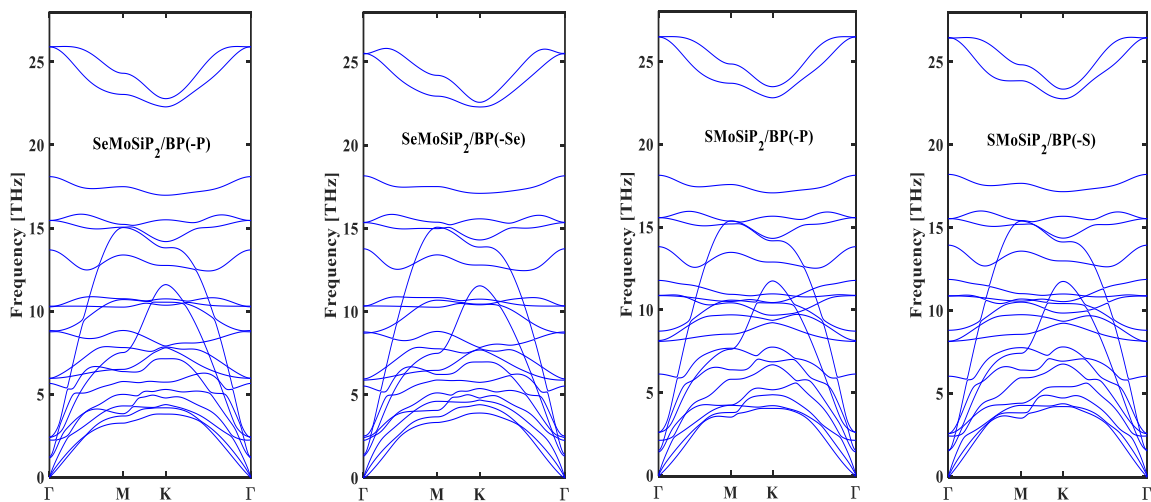
^۱Relaxation

آنگستروم و با آرایش (-P) ۳/۱۷ آنگستروم است و در هر دو آرایش SeMoSiP₂/BP برابر با ۳/۱۶ آنگستروم می‌باشد. ضخامت SeMoSiP₂/BP در هر دو آرایش از SeMoSiP₂/BP بیشتر است که این به خاطر بزرگ‌تر بودن اتم Se از S است. برای بررسی پایداری از نقطه نظر انرژی، انرژی تشکیل را برای چهار ساختار XMoSiP₂/BP به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$E_f = E_{XMoSiP_2/BP} - E_{BP} - E_{XMoSiP_2} \quad (1)$$

که در آن $E_{XMoSiP_2/BP}$ ، E_{BP} و E_{XMoSiP_2} به ترتیب انرژی کلی ساختار نامتجانس XMoSiP₂/BP و تک‌لایه‌های BP و XMoSiP₂ هستند. مقادیر منفی به دست آمده برای این ساختارها (جدول ۲) نشان می‌دهد که هر چهار ساختار پایدار و قابل ساخت بوده و منفی‌تر بودن انرژی تشکیل در SeMoSiP₂/BP نشان از پایداری بیشتر این پیوند نسبت به SMoSiP₂/BP دارد.

برای اطمینان از پایداری دینامیکی این ساختارها محاسبات پراکندگی فونون در راستای نقاط با تقارن بالا با استفاده از روش تئوری تابع چگالی اختلال^۱ انجام شده و نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، چهار ساختار مورد بررسی هیچ فرکانس موهومی در ناحیه بریلوئن ندارند و لذا از نظر دینامیکی پایدار می‌باشند. لازم به ذکر است که کرنش وارد شده به تک‌لایه‌ها در هر چهار ساختار نامتجانس پیشنهادی کمتر از ۵٪ است که برای تشکیل پیوند واندروالس بین دو تک‌لایه عدد قابل قبولی محسوب می‌گردد. پارامترهای مهم ساختاری به دست آمده پس از آرام‌سازی برای چهار ساختار XMoSiP₂/BP در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که دیده می‌شود ثابت شبکه (a) در SMoSiP₂/BP برابر ۳/۳۱ آنگستروم و در SeMoSiP₂/BP برابر ۳/۳۴ آنگستروم به دست آمده است که این اعداد بین ثابت‌های شبکه تک‌لایه‌های تشکیل‌دهنده آن‌ها (جدول ۱) می‌باشند. فاصله بین دو لایه در SMoSiP₂/BP با آرایش (-S) ۳/۱۲



شکل ۴- پراکندگی فونون در آرایش‌های مختلف ساختارهای نامتجانس XMoSiP₂/BP

جدول ۲- ثابت شبکه (a)، فاصله لایه‌ها (d)، ضخامت ساختار (T) و انرژی تشکیل (E_f) ساختارهای نامتجانس XMoSiP₂/BP

نام ساختار	a (Å)	d (Å)	T (Å)	E_f (eV)
SMoSiP ₂ /BP(-S)	۳/۳۱	۳/۱۲	۹/۴۴	-۱/۴۰
SMoSiP ₂ /BP(-P)	۳/۳۱	۳/۱۷	۹/۵۰	-۱/۴۱
SeMoSiP ₂ /BP(-Se)	۳/۳۴	۳/۱۶	۹/۶۵	-۱/۴۹
SeMoSiP ₂ /BP(-P)	۳/۳۴	۳/۱۶	۹/۶۴	-۱/۴۵

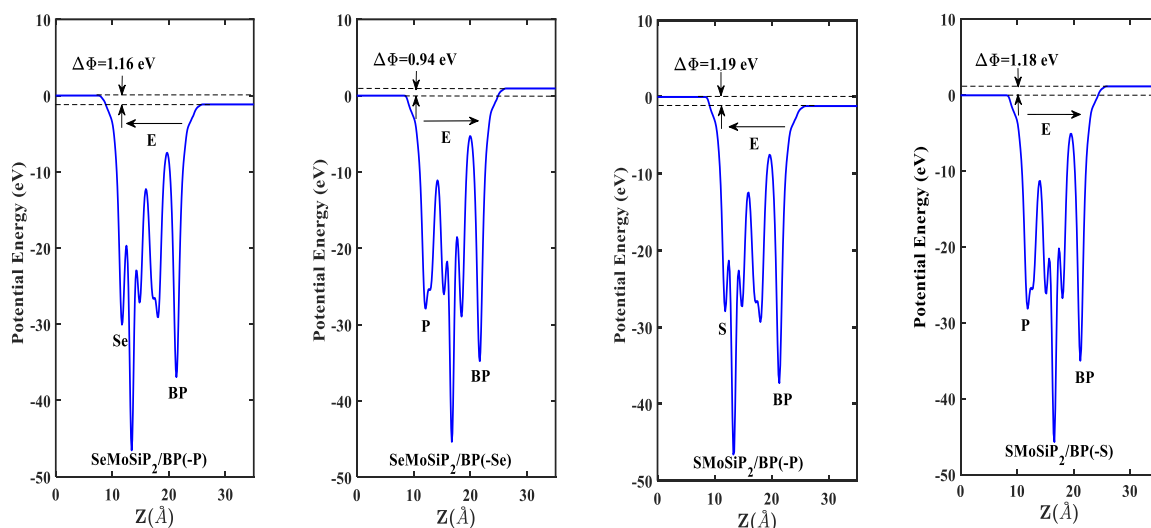
^۱ Density Functional Perturbation Theory (DFPT)

تک‌لایه‌های BP و $XMoSiP_2$ هستند. در شکل (۶)، نواحی $\Delta\rho$ منفی (فیروزه‌ای) و $\Delta\rho$ مثبت (بنفش) به ترتیب نشان‌دهنده تخلیه و تجمع بار است. همان‌طور که می‌دانیم در هنگام تشکیل پیوند، انتقال بار بین دو لایه تشکیل‌دهنده رخ می‌دهد تا آنجا که سطوح فرمی در ساختار جدید در حالت تعادل هم‌سطح گردند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود در ساختارهای $SeMoSiP_2/BP(-Se)$ و $SMoSiP_2/BP(-S)$ از سطح $XMoSiP_2$ تخلیه و روی لایه BP تجمع می‌کنند و باعث ایجاد میدان الکتریکی خودساخته از $XMoSiP_2$ به BP در این ساختارها می‌شوند که این نتیجه با میدان‌های به دست آمده از نمودار توزیع پتانسیل مطابقت دارد. در مقابل، در ساختارهای $SMoSiP_2/BP(-P)$ و $SeMoSiP_2/BP(-P)$ جهت انتقال الکترون‌ها و در نتیجه میدان خودساخته به وجود آمده از سطح BP به $XMoSiP_2$ است. میدان خودساخته به وجود آمده در اثر انتقال بار در ساختارهای نامتجانس باعث کم شدن نرخ بازترکیب الکترون-حفره‌های تولید شده با نور و افزایش طول عمر باربرهای اضافی می‌شود که برای افزاره‌های الکترونیکی و نوری مطلوب است.

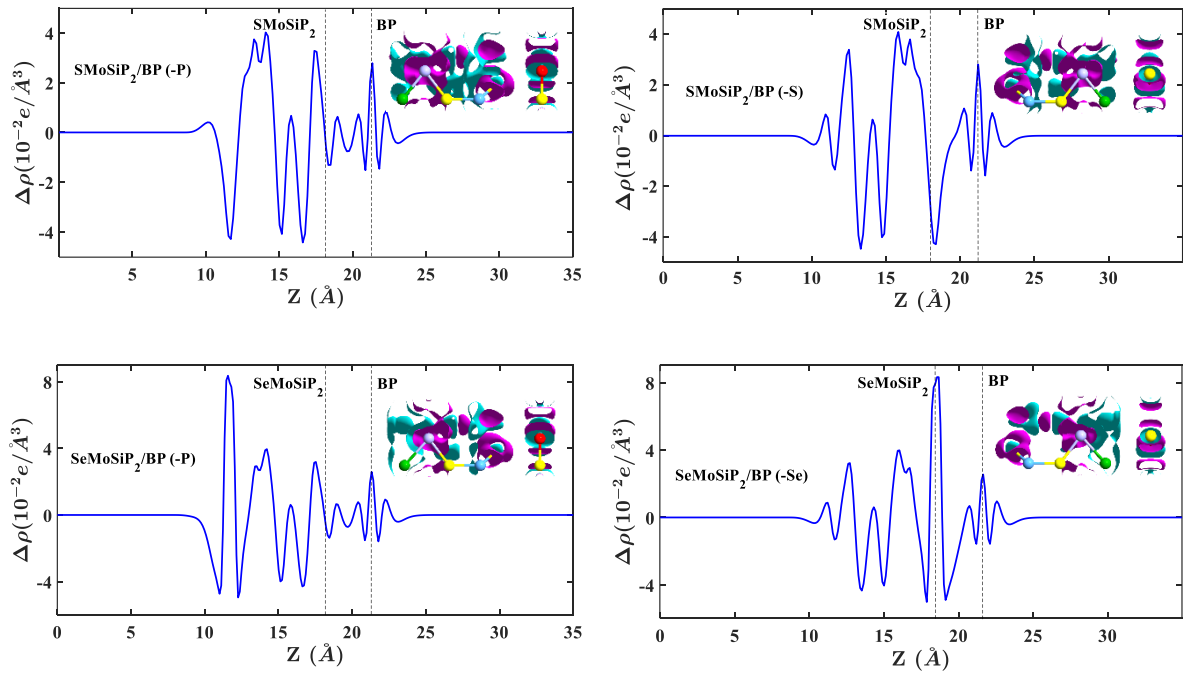
شکل (۵) توزیع پتانسیل برای چهار ساختار $XMoSiP_2/BP$ را در راستای ضخامت آن‌ها نشان می‌دهد. عدم تقارن در راستای ضخامت این ساختارها موجب به وجود آمدن توابع کار متفاوت در دو طرف $XMoSiP_2/BP$ می‌شود که این اختلاف توابع کار با $\Delta\phi$ در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود در ساختارهای $SeMoSiP_2/BP(-Se)$ و $SMoSiP_2/BP(-S)$ سطح خلا سمت BP از سمت اتم فسفر بیرونی $XMoSiP_2$ بالاتر است و در نتیجه میدان خودساخته به لایه BP اشاره می‌کند. اما در ساختارهای $SMoSiP_2/BP(-P)$ و $SeMoSiP_2/BP(-P)$ با توجه به تفاوت سطوح خلا در دو طرف میدان خودساخته به وجود آمده از BP به سمت کالکوزن است. برای درک بهتر برهم‌کنش دو لایه و انتقال بار بین آن‌ها در ساختارهای نامتجانس، می‌توان از نمودار اختلاف چگالی بار در راستای عمود بر سطح (شکل ۶) استفاده کرد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta\rho = \int \rho_{XMoSiP_2/BP} dx dy - \int \rho_{XMoSiP_2} dx dy - \int \rho_{BP} dx dy \quad (2)$$

که در آن $\rho_{XMoSiP_2/BP}$ چگالی بار ساختار نامتجانس $XMoSiP_2/BP$ و ρ_{XMoSiP_2} و ρ_{BP} به ترتیب چگالی بار



شکل ۵- توزیع پتانسیل در راستای ضخامت در آرایش‌های مختلف ساختارهای نامتجانس $XMoSiP_2/BP$



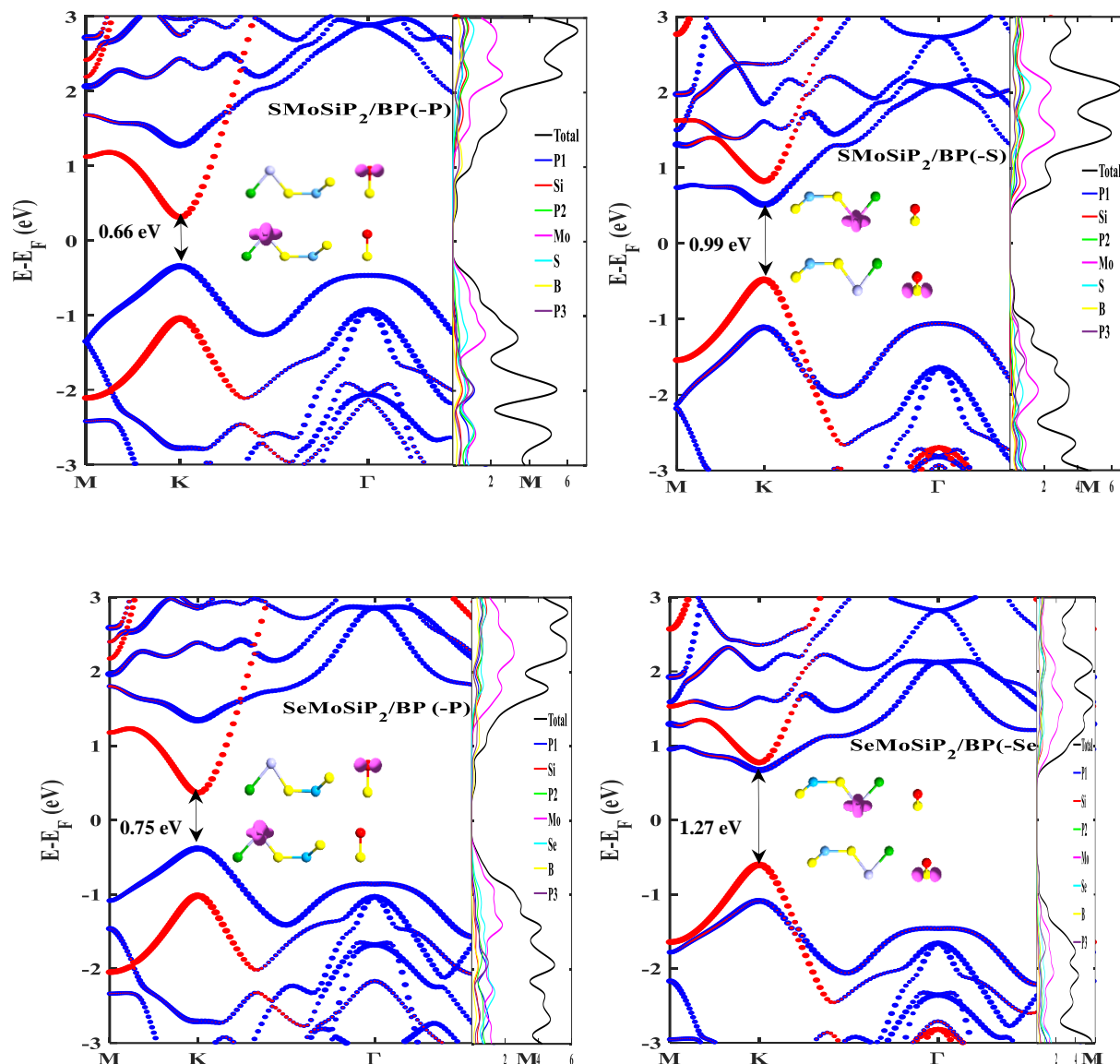
شکل ۶- نمودار اختلاف چگالی بار در آرایش‌های مختلف ساختارهای نامتجانس $XMoSiP_2/BP$. نواحی فیروزه‌ای و بنفش بیانگر تخلیه و تجمع الکترون‌هاست.

بررسی دقیق‌تر این نمودارها نشان می‌دهد در ساختارهای $SMoSiP_2/BP(-S)$ و $SeMoSiP_2/BP(-Se)$ ، اتم مولیبیدن لایه $XMoSiP_2$ ناحیه CBM و اتم فسفر لایه BP ناحیه VBM را می‌سازد. از سوی دیگر، در ساختارهای $SMoSiP_2/BP(-P)$ و $SeMoSiP_2/BP(-P)$ ، $XMoSiP_2$ مسئول ایجاد نواحی CBM و VBM هستند. شکل‌های چگالی حالات جزئی و چگالی بار فضایی مربوطه نیز نشان می‌دهد اتم بور لایه BP ناحیه CBM و اتم مولیبیدن لایه $XMoSiP_2$ ناحیه VBM را تشکیل می‌دهند. جالب توجه است که برخلاف ساختارهای با آرایش $(-S)$ و $(-Se)$ ، در ساختارهای با آرایش $(-P)$ لایه $XMoSiP_2$ نقش دهنده و BP نقش گیرنده را بر عهده دارند. به طور خلاصه، نوع II بودن هر چهار آرایش پیشنهادی $XMoSiP_2/BP$ که منجر به جدایش الکترون‌ها و حفره‌ها و افزایش طول عمر آن‌ها می‌شود، این ساختارها را برای به کارگیری به عنوان کاتالیست نوری در جداسازی آب مطرح می‌سازد.

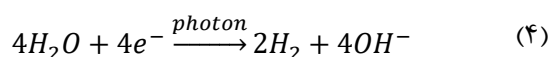
ساختار نوار انرژی، چگالی حالات کلی و جزئی و چگالی بار فضایی در CBM و VBM در شکل (۷) نشان داده شده است. مقایسه ساختار نوار انرژی $XMoSiP_2/BP$ با تک‌لایه‌های $XMoSiP_2$ و BP (شکل ۲) نشان می‌دهد که شکل اولیه ساختار نوار انرژی تک‌لایه‌ها پس از تشکیل پیوند نامتجانس حفظ می‌گردد که این نشانگر وجود پیوند واندروالس ضعیف بین دو لایه $XMoSiP_2$ و BP در ساختارهای $XMoSiP_2/BP$ است. ساختار نوار انرژی شکل (۷) نشان می‌دهد که در ساختارهای $SMoSiP_2/BP(-S)$ و $SeMoSiP_2/BP(-Se)$ ، CBM و VBM به ترتیب توسط لایه‌های $XMoSiP_2$ و BP ساخته می‌شوند. همچنین دیده می‌شود که CBM و VBM لایه BP، بالاتر از $XMoSiP_2$ است که نشان می‌دهد این ساختارها دارای پیوندی با هم‌ترازی نوری نوع II هستند و BP و $XMoSiP_2$ به ترتیب نقش دهنده^۱ و گیرنده^۲ را در این ساختارها ایفا می‌کنند. این نتایج توسط شکل‌های چگالی حالات جزئی و چگالی بار فضایی تایید می‌شوند. همچنین

²Acceptor

¹ Donor



شکل ۷- ساختار نوار انرژی مبتنی بر لایه‌ها، چگالی حالات کلی و جزئی و چگالی بار فضایی در CBM و VBM. منحنی فرمز و آبی به ترتیب سهم BP و XMoSiP_2 را در ساختار نوار انرژی $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ نشان می‌دهد. در منحنی چگالی حالات جزئی، P1 و P2 به ترتیب نماینده اتم‌های فسفر بیرونی و داخلی در لایه XMoSiP_2 و P3 اتم فسفر لایه BP است.

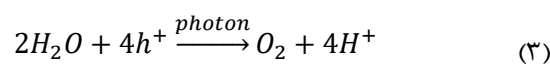


$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV} \quad (5)$$

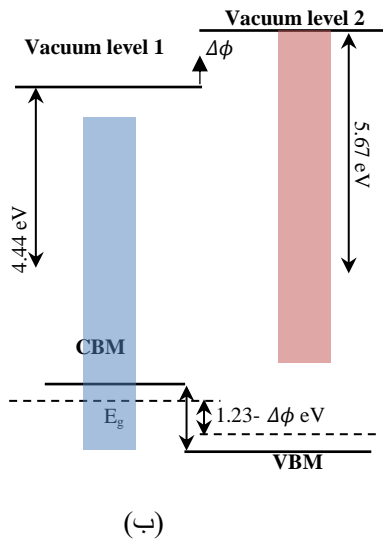
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV} \quad (6)$$

با توجه به روابط بالا واضح است که در مواد معمولی شکاف انرژی لازم برای دربرگرفتن سطوح اکسایش و کاهش آب در $\text{pH}=0$ حداقل $1/23$ الکترون‌ولت است. می‌دانیم داشتن شکاف انرژی بزرگ منجر به از دست دادن بخش

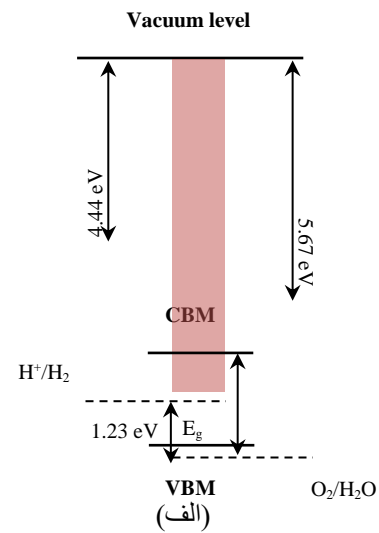
شرط اصلی برای آنکه ماده بتواند به عنوان کاتالیست نوری در جداسازی کامل آب عمل کند آن است که لبه نوار ظرفیت از انرژی اکسایش آب ($-5/67$ الکترون‌ولت) پایین تر و لبه نوار هدایت از انرژی کاهش آب ($-4/44$ الکترون‌ولت) بالاتر باشد [۴۸]. روابط اکسایش و کاهش آب (روابط ۳ و ۴) و همچنین وابستگی سطوح اکسایش و کاهش آب به pH محیط (روابط ۵ و ۶) به صورت زیر است:



لبه‌های نوار انرژی برای جداسازی آب در مواد معمولی و ساختارهای نامتجانس به ترتیب در شکل‌های (۸-الف) و (ب) نمایش داده شده است. در این شکل به وضوح دیده می‌شود که طبق نظریه یانگ ساختارهای نامتجانس به علت داشتن سطوح خلا متفاوت حتی در صورت داشتن شکاف-های انرژی کوچک‌تر از ۱/۲۳ الکترون‌ولت قابلیت جداسازی کامل آب را دارند.



مهمی از طیف نور خورشید و در نتیجه کاهش راندمان ماده به عنوان کاتالیست نوری می‌شود. اما در سال ۲۰۱۴ یانگ نشان داد که در پیوندهای نامتجانس به دلیل تفاوت در سطح خلا دو طرف ساختار شرط حداقل شکاف انرژی به $\Delta\phi - 1/23$ تغییر می‌یابد [۴۹]. به عبارتی $\Delta\phi$ باعث می‌شود ساختارهای با شکاف انرژی کوچک‌تر از ۱/۲۳ الکترون‌ولت که طیف وسیع‌تری از نور خورشید را جذب می‌کنند نیز در جداسازی آب شرکت کنند. موقعیت مناسب



شکل ۸- موقعیت لبه‌های نوار انرژی برای جداسازی آب در (الف) مواد معمولی و (ب) پیوندهای نامتجانس

می‌شود. با توجه به جهت تفاوت سطوح خلا در منحنی توزیع پتانسیل (شکل ۵)، در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{S})$ و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{Se})$ سطوح اکسایش و کاهش در سمت راست (BP) به اندازه $\Delta\phi$ به انرژی‌های بالاتر و در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$ و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$ ، به اندازه $\Delta\phi$ به انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شوند.

همان‌طور که در شکل (۹) دیده می‌شود در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{S})$ و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{Se})$ که CBM توسط XMoSiP_2 و VBM که توسط BP ساخته می‌شود به ترتیب بالاتر و پایین‌تر از سطوح کاهش و اکسایش آب قرار دارند و در نتیجه شرط لازم برای جداسازی کامل آب و تولید هیدروژن و اکسیژن برآورده می‌شود. در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$ و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$ دیده می‌شود که به علت بالاتر بودن سطح اکسایش آب از VBM، تولید اکسیژن در لایه XMoSiP_2 انجام‌پذیر است ولی با

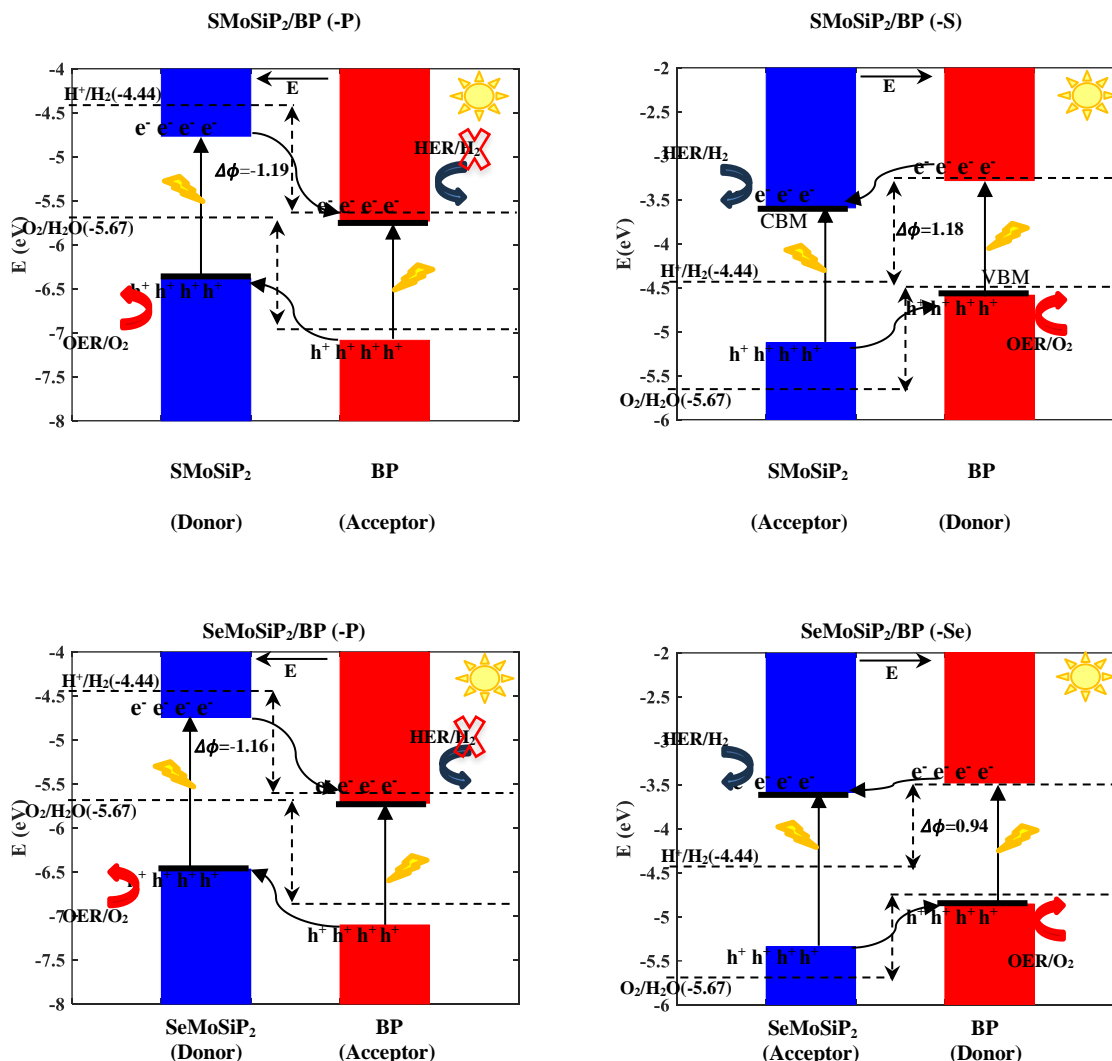
برای درک بهتر مکانیزم جداسازی کامل آب در ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ، موقعیت لبه‌های نوار ظرفیت و هدایت لایه‌های BP و XMoSiP_2 به همراه سطوح اکسایش و کاهش آب در شکل (۹) نشان داده شده است. با تابش نور الکترون‌ها از نوار ظرفیت به هدایت هر لایه برانگیخته شده و سپس با توجه به وجود آفست در لبه نوارهای هدایت^۱ الکترون‌ها از لایه دهنده به گیرنده و به علت وجود آفست در لبه نوارهای ظرفیت^۲ حفره‌ها از لایه گیرنده به دهنده منتقل می‌شوند. میدان خودساخته به دست آمده از توزیع پتانسیل (شکل ۵) در شکل (۹) مجدداً نشان داده شده است. دیده می‌شود که در همه ساختارها میدان خودساخته به انتقال بارها بین لایه‌های دهنده و گیرنده کمک می‌کند. لازم به ذکر است که سطوح اکسایش و کاهش آب در سمت چپ ساختار نامتجانس نسبت به سطح خلا صفر در نظر گرفته شده و در سمت راست با توجه به متفاوت بودن سطح خلا به اندازه $\Delta\phi$ جابه‌جا

² Valence Band Offset (VBO)

¹ Conduction Band Offset (CBO)

باربرهای تولید شده با نور و انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش در دو لایه مجزا و در نتیجه افزایش بازدهی ساختار نامتجانس به عنوان کاتالیست نوری در جداسازی آب می‌شود.

توجه به اینکه سطح کاهش آب پایین‌تر از CBM قرار نمی‌گیرد، تولید هیدروژن در این ساختارها امکان پذیر نیست. نوع II بودن پیوندهای نامتجانس پیشنهادی و جهت میدان خودساخته در این مواد موجب سهولت حرکت



شکل ۹- موقعیت لبه‌های نوار انرژی لایه‌های BP و $XMoSiP_2$ در ساختارهای نامتجانس $XMoSiP_2/BP$ نسبت به سطوح انرژی اکسایش و کاهش آب.

که در آن e بار الکترون، \hbar ثابت کاهش یافته پلانک، K_B ثابت بولتزمن، و T دماست که در اینجا ۳۰۰ کلوین در نظر گرفته شده است. جرم مؤثر حامل‌ها (m^*) از برازش درجه دو ساختار باند حول تراز فرمی با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$m^* = \pm \hbar^2 \left(\frac{d^2 E_k}{dk^2} \right)^{-1} \quad (A)$$

قابلیت حرکت^۱ بالای حامل‌ها یکی از پارامترهای مهم در انتقال سریع آن‌ها به سطح ماده و کاهش نرخ بازترکیب و در نتیجه افزایش بازدهی کاتالیست نوری در جداسازی آب است. در اینجا، قابلیت حرکت (μ) حامل‌ها بر اساس نظریه پتانسیل دگرذیسی^۲ از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵۰]:

$$\mu = \frac{e \hbar^3 C}{K_B T m^* \bar{m} E_d^2} \quad (Y)$$

² Deformation Potential Theory

¹ Carrier Mobility

ثابت پتانسیل دگرذیسی و قابلیت تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها در جهات x و y برای آرایش‌های مختلف $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جرم مؤثر و قابلیت تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها در جهت x نسبت به y بسیار متفاوت است. همچنین دیده می‌شود که در چهار ساختار پیشنهادی، قابلیت تحرک الکترون‌ها بین $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و $9806 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در حالی که قابلیت تحرک حفره‌ها به طور قابل توجهی بزرگ‌تر و در محدوده $2029 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ تا $53500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. این مقادیر در مقایسه با قابلیت تحرک بسیاری از ساختارهای دو بعدی مانند SMoSiP_2 ، SeMoSiP_2 ، $\text{BP/MoSi}_2\text{P}_4$ ، MoS_2/BP و $\text{MoSe}_2/\text{MoSi}_2\text{N}_4$ بزرگتر هستند [۳۸، ۵۱-۵۳]. داشتن قابلیت تحرک بالا، اختلاف زیاد قابلیت تحرک در جهات x و y و همچنین تفاوت قابل توجه در قابلیت تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها از جمله پارامترهایی است که کارایی مواد را به عنوان کاتالیست نوری افزایش می‌دهد.

که در آن k بردار موج و E_k انرژی مربوط به k است. متوسط جرم مؤثر (\bar{m}) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\bar{m} = \sqrt{m_x m_y} \quad (9)$$

ثابت پتانسیل دگرذیسی (E_d) در جهت انتقال از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_d = \frac{\Delta E_{edge}}{\epsilon_{uni}} \quad (10)$$

که در آن ΔE_{edge} تغییرات لبه باند در اطراف CBM (برای الکترون‌ها) و VBM (برای حفره‌ها) تحت کرنش تک محوره (ϵ_{uni}) بسیار کوچک در راستای انتقال است. مدول الاستیک (C) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C = \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \epsilon_{uni}^2} \right) / S_0 \quad (11)$$

که در آن E_{tot} و S_0 انرژی کل و مساحت نانوصفحه است. جرم مؤثر الکترون‌ها و حفره‌ها به همراه مدول الاستیک،

جدول ۳. جرم مؤثر (m^*)، مدول الاستیک (C)، ثابت پتانسیل دگرذیسی (E_d)، و قابلیت تحرک (μ) الکترون‌ها و حفره‌ها در جهات x و y برای آرایش‌های مختلف ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$

$\mu_y (\times 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}})$	$\mu_x (\times 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}})$	$E_d^y (\text{eV})$	$E_d^x (\text{eV})$	$C_y (\frac{\text{N}}{\text{m}})$	$C_x (\frac{\text{N}}{\text{m}})$	$m_y^* (m_0)$	$m_x^* (m_0)$		نام ساختار
۰/۴۹۲	۰/۵۷۹	۹/۴۶	۹/۵۱	۳۱۱/۸	۳۱۱/۹۲	۰/۴۰۶	۰/۳۴۱	e	$\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{S})$
۳/۴۳۴	۲/۰۲۹	۳/۵۰	۳/۵۸	۳۱۱/۸	۳۱۱/۹۲	۰/۳۵۳	۰/۵۶۹	h	
۹/۸۰۶	۸/۴۲۶	۲/۱۲	۲/۳۷	۳۰۷/۹۷	۳۰۸/۲۸	۰/۳۹۲	۰/۳۶۷	e	$\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$
۲۲/۲۱	۳۵/۰۵	۲/۵۹	۲/۵۰	۳۰۷/۹۷	۳۰۸/۲۸	۰/۲۳۱	۰/۱۵۷	h	
۰/۲	۰/۳۱	۹/۳۹	۹/۳۸	۳۰۶/۳۲	۳۰۶/۴۴	۰/۶۷۷	۰/۴۳۹	e	$\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{Se})$
۱۸/۴۳	۱۲/۳۹	۳/۵۰	۳/۶۵	۳۰۶/۳۲	۳۰۶/۴۴	۰/۱۵۷	۰/۲۱۵	h	
۷/۰۷۹	۶/۱۰۱	۲/۴۰	۲/۵۹	۳۰۳/۶۵	۳۰۳/۱۷	۰/۳۹۹	۰/۳۹۶	e	$\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{P})$
۲۶/۲	۵۳/۵	۱/۹۱	۱/۸۴	۳۰۳/۶۵	۳۰۳/۱۷	۰/۳۰۵	۰/۱۶۱	h	

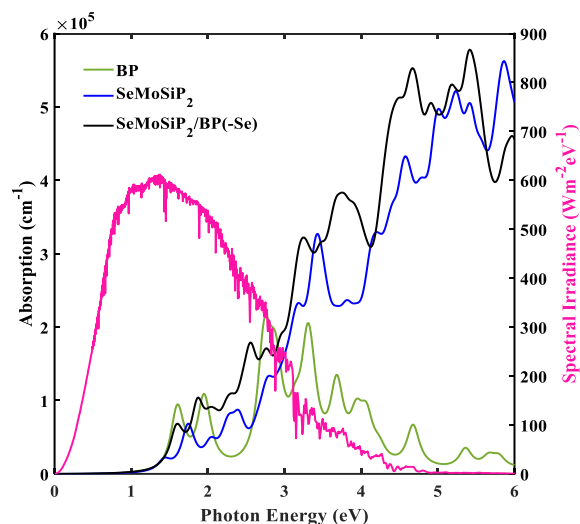
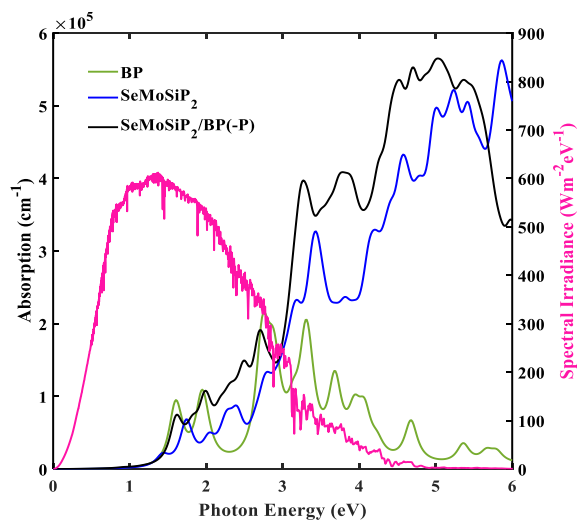
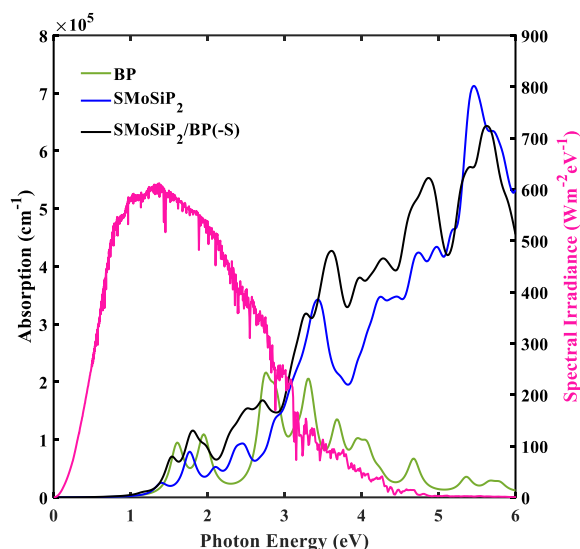
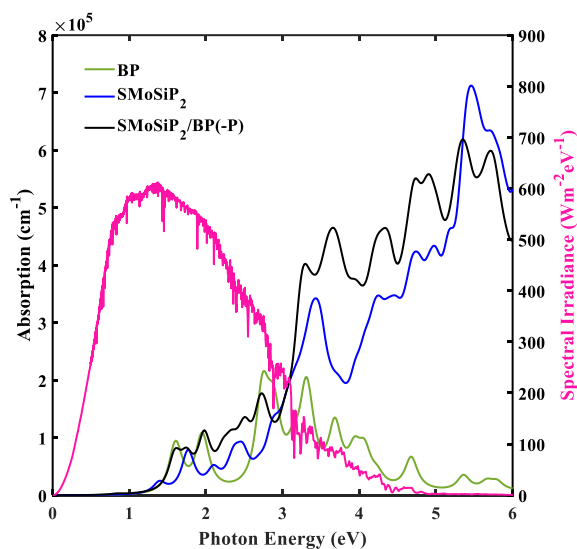
که در آن $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک و c سرعت نور در خلا است. طیف ضریب جذب نوری برای ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ به همراه تک‌لایه‌های BP و XMoSiP_2 در شکل ۱۰ آمده است. دیده می‌شود که در اغلب مناطق طیف خورشید، ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ ضریب جذب بزرگ‌تری نسبت به تک‌لایه‌های تشکیل

ضریب جذب نوری ماده نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد آن در افزاره‌های اپتوالکترونیکی و فتوولتائی دارد. ضریب جذب ($\alpha(\omega)$) با استفاده از تابع دی‌الکتریک وابسته به فرکانس ($\alpha(\omega)$) از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵۴]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega}{c} \right) \left[\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

است که ساختارهای نامتجانس پیشنهادی قابلیت استفاده بسیار خوبی از طیف نور خورشید دارند [۵۵-۵۷]. با توجه به بررسی‌های انجام شده، ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{S})$ و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}(-\text{Se})$ می‌توانند به عنوان کاتالیست‌های نوری خوبی برای جداسازی کامل آب و تولید هم‌زمان اکسیژن و هیدروژن مورد استفاده قرار گیرند.

دهنده خود دارند که این به پیوند واندروالس ضعیف بین دو لایه BP و XMoSiP_2 در این ساختارها نسبت داده می‌شود. ضرایب جذب بزرگ به دست آمده برای ساختارهای $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ در نواحی مرئی (تا 10^5 cm^{-1}) و ماوراء بنفش نزدیک (تا $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) در مقایسه با دیگر ساختارهای نامتجانس دوبعدی مانند BP/InSe , $\text{ZnO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{As}/\text{g-C}_3\text{N}_4$



شکل ۱۰- طیف ضریب جذب نوری ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ و تک‌لایه‌های BP و XMoSiP_2 . طیف تابشی AM1.5 در همه شکل‌ها با رنگ سرخابی نشان داده شده است.

$\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ را ایجاد می‌کنیم. با توجه به جانوس بودن لایه‌های XMoSiP_2 ، در هنگام اتصال یک بار اتم کالکون ($-\text{X}$) و بار دیگر اتم فسفر ($-\text{P}$) به لایه BP متصل و با استفاده از پراکندگی فونون و انرژی تشکیل پایداری هر چهار ساختار نامتجانس را بررسی و تایید می‌کنیم.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، ابتدا با استفاده از روش محاسبات اصول اولیه خواص الکترونیکی تک‌لایه‌های مجزای BP و ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) XMoSiP_2 بررسی و سپس با قرار دادن این لایه‌ها روی یکدیگر به صورت عمودی، پیوندهای نامتجانس واندروالسی

سطوح اکسایش و کاهش آب نشان می‌دهد که ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}$ (-S) و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}$ (-Se) شرط لازم برای جداسازی کامل آب و تولید هم‌زمان اکسیژن و هیدروژن را دارند در حالی که در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}$ (-P) و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}$ (-P) تنها امکان تولید اکسیژن وجود دارد. در ادامه نشان داده شد که ساختارهای پیشنهادی به علت داشتن قابلیت تحرک بالا، اختلاف زیاد قابلیت تحرک در جهات x و y و همچنین تفاوت قابل توجه در قابلیت تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها می‌توانند گزینه‌های خوبی برای استفاده به عنوان کاتالیست نوری باشند. در نهایت ضرایب جذب نوری بالای به دست آمده برای ساختارهای نامتجانس $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ توانایی بالای این ساختارها را در استفاده از طیف نور خورشید نشان می‌دهد که امکان به کارگیری این ساختارها را در جداسازی نوری آب تقویت می‌کند.

نمودار توزیع پتانسیل و اختلاف چگالی بار $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ بیانگر وجود یک میدان خودساخته است که جهت آن در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}$ (-S) و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}$ (-Se) خلاف جهت میدان در ساختارهای $\text{SMoSiP}_2/\text{BP}$ (-P) و $\text{SeMoSiP}_2/\text{BP}$ (-P) است. محاسبات نوار انرژی نشان می‌دهد که هر چهار ساختار نامتجانس پیشنهادی نیمه‌هادی‌هایی با شکاف انرژی مستقیم (در محدوده ۰/۶۶ تا ۱/۲۷ الکترون-ولت) و هم‌ترازی نوری نوع II هستند که این ساختارها را برای استفاده به عنوان کاتالیست نوری مناسب می‌سازد. همچنین دیده می‌شود که در ساختارهای $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ (-X) لایه BP و XMoSiP_2 به ترتیب نقش دهنده و گیرنده ایفا می‌کنند در حالی که در ساختارهای $\text{XMoSiP}_2/\text{BP}$ (-P) نقش لایه‌ها عوض می‌شود. بررسی موقعیت لبه‌های نوار انرژی نسبت به

مراجع

- [1] Y. Zhang, J. Wan, C. Zhang, and X. Cao. "MoS₂ and Fe₂O₃ co-modify g-C₃N₄ to improve the performance of photocatalytic hydrogen production." *Scientific Reports* 12, no. 1 (2022): 3261.
- [2] Z. Wang, X. Huang, and X. Wang. "Recent progresses in the design of BiVO₄-based photocatalysts for efficient solar water splitting." *Catalysis Today* 335 (2019): 31-38.
- [3] R. Zhang, L. Zhang, Q. Zheng, P. Gao, J. Zhao, and J. Yang. "Direct Z-scheme water splitting photocatalyst based on two-dimensional Van Der Waals heterostructures." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9, no. 18 (2018): 5419-5424.
- [4] S. Ye, R. Wang, M.Z. Wu, and Y.P. Yuan. "A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction." *Applied Surface Science* 358 (2015): 15-27.
- [5] A. Slassi. "Band offset engineering at C 2 N/MSe 2 (M= Mo, W) interfaces." *RSC advances* 12, no. 19 (2022): 12068-12077.
- [6] S. Chen, T. Takata, and K. Domen. "Particulate photocatalysts for overall water splitting." *Nature Reviews Materials* 2, no. 10 (2017): 1-17.
- [7] S. Vinoth and A. Pandikumar. "Ni integrated S-gC₃N₄/BiOBr based Type-II heterojunction as a durable catalyst for photoelectrochemical water splitting." *Renewable Energy* 173 (2021): 507-519.
- [8] M. Liu, M.B. Johnston, and H.J. Snaith. "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition." *Nature* 501, no. 7467 (2013): 395-398.
- [9] M. Idrees, H. Din, S. Khan, I. Ahmad, L. Y. Gan, C.V. Nguyen, and B. Amin. "Van der Waals heterostructures of P, BSe, and SiC monolayers." *Journal of Applied Physics* 125, no. 9 (2019).
- [10] N. Ghobadi, A. Rezavand, S. Soleimani-Amiri, and S.G. Rudi. "Surface-functionalization induced spintronic and photocatalytic features in group-III monochalcogenide monolayers: A first-principles study." *Applied Surface Science* 639 (2023): 158278.
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov. "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science* 306, no. 5696 (2004): 666-669.
- [12] S. Wang, F. Pratama, M.S. Ukhtary, and R. Saito. "Independent degrees of freedom in two-dimensional materials." *Physical Review B* 101, no. 8 (2020): 081414.

- [13] R.S. Hosseini Almadvari, M. Nayeri, and S. Fotoohi. "Study of the electronic and optical properties of doped gallium sulfide monolayer by first principles calculations." *Journal of Modeling in Engineering* 20, no. 68 (2021): 47-58. (in Persian)
- [14] N. Ghobadi. "Investigation of Electronic Properties and Interlayer Current Characteristics of Janus two-dimensional $\text{MoSi}_2\text{PmAsn}$ and $\text{MoSi}_2\text{AsmSbn}$." *Journal of Modeling in Engineering* 20, no. 71 (2022): 43-60. (in Persian)
- [15] B.J. Wang, X.H. Li, R. Zhao, X.L. Cai, W.Y. Yu, W.B. Li, Z.S. Liu, L.W. Zhang, and S.H. Ke. "Electronic structures and enhanced photocatalytic properties of blue phosphorene/BSe van der Waals heterostructures." *Journal of Materials Chemistry A* 6, no. 19 (2018): 8923-8929.
- [16] J. Low, C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, and J. Yu. "A review of direct Z-scheme photocatalysts." *Small Methods* 1, no. 5 (2017): 1700080.
- [17] R. Kumar, D. Das, and A.K. Singh. "C2N/WS2 van der Waals type-II heterostructure as a promising water splitting photocatalyst." *Journal of Catalysis* 359 (2018): 143-150.
- [18] B. You, X. Wang, Z. Zheng, and W. Mi. "Black phosphorene/monolayer transition-metal dichalcogenides as two-dimensional van der Waals heterostructures: a first-principles study." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, no. 10 (2016): 7381-7388.
- [19] S. Gao, L. Yang, and C.D. Spataru. "Interlayer coupling and gate-tunable excitons in transition metal dichalcogenide heterostructures." *Nano Letters* 17, no. 12 (2017): 7809-7813.
- [20] C. Zhang, Y. Nie, T. Liao, L. Kou, and A. Du. "Predicting ultrafast Dirac transport channel at the one-dimensional interface of the two-dimensional coplanar ZnO/Mo S 2 heterostructure." *Physical Review B* 99, no. 3 (2019): 035424.
- [21] D. Huang, and E. Kaxiras. "Electric field tuning of band offsets in transition metal dichalcogenides." *Physical Review B* 94, no. 24 (2016): 241303.
- [22] Z. Guan, C.S. Lian, S. Hu, S. Ni, J. Li, and W. Duan. "Tunable structural, electronic, and optical properties of layered two-dimensional C2N and MoS2 van der Waals heterostructure as photovoltaic material." *The Journal of Physical Chemistry C* 121, no. 6 (2017): 3654-3660.
- [23] S. Wang, C. Ren, H. Tian, J. Yu, and M. Sun. "MoS 2/ZnO van der Waals heterostructure as a high-efficiency water splitting photocatalyst: A first-principles study." *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, no. 19 (2018): 13394-13399.
- [24] H.J. Chuang, B. Chamlagain, M. Koehler, M.M. Perera, J. Yan, D. Mandrus, D. Tomanek, and Z. Zhou. "Low-resistance 2D/2D ohmic contacts: a universal approach to high-performance WSe2, MoS2, and MoSe2 transistors." *Nano Letters* 16, no. 3 (2016): 1896-1902.
- [25] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis. "Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure." *Nature* 560, no. 7718 (2018): 340-344.
- [26] Y. Gong, J. Lin, X. Wang, G. Shi, S. Lei, Z. Lin, X. Zou, G. Ye, R. Vajtai, B.I. Yakobson, H. Terrones, M. Terrones, B.K. Tay, J. Lou, S.T. Pantelides, Z. Liu, W. Zhou, P.M. Ajayan. "Vertical and in-plane heterostructures from WS 2/MoS 2 monolayers." *Nature Materials* 13, no. 12 (2014): 1135-1142.
- [27] C. Jin, E.C. Regan, A. Yan, M. Iqbal Bakti Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, and k. Watanabe. "Observation of moiré excitons in WSe2/WS2 heterostructure superlattices." *Nature* 567, no. 7746 (2019): 76-80.
- [28] V.O. Özcelik, J.G. Azadani, C. Yang, S.J. Koester, and T. Low. "Band alignment of two-dimensional semiconductors for designing heterostructures with momentum space matching." *Physical Review B* 94, no. 3 (2016): 035125.
- [29] X. Huang, L. Xu, H. Li, S. Tang, Z. Ma, J. Zeng, F. Xiong, Z. Li, and L.L. Wang. "Two-dimensional PtSe2/hBN vdW heterojunction as photoelectrocatalyst for the solar-driven oxygen evolution reaction: a first principles study." *Applied Surface Science* 570 (2021): 151207.
- [30] Y. Luo, K. Ren, S. Wang, J.P. Chou, J. Yu, Z. Sun, and M. Sun. "First-principles study on transition-metal dichalcogenide/BSe van der Waals heterostructures: a promising water-splitting photocatalyst." *The Journal of Physical Chemistry C* 123, no. 37 (2019): 22742-22751.

- [31] W. Sheng, Y. Xu, M. Liu, G. Nie, J. Wang, and S. Gong. "The InSe/SiH type-II van der Waals heterostructure as a promising water splitting photocatalyst: a first-principles study." *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, no. 37 (2020): 21436-21444.
- [32] Y.L. Hong, Z. Liu, L. Wang, T. Zhou, W. Ma, C. Xu, S. Feng, L. Chen, M.L. Chen, D.M. Sun, and X.Q. Chen. "Chemical vapor deposition of layered two-dimensional MoSi₂N₄ materials." *Science* 369, no. 6504 (2020): 670-674.
- [33] S. Li, W. Wu, X. Feng, S. Guan, W. Feng, Y. Yao, and S.A. Yang. "Valley-dependent properties of monolayer MoSi₂N₄, WSi₂N₄, and MoSi₂As₄." *Physical Review B* 102, no. 23 (2020): 235435.
- [34] S.D. Guo, Y.T. Zhu, W.Q. Mu, L. Wang, and X.Q. Chen. "Structure effect on intrinsic piezoelectricity in septuple-atomic-layer MSi₂N₄ (M= Mo and W)." *Computational Materials Science* 188 (2021): 110223.
- [35] X. Liu, H. Zhang, Z. Yang, Z. Zhang, X. Fan, and H. Liu. "Structure and electronic properties of MoSi₂P₄ monolayer." *Physics Letters A* 420 (2021): 127751.
- [36] Y. Gao, J. Liao, H. Wang, Y. Wu, Y. Li, K. Wang, C. Ma, S. Gong, T. Wang, X. Dong, Z. Jiao, and Y. An. "Electronic transport properties and nanodevice designs for monolayer MoSi₂P₄." *Physical Review Applied* 18, no. 3 (2022): 034033.
- [37] H.T. Nguyen, C.Q. Nguyen, N.A. Poklonski, C. Duque, H.V. Phuc, D.V. Lu, and N.N. Hieu. "Structural, electronic, and transport properties of Janus XMoSiP₂ (S, Se, Te) monolayers: a first-principles study." *Journal of Physics D: Applied Physics* 56, no. 38 (2023): 385306.
- [38] S.G. Rudi, S. Soleimani-Amiri, A. Rezavand, and N. Ghobadi. "Enhanced performance of Janus XMSiY₂ (X= S, Se; M= Mo, W; and Y= N, P) monolayers for photocatalytic water splitting via strain engineering." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 181 (2023): 111561.
- [39] H. Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Bekaroglu, E. Akturk, R. T. Senger, and S. Ciraci. "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 80, no. 15 (2009): 155453.
- [40] M. Xie, S. Zhang, B. Cai, Z. Zhu, Y. Zou, and H. Zeng. "Two-dimensional BX (X= P, As, Sb) semiconductors with mobilities approaching graphene." *Nanoscale* 8, no. 27 (2016): 13407-13413.
- [41] S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P.A. Khomyakov, U.G. Vej-Hansen, and M.E. Lee. "QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools." *Journal of Physics: Condensed Matter* 32, no. 1 (2019): 015901.
- [42] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical Review Letters* 77, no. 18 (1996): 3865.
- [43] M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa, G. Kresse. "Hybrid functionals applied to extended systems." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, no. 6 (2008): 064201.
- [44] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu." *The Journal of Chemical Physics* 132, no. 15 (2010).
- [45] A.Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.P. Chuu, Y. Han, M.H. Chiu, C.C. Cheng, C.W. Yang, K.H. Wei, Y. Yang. "Janus monolayers of transition metal dichalcogenides." *Nature Nanotechnology* 12, no. 8 (2017): 744-749.
- [46] C.Q. Nguyen, Y.S. Ang, S.T. Nguyen, N.V. Hoang, N.M. Hung, and C.V. Nguyen. "Tunable type-II band alignment and electronic structure of C₃N₄/MoSi₂N₄ heterostructure: Interlayer coupling and electric field." *Physical Review B* 105, no. 4 (2022): 045303.
- [47] J. Yu, and W.L. Guo. "Strain tunable electronic and magnetic properties of pristine and semihydrogenated hexagonal boron phosphide." *Applied Physics Letters* 106, no. 4 (2015).
- [48] S. Soleimani-Amiri, N. Ghobadi, A. Rezavand, and S. Gholami Rudi. "First-principles prediction of two-dimensional Janus XMInZ₂ (X= Cl, Br, I; M= Mg, Ca; and Z= S, Se, and Te) with promising spintronic and photocatalytic properties." *Applied Surface Science* 623 (2023): 157020.
- [49] X.X. Li, Z.Y. Li, and J.L. Yang. "Proposed photosynthesis method for producing hydrogen from dissociated water molecules using incident near-infrared light." *Physical Review Letters* 112, no. 1 (2014): 018301.
- [50] K. Kaasbjerg, K.S. Thygesen, and A.P. Jauho. "Acoustic phonon limited mobility in two-dimensional semiconductors: Deformation potential and piezoelectric scattering in monolayer MoS₂ from first principles." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 87, no. 23 (2013): 235312.

- [51] Y. Guo, J. Min, X. Cai, L. Zhang, C. Liu, and Y. Jia. "Two-dimensional type-II BP/MoSi₂P₄ vdW heterostructures for high-performance solar cells." *The Journal of Physical Chemistry C* 126, no. 9 (2022): 4677-4683.
- [52] M.K. Mohanta, A. Rawat, N. Jena, Dimple, R. Ahammed, and A. De Sarkar. "Interfacing boron monophosphide with molybdenum disulfide for an ultrahigh performance in thermoelectrics, two-dimensional excitonic solar cells, and nanopiezotronics." *ACS Applied Materials & Interfaces* 12, no. 2 (2019): 3114-3126.
- [53] X. Cai, Z. Zhang, Y. Zhu, L. Lin, W. Yu, Q. Wang, X. Yang, X. Jia, and Y. Jia. "A two-dimensional MoSe₂/MoSi₂N₄ van der Waals heterostructure with high carrier mobility and diversified regulation of its electronic properties." *Journal of Materials Chemistry C* 9, no. 31 (2021): 10073-10083.
- [54] S.G. Rudi, and S. Soleimani-Amiri. "Modulation of electronic and optical properties of line defected armchair MoS₂ nanoribbon by vacancy passivation." *Journal of Physics: Condensed Matter* 33, no. 18 (2021): 185503.
- [55] Y.B. Wu, C. He, F.S. Han, and W.X. Zhang. "Construction of an arsenene/g-C₃N₄ hybrid heterostructure towards enhancing photocatalytic activity of overall water splitting: a first-principles study." *Journal of Solid-State Chemistry* 299 (2021): 122138.
- [56] K. Ren, J. Yu, and W. Tang. "First-principles study of two-dimensional van der Waals heterostructure based on ZnO and Mg (OH) ₂: A potential photocatalyst for water splitting." *Physics Letters A* 383, no. 29 (2019): 125916.
- [57] K. Cheng, J. Xu, X. Guo, S. Guo, and Y. Su. "2D layered BP/InSe and BP/Janus In₂SeX (X= S or Te) type-II van der Waals heterostructures for photovoltaics: insight from first-principles calculations." *Physical Chemistry Chemical Physics* 25, no. 26 (2023): 17360-17369.