

(Cu,N) 共掺杂 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结的电子和光学性能: 杂化泛函 HSE06

王冠仕 林彦明 赵亚丽 姜振益 张晓东

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

Wang Guan-Shi Lin Yan-Ming Zhao Ya-Li Jiang Zhen-Yi Zhang Xiao-Dong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 233101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181520

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究](#)

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报.2018, 67(18): 187102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

[Ag-Cr 共掺 LiZnP 新型稀磁半导体的光电性质](#)

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报.2018, 67(18): 187101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

[半氢化石墨烯与单层氮化硼复合体系的电子结构和磁性的调控](#)

Tuning the electronic and magnetic property of semihydrogenated graphene and monolayer boron nitride heterostructure

物理学报.2018, 67(16): 167101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180538>

[各 Li 吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究](#)

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报.2018, 67(10): 107103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

[石墨烯在 \$\text{Al}_2\text{O}_3\(0001\)\$ 表面生长的模拟研究](#)

Growth of graphene on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface

物理学报.2017, 66(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217101>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能: 杂化泛函HSE06*

王冠仕 林彦明[†] 赵亚丽 姜振益 张晓东

(西北大学现代物理研究所, 陕西省理论物理前沿重点实验室, 西安 710069)

(2018年8月12日收到; 2018年9月29日收到修改稿)

在密度泛函理论的基础上, 系统地研究了Cu/N(共)掺杂的TiO₂/MoS₂异质结体系的几何结构、电子结构和光学性质. 计算发现, TiO₂/MoS₂异质结的带隙相比于纯的TiO₂(101)表面明显变小, Cu/N(共)掺杂TiO₂/MoS₂异质结体系的禁带宽度也明显地减小, 这导致光子激发能量的降低和光吸收能力的提高. 通过计算Cu/N(共)掺杂TiO₂/MoS₂的差分电荷密度, 发现光生电子与空穴积累在掺杂后的TiO₂(101)表面和单层MoS₂之间, 这表明掺杂杂质体系可以有效地抑制光生电子-空穴对的复合. 此外, 我们计算了在不同压力下TiO₂/MoS₂异质结的几何、电子和光学性质, 发现适当增加压力可以有效提高异质结的光吸收性能. 本文结果表明, Cu/N(共)掺杂TiO₂/MoS₂异质结和对TiO₂/MoS₂异质结加压都能有效地提高材料的光学性能.

关键词: 杂化泛函, 电子结构, 掺杂, 光学性质**PACS:** 31.15.E-, 71.15.Mb, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.67.20181520

1 引言

自20世纪以来人类面临能源危机、环境污染和全球变暖等问题, 因此开发和利用可再生清洁能源已迫在眉睫. 氢能因具有高燃值、燃烧产物对环境无污染等优点而备受关注^[1-3]. 1972年, 日本科学家Fujishima等^[4]利用半导体TiO₂实现了光催化制氢, 从此关于半导体光催化剂的光催化制氢效率的研究备受关注. 迄今为止, 已经开发了多种半导体光催化剂用于光催化分解水制氢, 材料大多集中在具有d⁰电子构型的化合物和具有d¹⁰构型的金属化合物^[5-8]. 其中, 二氧化钛(TiO₂)因成本低、无毒、化学稳定性高、太阳能转换效率高优点被认为是一种有前途的光催化剂^[9-11]. TiO₂在自然界有三个晶相: 锐钛矿、板钛矿和金红石相. 纯板钛矿在自然界很难存在, 所以很少研

究^[12]; 金红石是热动力学最稳定的相, 但其光催化活性较低^[13,14]; 与金红石相比, 锐钛矿型TiO₂由于其优异的光催化性能而备受关注. 因此, 本文选用锐钛矿型TiO₂作为光催化剂材料. 然而, 锐钛矿型TiO₂半导体的禁带宽度为3.2 eV^[15], 只能吸收占太阳光约4%的紫外光($\lambda < 400$ nm). 此外, 锐钛矿型TiO₂的光生电子-空穴对的复合率非常高^[16], 导致其光催化能力降低. 二硫化钼(MoS₂)是类石墨烯的新型层状二维化合物, 属于六方晶系, 其单层MoS₂结构中的Mo原子与S原子、Mo原子与Mo原子之间存在共价键, 是一个类似“三明治”的结构. MoS₂因有良好的光学性质和助催化性质而被广泛研究, 但单层MoS₂的光生电子-空穴复合率高, 导致光催化效率不高. 因此, 提高材料的光催化性能需要从扩大光吸收的范围和抑制光生电子-空穴的复合两方面来实现.

在过去的几十年中, 研究者已经尝试了大量的

* 国家自然科学基金(批准号: 11447030, 51572219)、陕西省自然科学基金(批准号: 2016JQ1038, 2015JM1018)、西北大学自然科学基金(批准号: 14NW23)和西北大学双级一流大学建设项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ymlin@nwu.edu.cn

策略来解决以上问题. 其中, 常用方法是在光催化材料中掺杂各种杂质原子来调节材料的带隙, 例如, 非金属 C, N 和 B 掺杂 TiO_2 [16–18], 金属 Fe 和 Cu 掺杂 TiO_2 [19,20], 能够将光吸收边缘扩展到可见光范围并提高光催化效率. 然而, 单原子掺杂依旧存在一些缺陷, 例如热稳定性低、电子-空穴复合高等. 在此基础上, 为了有效提高材料的光催化性能, 对共掺杂体系进行研究, 例如, 非金属-非金属共掺杂、金属-金属共掺杂和金属-非金属共掺杂 [21–23]. 此外, 构建半导体异质结构是一种通过分离与转移光生电子和空穴来提高半导体材料的光催化活性的有效方法. 例如, 研究发现 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结构能够有效分离光生电子和空穴, 从而增强光催化产氢性能 [24], $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结构有利于光生电子和空穴的快速分离, 实现光催化性能的提高. 因此, 选择合适的共掺杂杂质原子以及构建合适的半导体异质结构能够抑制光生电子-空穴对的复合和增强光催化活性.

最近, Jaiswal 等 [25] 成功制备了 (Cu, N) 共掺杂 TiO_2 材料, 实验结果表明, (Cu, N) 共掺杂 TiO_2 可以增强对可见光的吸收同时降低光生电子空穴的复合. 在光催化制氢的研究中, 人们发现材料表面与水接触具有良好的光催化能力, 而在自然界中, 锐钛矿型 TiO_2 的晶面暴露在真空外的仅有 (101) 和 (001) 两个表面, 其中 TiO_2 (101) 表面占其中的 94%, 性能最稳定. 现在有很多研究者对锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面进行了理论研究, 例如 Sun 等 [26] 和 Yang 等 [27] 研究的锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面的光催化性. 然而, 据我们所知, 关于 (Cu, N) 共掺杂的锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面的电子结构与光学性质方面的理论研究很少. 因此, 本文通过理论计

算分析共掺杂对 TiO_2 (101) 表面光吸收的影响. 另外, 已有研究表明构建 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构可以有效抑制载流子复合, 从而提高 TiO_2 材料的光催化活性 [28–33]. 因此, 根据上述分析, 可以预测 (Cu, N) 共掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构可以有效地分离和转移光生电子与空穴, 同时增加对可见光的吸收.

在本文中, 我们采用杂化泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 的方法系统地计算了 Cu/N(共) 掺杂的锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面和 Cu/N(共) 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构的几何结构、电子结构和光学性质. 对于 Cu/N(共) 掺杂的锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面和 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构, 分别计算了 Cu/N 原子掺杂在不同的间隙和替位掺杂位置的性质. 另外, 我们还分析了 Cu/N(共) 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构界面处的电荷转移, 研究了压力对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结构电子结构和光吸收性质的影响. 本文试图通过构建异质结构、对异质结构进行掺杂和加压来提高 TiO_2 材料的光催化活性.

2 计算模型和方法

本文构建的基础模型有 TiO_2 (101) 表面和单层 MoS_2 . 为保证构建模型的稳定性, 我们对其真空层进行测试, 测试结果如图 1 所示.

如图 1 所示, TiO_2 (101) 表面体系的总能量在真空层大于 15 Å 之后趋于稳定, 因此本文在构建 TiO_2 (101) 表面时设置真空层为 15 Å; 单层 MoS_2 体系的总能量当真空层大于 6 Å 后趋于稳定, 因此单层 MoS_2 的真空层被设为 6 Å. 锐钛矿型 TiO_2 (101) 表面包含 24 个氧原子和 12 个钛原子 (共 36 个原子), 优化后的结构如图 2 (a) 所示. 单层 MoS_2

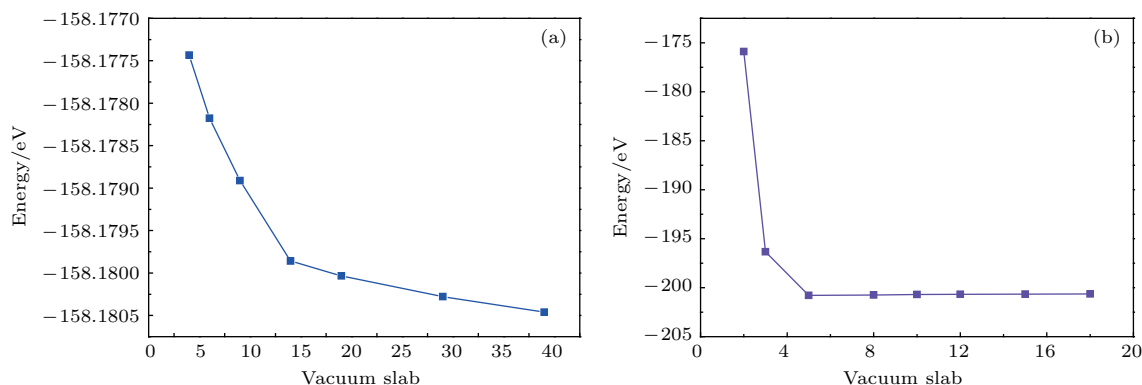


图 1 不同真空层的 (a) TiO_2 (101) 表面和 (b) 单层 MoS_2 的总能量

Fig. 1. Calculated total energy for (a) TiO_2 (101) surface and (b) MoS_2 monolayer with different vacuum spaces.

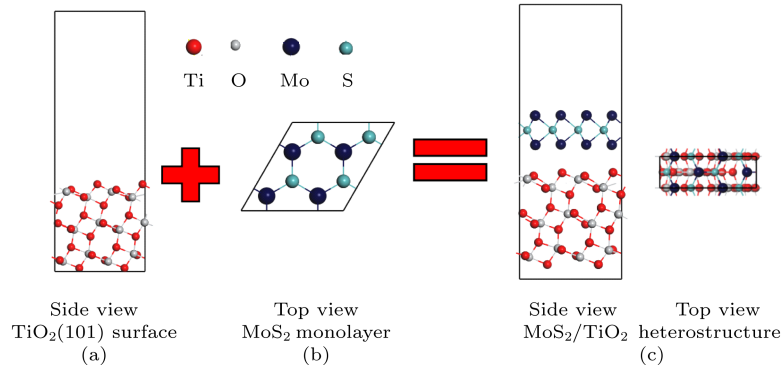


图2 优化后的 (a) 锐钛矿型 TiO₂(101) 表面, (b) 单层 MoS₂ 和 (c) TiO₂/MoS₂ 异质结

Fig. 2. Optimized structures: (a) TiO₂(101) surface; (b) MoS₂ monolayer; (c) TiO₂/MoS₂ heterojunction.

包含8个硫原子和4个钼原子(共12个原子), 结构优化后如图2(b)所示. 利用优化好的TiO₂(101)表面和单层MoS₂结构构建的TiO₂/MoS₂异质结如图2(c)所示. 为得到稳定的TiO₂/MoS₂异质结, 采用的真空层为15 Å, 整个超胞的高度为35 Å. 在研究掺杂对体系的影响时, 考虑了Cu/N(共)掺杂TiO₂(101)表面和TiO₂/MoS₂异质结的各种掺杂位置, 例如N替位O(N@O)或N替位Ti(N@Ti), Cu替位O(Cu@O)或Cu替位Ti(Cu@Ti)等.

本文所有计算都使用VASP (Vienna *ab initio* simulation package)软件包采用PAW方法进行^[34], 利用广义梯度中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 赝势来描述其交换关联和相关势^[35]. 其截断能设置为400 eV, TiO₂(101)表面和TiO₂/MoS₂异质结的几何优化和电子性质计算中 *k* 点网格分别采用 5 × 5 × 1 和 3 × 3 × 1. 优化结构设置能量和力的精度分别为 10⁻⁵ eV 和 0.01 eV/Å, 为了获得更为准确的优化结果, 采用了DFT-D2方法对范德瓦耳斯(van der Waals, VDW)相互作用

进行理论修正, 并用优化好的结构计算其电子和光学性质. 为了准确计算材料的电子和光学性质, 采用杂化泛函(HSE06)方法, 交换关联能 E_{XC}^{HSE} 的表达式如下:

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{SR}(\mu) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\mu) + E_X^{PBE,LR}(\mu) + E_C^{PBE}, \quad (1)$$

式中下标 X 和 C 分别表示交换泛函和关联泛函; μ 为筛选参数, 设置为 0.20 Å⁻¹; 电子-电子相互作用可分为短程(short range, SR)和长程(long range, LR)两部分, 通过混合参数 α 来确定, α 的默认设置为 0.20, 但不同材料 α 值不同. 为了准确计算出材料的电子和光学性质, 通过计算材料带隙测试了参数 α 的取值, 结果如图3所示. 由图3可以发现, α 分别取 0.05 和 0.17 时单层 MoS₂ 和 TiO₂(101) 表面的带隙与实验值(1.90 eV, 2.90 eV)符合, 在测出单层 MoS₂ 和 TiO₂(101) 表面 α 值的基础上, 通过对两个结构 α 值做加权平均, 计算出 TiO₂/MoS₂ 异质结的 α 值为 0.14.

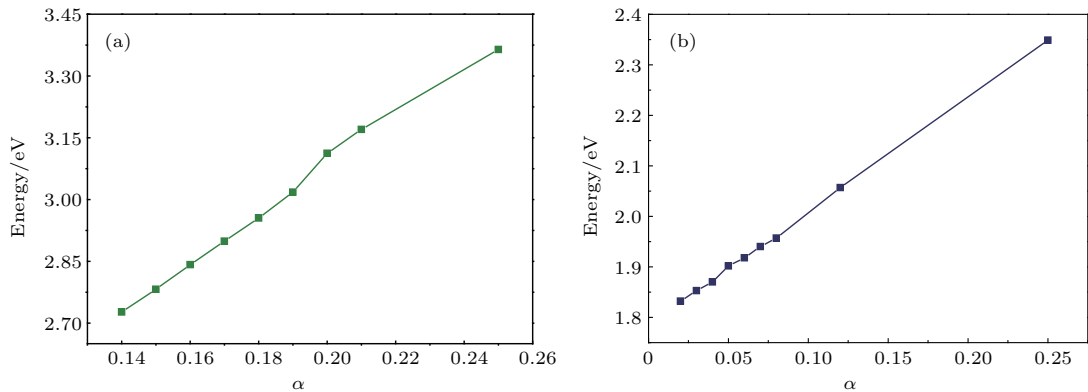


图3 α 参数为不同值时 (a) 锐钛矿 TiO₂(101) 表面和 (b) 单层 MoS₂ 的带隙

Fig. 3. Calculated band gap with different α parameters: (a) TiO₂(101) surface; (b) MoS₂ monolayer.

3 结果与讨论

3.1 几何结构

在研究掺杂体系和复合体系的性质前, 首先分别研究了锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和单层 MoS_2 结构的性质. 钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面优化后, 晶格常数为 $a = b = 3.786 \text{ \AA}$, 几何结构呈锯齿状, MoS_2 优化后的晶格常数 $a = b = 3.19 \text{ \AA}$, 与以前的实验数据相符合 [36–39], 这表明我们的计算方法是正确的.

优化后的 Cu/N(共) 掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的几何结构如图 4 所示, 相应体系的平均键长如表 1 所列. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面中 Ti—O 键的平均键长为 2.001 \AA , N 掺杂 $\text{TiO}_2(101)$ 表面后, 结构中 Ti—O 键的平均键长变化不明显, 然而 Cu 掺杂对 Ti—O 键的影响相对较大, 可能是由于 Cu 原子掺杂引起了局域晶格畸变. N 原子掺杂体系中, Ti—N 键的平均键长与 Ti—O 键的平均键长近似相等, 这可能是由于 N 原子的半径 (0.75 \AA) 与 O 原子 (0.65 \AA) 的半径相差较小. 由于 Cu 原子的半径 (1.57 \AA) 远远大于 O 原子的半径 (0.65 \AA), 所以 Cu 掺杂体系和 (Cu, N) 共掺杂体系中 Cu—Ti 的平均键长 (2.479 \AA , 2.627 \AA) 远远大于纯的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面中 Ti—O 的平均键长. 这些结果表明, (Cu, N) 共掺杂可以引起锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面晶格发生明显的畸变, 进而改变偶极矩, 使得光生电子和空穴对更容易分离. 在单层 MoS_2 中, Mo—S 的键长为 2.411 \AA , 整个结构呈现为三明治形状, 与实验结果相符合 [40].

表 1 优化后的 Cu/N(共) 掺杂的锐钛矿型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的平均键长(单位: Å)

Table 1. Average bond lengths of Cu or/and N doped anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface after geometry optimization (unit: Å).

模型	Ti—O 键/ Å	Ti—N 键/ Å	Cu—Ti 键/ Å
纯 TiO_2	2.001	—	—
N 掺杂	1.980	1.995	—
Cu 掺杂	1.905	—	2.479
(Cu, N) 共掺杂	1.966	1.914	2.627

把优化好的 Cu/N(共) 掺杂 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和单层 MoS_2 构建出 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结, 再次对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结进行几何优化, 其单层 MoS_2 的厚度 (h) 和 Cu/N(共) 掺杂 $\text{TiO}_2(101)$ 表面与单层 MoS_2 之间的垂直距离 (D) 的结果如表 2 所列. 在纯的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结中, 单层 MoS_2 的厚度和 $\text{TiO}_2(101)$ 表面与单层 MoS_2 之间的垂直距离分别为 $h = 2.964 \text{ \AA}$ 和 $D = 2.891 \text{ \AA}$. 当掺杂 N 原子后, MoS_2 厚度 (h) 和 $\text{TiO}_2(101)$ 表面与单层 MoS_2 之间垂直距离 (D) 变化不大. Cu 掺杂和 (Cu, N) 共掺杂 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结中单层 MoS_2 的厚度 (h) 均有所增大, 同时 Cu 掺杂和 (Cu, N) 共掺杂体系的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面与单层 MoS_2 之间的垂直距离 (D) 相比于纯的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结明显减小, 这是由于较长的 Cu—Ti 键减小了 Cu 原子与单层 MoS_2 之间的垂直距离, 从而增强了 $\text{TiO}_2(101)$ 表面与单层 MoS_2 之间的相互作用力. 这些异质结中的垂直距离 (D) 均为范德瓦耳斯平衡间距.

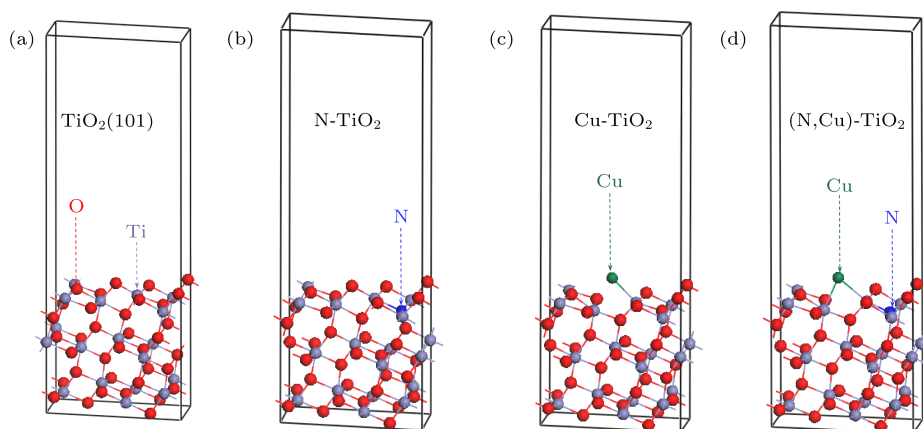


图 4 优化后的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的超胞模型 (a) 纯 TiO_2 ; (b) N 掺杂 $\text{TiO}_2(\text{N}@\text{O})$; (c) Cu 掺杂 $\text{TiO}_2(\text{Cu}@\text{O})$; (d) (Cu, N) 共掺杂 $\text{TiO}_2(\text{Cu}@\text{O}\&\text{N}@\text{O})$

Fig. 4. Optimized supercell models of anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface: (a) Pure TiO_2 ; (b) N doped $\text{TiO}_2(\text{N}@\text{O})$; (c) Cu doped $\text{TiO}_2(\text{Cu}@\text{O})$; (d) (Cu, N) codoped $\text{TiO}_2(\text{Cu}@\text{O}\&\text{N}@\text{O})$.

表2 单层 MoS₂ 的厚度 (h) 和单层 MoS₂ 与 Cu/N(共) 掺杂 TiO₂(101) 表面之间的垂直距离 (D)

Table 2. Thickness (h) of the MoS₂ and the vertical separation (D) between MoS₂ and Cu or/and N doped TiO₂ (101) surface.

模型	$h/\text{\AA}$	$D/\text{\AA}$
纯 TiO ₂ /MoS ₂	2.964	2.871
N-TiO ₂ /MoS ₂	3.084	2.771
Cu-TiO ₂ /MoS ₂	3.104	2.049
(Cu, N)-TiO ₂ /MoS ₂	3.173	1.552

3.2 缺陷形成能

为了解不同生长环境下掺杂体系的稳定性, 我们根据以下公式计算了不同替位掺杂体系的形成能:

$$E_f = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - \mu_N - \mu_{Cu} + \mu_O + \mu_{Ti}. \quad (2)$$

间隙位置掺杂体系的形成能计算公式如下:

$$E_f = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - \mu_N - \mu_{Cu} + \mu_O + \mu_{Ti}, \quad (3)$$

其中 $E(\text{doped})$ 和 $E(\text{pure})$ 分别表示掺杂体系和纯锐钛矿 TiO₂(101) 表面的总能量. 化学势 μ_N 和 μ_O 分别从自由分子 N₂ ($\mu_N = \mu(\text{N}_2)/2$) 和 O₂ ($\mu_O = \mu(\text{O}_2)/2$) 的基态能量中得出, Cu 和 Ti 的

化学势分别从其块状材料基态能量得出. 然而, 形成能计算有富 Ti 和富 O 两种情况^[41]. 结构中 Ti 和 O 的化学势满足 $\mu_{Ti} + 2\mu_O = \mu(\text{TiO}_2)$, 在富 Ti 条件下, μ_{Ti} 取块体 Ti 的化学势, O 的化学势为 $\mu_O = (\mu(\text{TiO}_2) - \mu_{Ti})/2$. 在富 O 条件下, μ_O 取 O₂ 分子的基态能量 ($\mu_O = \mu(\text{O}_2)/2$), $\mu_{Ti} = \mu(\text{TiO}_2) - \mu(\text{O}_2)$.

不同掺杂情况下缺陷形成能计算结果如表 3 所示, E_f 越小就意味着杂质原子越容易在 TiO₂(101) 表面掺杂. 在选择替位掺杂位置时, 计算结果显示替换 TiO₂(101) 表面顶层原子 (靠近真空层位置) 的形成能相比于替位内部原子 (远离真空层位置) 都稍小一些, 因此, 替位顶层原子的结构更容易形成. 而 TiO₂(101) 表面的顶层存在配位数分别为 2 和 3 的两种 O 原子, 通过分别计算其缺陷形成能得出 Cu 和 N 替位配位数分别为 2 和 3 时的 O 原子时形成能最小. 因此, 下文中的 Cu@O, N@O 体系指所替位的 O 原子的配位数分别为 2 和 3 的顶层氧原子的掺杂体系. 对于 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂(101) 表面, 在富 Ti 生长条件下, Cu@O 和 N@O 的缺陷形成能远小于其他掺杂体系, 其几何形状如图 4 (b) 和图 4 (c) 所示. 在富 O 的生长环境下, Cu@Ti 的缺陷形成能远小于其他掺杂体系. 结果表明, 在富 Ti 条件下, O 离子更容易被 N 和 Cu 杂质取代, 而在富 O 条件下, Ti 离子更容易被 Cu 杂质取代. 对于 Cu 和 N 共掺杂的 TiO₂(101) 表面

表3 Cu/N(共) 掺杂的锐钛矿 TiO₂(101) 表面和 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂/MoS₂ 异质结的缺陷形成能
Table 3. Defect formation energy of Cu or/and N doped anatase TiO₂(101) surface and TiO₂/MoS₂ heterostructure.

TiO ₂ 掺杂体系	缺陷形成能/eV		TiO ₂ /MoS ₂ 掺杂体系	缺陷形成能/eV	
	Ti-rich	O-rich		Ti-rich	O-rich
Cu@Ti	11.997	-2.355	Cu@Ti	11.558	-2.795
Cu@O	-5.123	2.054	Cu@O	-5.786	1.390
N@Ti	17.153	2.801	N@Ti	17.388	3.035
N@O	-1.869	5.308	N@O	-2.064	5.112
Cu (间隙)	-2.130		Cu (间隙)	-1.843	
N (间隙)	4.711		N (间隙)	4.676	
Cu@Ti&N@Ti	17.405	10.229	Cu@Ti&N@Ti	26.702	-2.003
Cu@Ti&N@O	10.120	2.943	Cu@Ti&N@O	9.437	2.260
Cu@O&N@Ti	9.861	2.685	Cu@O&N@Ti	9.938	2.761
Cu@O&N@O	-9.146	5.708	Cu@O&N@O	-9.157	5.196
Cu&N (间隙)	0.547		Cu&N (间隙)	0.193	

(表 3), 在富 Ti 生长条件下, Cu@O 和 N@O 的缺陷形成能远小于其他共掺杂位置的体系, 几何结构如图 4(d) 所示. 尤其在富 Ti 条件下, Cu@O 和 N@O 的缺陷形成能为 -9.146 eV, 表明 Cu@O 和 N@O 的替位掺杂很容易形成. 同样, 对于 Cu 或/和 N 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结, 在富 Ti 条件下, Cu@O 和 N@O 的缺陷形成能为最小, 表明 Cu@O 和 N@O 很容易在异质结中形成. 因此本文选取 Cu 和 N 替代 O 的结构来计算结构的相关性质.

3.3 电子态密度和电荷转移分析

为了研究 Cu/N(共) 掺杂对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结光催化活性和光吸收性能的影响, 通过杂化泛函计算了 Cu/N(共) 掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面和 Cu/N(共) 掺杂 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结的态密度, 结果如图 5 所示.

图 5 描述了所有体系的总态密度 (total den-

sity of states, TDOS) 和对应的所有体系分波态密度 (partial density of states, PDOS). 由图 5(a) 和图 5(a') 可以发现, $\text{TiO}_2(101)$ 表面的带隙为 2.90 eV, 其价带顶 (value based management, VBM) 主要由 O 2p 态提供, 导带底 (conduction band minimum, CBM) 主要由 Ti 3d 态组成, 这与实验结果相符合, 表明本文计算结果的正确性. 与纯的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面态密度相比, N 掺杂后对 $\text{TiO}_2(101)$ 表面的导带和价带位置影响不大, 但在带隙中存在 N 2p 的杂质态 (图 5(b) 和图 5(b')), 这种杂质态可以增强材料在可见光范围的光吸收, 提高材料对可见光的利用. Cu 掺杂体系的禁带中存在 Cu 3d 杂质态 (图 5(c) 和图 5(c')), 同样能够提高材料的光催化活性. 由图 5(d) 和图 5(d') 得出在 (Cu, N) 共掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面中, 由于 Cu 和 N 的协同作用, 使得体系的带隙明显减小, 这样能有效提高材料对可见光的利用率.

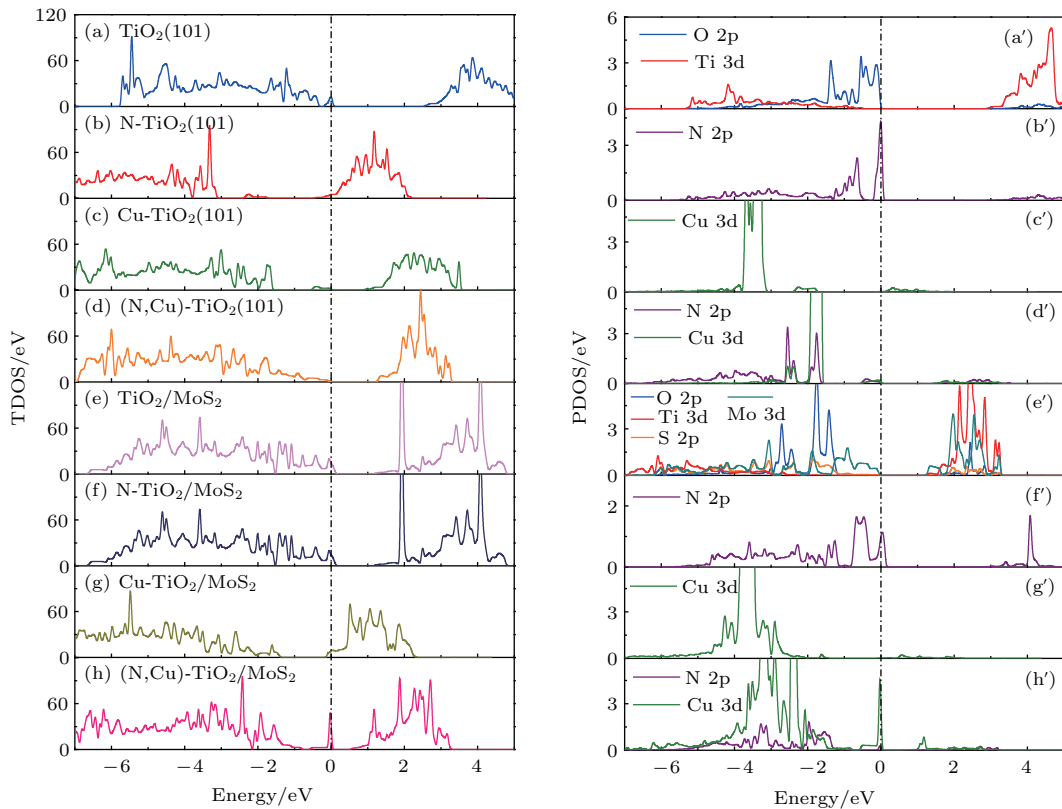


图 5 (共) 掺杂体系的 TDOS 和 PDOS 图 (a) 和 (a') 纯的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面; (b) 和 (b') N 掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面; (c) 和 (c') Cu 掺杂的 $\text{TiO}_2(101)$ 表面; (d) 和 (d') (N,Cu) 共掺杂 $\text{TiO}_2(101)$ 表面; (e) 和 (e') 纯的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (f) 和 (f') N- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (g) 和 (g') Cu- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (h) 和 (h') (N, Cu)- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ (费米能级设置为 0)

Fig. 5. Calculated TDOS and PDOS of (co) doping systems: (a) and (a') Pure TiO_2 (101) surface; (b) and (b') N doped TiO_2 (101) surface; (c) and (c') Cu doped $\text{TiO}_2(101)$ surface; (d) and (d') (N, Cu) doped $\text{TiO}_2(101)$ surface; (e) and (e') pure $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (f) and (f') N- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (g) and (g') Cu- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$; (h) and (h') (N, Cu)- $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ (The Fermi level is set to zero).

关于TiO₂/MoS₂异质结的态密度, 计算结果表明TiO₂/MoS₂异质结的带隙(1.38 eV, 见图5(e))比纯的TiO₂(101)表面带隙(2.90 eV)明显减小. 这意味着在TiO₂/MoS₂异质结中电子能容易地从价带转移到导带, 导致光吸收能力提高. 在Cu和N掺杂TiO₂/MoS₂异质结后, 态密度的结果如图5(f)和图5(g)所示, 体系的带隙有所减小, 但变化不明显. 当(Cu, N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结时(图5(h)), 由于Cu和N协同作用, 在带隙中费米面附近出现了Cu 3d轨道提供的杂质态, 这种杂质态可以起到桥梁作用, 使低能光生电子从价带先跃迁到杂质带再到导带, 从而增强对低能光子的吸收, 可以促进电子空穴对分离, 提高材料对可见光的利用率.

为了更清晰地了解Cu/N(共)掺杂异质结体

系中TiO₂(101)表面和MoS₂单层之间的电荷转移, 计算了Cu/N(共)掺杂TiO₂/MoS₂异质结的差分电荷密度. 计算三维差分电荷密度的公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{(\text{Cu or/and N})\text{-TiO}_2/\text{MoS}_2} - \rho_{(\text{Cu or/and N})\text{-TiO}_2} - \rho_{\text{MoS}_2}, \quad (4)$$

其中 $\rho_{(\text{Cu or/and N})\text{-TiO}_2/\text{MoS}_2}$, $\rho_{(\text{Cu or/and N})\text{-TiO}_2}$ 和 ρ_{MoS_2} 分别表示Cu/N(共)掺杂的TiO₂/MoS₂异质结、Cu/N(共)掺杂的TiO₂(101)表面和单层MoS₂的电荷密度. 除此之外, 通过沿*x-y*平面的积分电子密度差法计算了平面平均差分电荷密度, 公式如下:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\text{avg}}(z) &= \int_{\Sigma(z)} \Delta\rho(r) dx dy \\ &= \sum_{ij} \Delta\rho_{i,j} \Delta x_i \Delta y_j, \end{aligned} \quad (5)$$

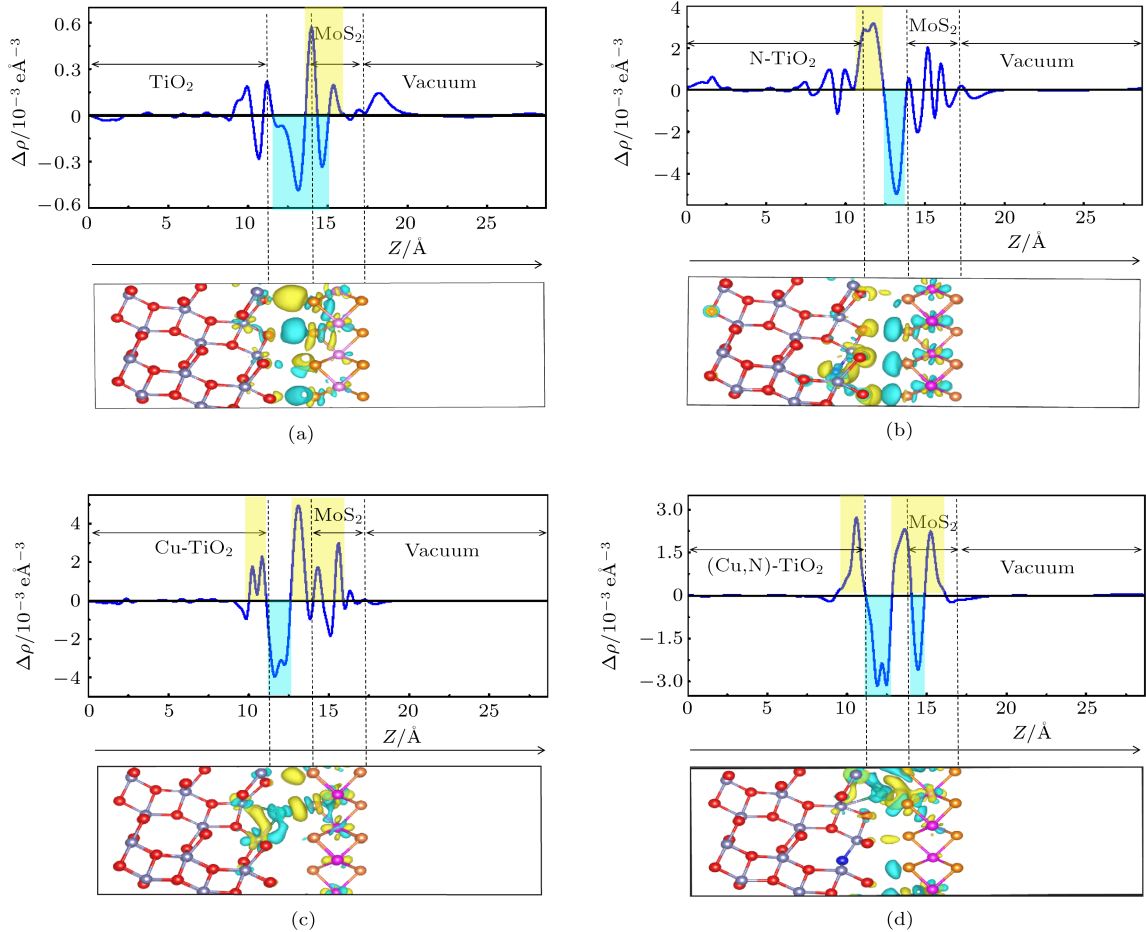


图6 (a) 纯TiO₂/MoS₂, (b) N-TiO₂/MoS₂, (c) Cu-TiO₂/MoS₂, (d) (Cu,N)-TiO₂/MoS₂的差分电荷密度图(每个分图上面的是*z*方向上的平面平均差分电荷密度, 正值表示电子积累, 负值表示电子耗尽; 下面是三维差分电荷密度图, 黄色和青色区域分别表示电子积累和耗尽)

Fig. 6. Charge density difference: (a) Pure TiO₂/MoS₂; (b) N-TiO₂/MoS₂; (c) Cu-TiO₂/MoS₂; (d) (Cu, N)-TiO₂/MoS₂ (Top of a function of position in the *z*-direction, the positive value indicates electron accumulation, and the negative value indicates electron depletion. Bottom of three dimensional charge density difference, the yellow and cyan areas indicate electron accumulation and depletion, respectively).

其中 z 轴是沿界面法线的方向, x - y 平面是垂直于 z 轴的超截面; i 和 j 分别表示 a 轴和 b 轴格. 计算结果如图 6 所示.

图 6 中分别描述了 TiO₂/MoS₂ 体系、N-TiO₂/MoS₂ 体系、Cu-TiO₂/MoS₂ 体系和 (Cu,N)-TiO₂/MoS₂ 体系平面和三维差分电荷密度图. 在平面差分电荷密度图中, 正值方向表示电荷积累, 负值方向表示电荷耗尽. 在三维差分电荷密度图中, 青色区域表示电荷耗尽, 黄色区域表示电荷累积. 三维差分电荷密度图表明, 在 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂(101) 表面和 MoS₂ 单层之间电荷发生转移. 图 6(a) TiO₂/MoS₂ 体系差分电荷密度图可以看出, 电荷由 TiO₂(101) 表面转移向 MoS₂ 单层. 由图 6(b) 可以看出, 当 N 原子掺杂 TiO₂/MoS₂ 异质结后, 电荷由 MoS₂ 转移向 TiO₂(101) 表面, 并且电荷转移量也有所增加, 这是 N 原子掺杂引起了电荷转移的变化. 在 Cu 掺杂和 (Cu, N) 共掺杂的 TiO₂/MoS₂ 异质结中, 电荷由异质结界面的原子分别转移向 TiO₂ 和 MoS₂ 两侧(图 6(c) 和图 6(d)), 这可能是由于 Cu 原子附近的电荷发生转移引起的. 以上结果表明, 本文研究的几种掺杂能够有效提高复合体系电荷转移能力, 抑制光生电子和空穴的复合, 从而提高材料的光催化活性.

3.4 光学性质

作为光催化剂, 高效吸收太阳光是它的基本需求, 尤其是对可见光的吸收. 为了探索对可见光吸收的机理, 通过理论计算了材料对紫外和可见光吸收光谱. 为了很好地比较, 通过偶极子近似中的费米黄金法则, 计算了纯 TiO₂(101) 表面、单层 MoS₂, Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂(101) 表面和 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂/MoS₂ 异质结的频率相关介电矩阵. 介电函数的虚部表达式如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 = & \frac{ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle kn|\mathbf{p}|kn'\rangle|^2 \\ & \times f(kn)(1 - f(kn')) \\ & \times \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\hbar\omega$ 是入射光子的能量, 代表动量算符; $r(\hbar/i)(\partial/\partial x)$ 是电子波函数; $f(kn)$ 是费米函数. 通过 Kramer-Kronig 变换从虚部求出介电函数的实部. 吸收系数 $I(\omega)$ 由 $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 导出, 公式

如下:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

考虑到介电函数的张量性质, ε_1 和 ε_2 取沿 x , y , z 方向的平均值. 而在计算吸收系数时, 按照目前 VASP 程序的理论, 考虑了带间跃迁, 例如在 (6) 式中, 计算虚部时涉及到带间跃迁的 kn 和 kn' 两个态. 上述关系是能带结构和光学性质分析的理论基础, 反映了不同能级之间电子跃迁引起的吸收光谱机理.

半导体光催化剂的光学性质是其光催化性能的关键因素之一. 因此, 本文详细计算了 TiO₂(101) 表面和 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂(101) 表面的吸收光谱, 结果如图 7 所示. 图 7(a) 描述了 Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂(101) 表面的光吸收图, 并将计算结果与实验吸收光谱^[42] (图 7(b)) 进行了比较. 图 7(c) 中包括了 TiO₂/MoS₂ 异质结、Cu/N(共) 掺杂的 TiO₂/MoS₂ 异质结的吸收光谱. 单层 MoS₂, TiO₂(101) 表面和 TiO₂/MoS₂ 异质结的吸收光谱如图 7(d) 所示.

结果表明, 由于锐钛矿型 TiO₂(101) 表面的禁带宽度 (2.90 eV) 较大, 所以它只能吸收紫外光, 而对可见光不能有效利用. 通过给 TiO₂(101) 表面掺杂能够有效改善这一缺陷.

例如 N 掺杂 TiO₂(101) 表面后, 体系的带隙变为 2.58 eV, 在近紫外光区域中和可见光 ($\lambda < 500$ nm) 区域光吸收效率明显增加. 对于 Cu 掺杂的 TiO₂(101) 表面, Cu 3d 轨道影响体系的禁带宽度, 使体系在可见光区域内具有良好的光吸收率. 对于 (Cu, N) 共掺杂 TiO₂(101) 表面, Cu 和 N 杂质共掺杂的协同效应导致禁带宽度缩小, 使体系对可见光的吸收大大增强. 结果可能是 (Cu, N) 共掺杂 TiO₂(101) 表面导致可见光光催化活性提高和光吸收边缘明显红移. 计算结果与实验数据相符合 (图 7(b)). 为了提高 TiO₂(101) 表面的光催化活性, 构建出 TiO₂/MoS₂ 异质结. 计算 TiO₂/MoS₂ 异质结的光吸收性能, 结果如图 7(d) 所示. 从图 7(d) 可以看出, TiO₂/MoS₂ 异质结相比 TiO₂(101) 表面的可见光来说, 其光催化活性提高了, 光吸收边缘明显发生了红移. 结果表明, 构建异质结能够有效提高材料对太阳光的利用. 为了进一步提高材料对太阳光的利用, 我们构造 Cu/N(共) 掺杂到 TiO₂/MoS₂ 异质结中 TiO₂(101) 表面的结构, 计算

出各种结构的光吸收性能,结果如图7(b)所示.与TiO₂/MoS₂异质结的光学性质相比,由于N 2p轨道影响,N-TiO₂/MoS₂体系在近紫外光区域和可见光($\lambda < 630$ nm)区域中的光吸收性能明显增加.计算Cu-TiO₂/MoS₂体系的光催化性能,结果表明

它在可见光范围内的光吸收略有增强.相比于单掺杂体系,(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂体系对于太阳光的吸收能力有着显著的提高.总而言之,异质结的形成和Cu/N(共)掺杂到TiO₂/MoS₂异质结都可以增强光吸收,并改变吸收边缘.

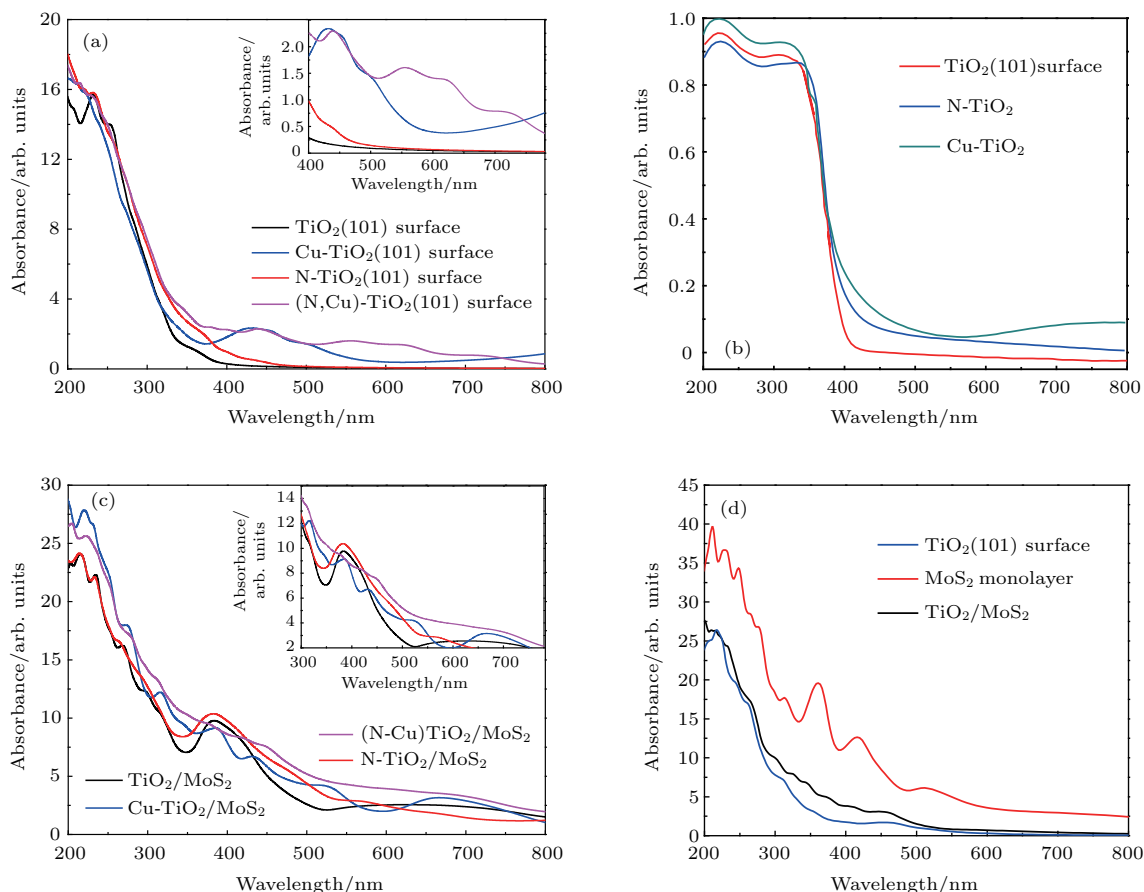


图7 (a) 掺杂 TiO₂(101) 表面的光学吸收光谱; (b) 掺杂 TiO₂(101) 表面的光学吸收光谱的实验数据; (c) 掺杂 TiO₂/MoS₂ 异质结的光学吸收光谱; (d) TiO₂(101) 表面、单层 MoS₂ 和 TiO₂/MoS₂ 异质结的光学吸收光谱
 Fig. 7. (a) Optical absorption spectra of doping TiO₂(101) surface; (b) experimental data of optical absorption spectra of doping TiO₂(101) surface; (c) optical absorption spectra of doping TiO₂/MoS₂ heterostructure systems; (d) optical absorption spectra of TiO₂(101) surface, MoS₂ monolayer and TiO₂/MoS₂ heterostructure systems.

3.5 压力对 TiO₂/MoS₂ 异质结的影响

在以上研究的基础上,继续研究了压强对TiO₂/MoS₂异质结复合材料光催化性能的影响.采用的模型为优化好的TiO₂/MoS₂异质结.对TiO₂/MoS₂异质结分别施加10, 20, 30, 40, 50 GPa的静水压,并计算在不同压力下的电子结构和光学性质.结果发现,压强增加导致体系的晶格常数以及体系的真空层都逐渐减小,整个结构均处于压缩状态.

图8(a)中给出了体系总能量随压强变化的关系,从图8(a)中可以看出,从10 GPa到50 GPa体

系总能随压强线性增长,这说明体系随着压强的增加稳定性在减弱.因为在TiO₂/MoS₂异质结几何结构优化后,晶体结构中的各原子都达到了最稳定的平衡状态,总能量达到最低状态,但随着外界压强的增大,晶体势能逐渐增大,从而体系的总能量也增加.图8(b)和图8(c)分别描述了体系的态密度和光学性质.从图8(b)中可以发现,随着压强的增加体系禁带宽度逐渐减小,但不同范围的压强对带隙影响大小不一样.例如,在体系分别加0 GPa和10 GPa的压强时,两状态体系的禁带宽度无明显变化,说明体系加10 GPa的压强对体系电子性

能影响不大. 当体系施加的压强逐渐从10 GPa增加到30 GPa时, 体系带隙明显减小(0.15 eV). 然而当给体系施加压强增加到40 GPa时, 体系禁带宽度相对于30 GPa出现明显减小(0.35 eV), 这可能是由于体系发生相变导致. 当压强增加到50 GPa时, 体系的带隙变为0.30 eV. 这表明, 通过加压可以有效地减小体系的带隙. 从图8(c)中可以看出, 当给体系施加10 GPa的压强后, 复合材料对近紫

外区的吸收能力有显著的提高, 并对400—700 nm范围的可见光吸收能力也有提高, 吸收波峰向可见光转移. 随着对复合材料继续加压, 复合体系对近紫外和可见光的吸收性能依次提高. 当对复合体系的压强施加到50 GPa时, 复合体系对450—800 nm区域的光吸收能力有明显提高. 这表明, 通过给复合材料加压可以有效提高材料的光学性质.

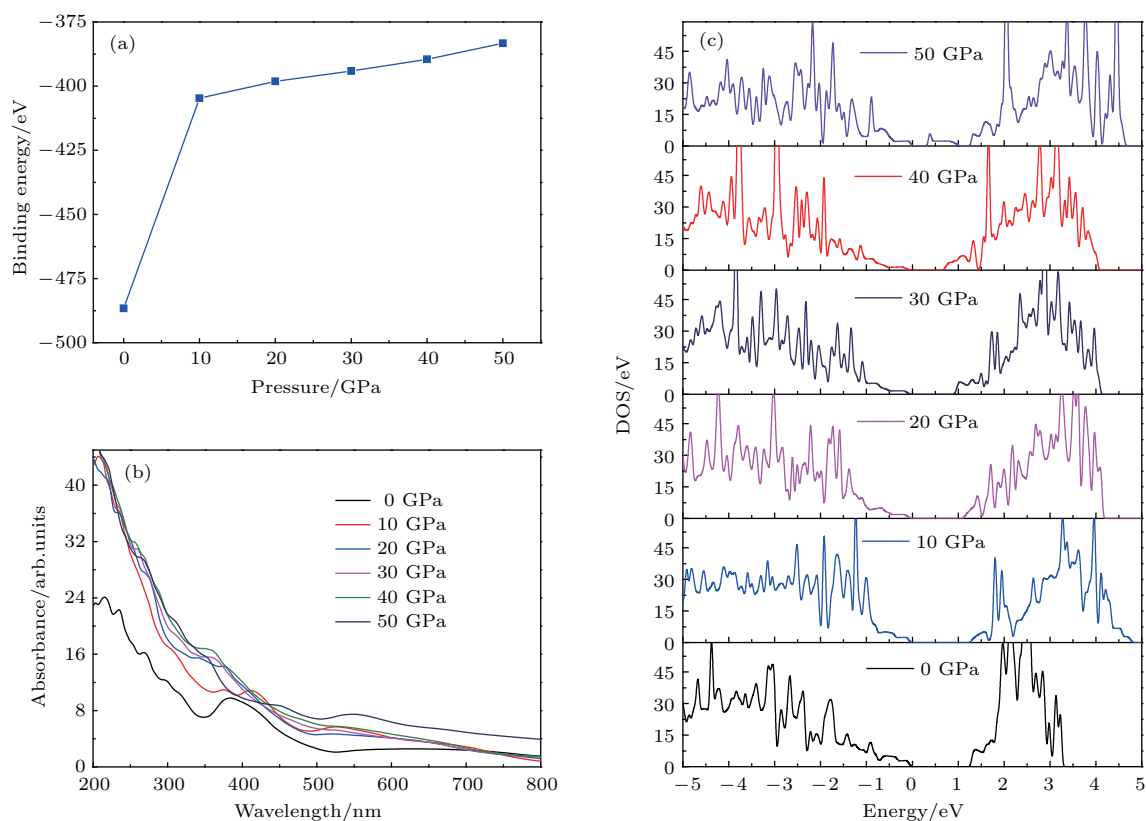


图8 TiO₂/MoS₂ 异质结在不同压强下的 (a) 结合能, (b) 光吸收谱和 (c) 态密度

Fig. 8. (a) Formation energy diagram, (b) optical absorption map and (c) density of state of TiO₂/MoS₂ heterostructure at different pressures.

4 结 论

本文采用杂化密度泛函方法对TiO₂/MoS₂异质结、Cu/N(共)掺杂的TiO₂(101)表面和Cu/N(共)掺杂的TiO₂/MoS₂异质结结构的电子结构和光学性质进行了研究. 结果表明, TiO₂/MoS₂异质结比纯TiO₂(101)表面的带隙明显减小, (Cu, N)共掺杂诱导TiO₂/MoS₂异质结带隙中出现了N 2p和Cu 3d杂质态, 减小了光生电子-空穴的复合率, 提高了材料对可见光的吸收能力. 计算了Cu/N(共)掺杂的TiO₂/MoS₂异质结的差分电荷密度, 发现电荷最终会由异质结的一侧转移到另一侧, 有效抑

制了光生电子-空穴的复合. 因此, Cu/N(共)掺杂的TiO₂/MoS₂异质结光催化剂具有令人满意的光催化活性. 除此之外, 计算了压力对复合材料光催化性能的影响, 发现通过施加压力可以有效提高材料的光催化活性. 这些理论计算可以为实验提供一个引导与理论解释.

参考文献

- [1] Kwon W W, Han H, Kim J H 2017 *Energy* **103** 226
- [2] Rahmouni S, Negrou B, Settou N, Dominguez J, Gouareh A 2017 *Energy* **42** 1383
- [3] Lewis N S, Nocera D G 2006 *Science* **103** 15729

- [4] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [5] Ishikawa A, Takata T, Kondo J N, Hara M, Kobayashi H, Domen K 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13547
- [6] Maeda K, Takata T, Hara M, Saito N, Inoue Y, Kobayashi H, Domen K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8286
- [7] Maeda K, Teramura K, Lu D, Takata T, Saito N, Inoue Y, Domen K 2006 *Nature* **440** 295
- [8] Lee Y, Terashima H, Shimodaira Y, Teramura K, Hara M, Kobayashi H, Domen K, Yashima M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 1042
- [9] Chen X, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 289
- [10] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B 2002 *Science* **297** 2243
- [11] Yin S, Zhang Q, Saito F, Sato T 2003 *Chem. Lett.* **32** 358
- [12] Ohtani B, Handa J I, Nishimoto S I, Kagiya T 1985 *Chem. Phys. Lett.* **120** 292
- [13] Ellselami L, Dapozze F, Fessi N, Houas A, Guillard C 2018 *Process. Saf. Environ.* **113** 109
- [14] Jung H S, Kim H 2009 *Electron. Mater. Lett.* **5** 73
- [15] Tehare K K, Bhande S S, Mutkule S U, Stadler F J, Ao J P, Mane R S, Liu X 2017 *J. Alloys Compd.* **704** 187
- [16] Meng A, Zhang J, Xu D, Cheng B, Yu J 2016 *Appl. Catal. B* **198** 286
- [17] Cheng X, Yu X, Xing Z, Yang L 2016 *Arab. J. Chem.* **9** 1706
- [18] Wang W K, Chen J J, Gao M, Huang Y X, Zhang X, Yu H Q 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **195** 69
- [19] Xu C, Zhang Y, Chen J, Lin J, Zhang X, Wang Z, Zhou J 2017 *Appl. Catal. B: Environ.* **204** 324
- [20] Zhang W, Yin J, Tang X, Zhang P, Ding Y 2017 *Physica* **85** 259
- [21] Brindha A, Sivakumar T 2017 *J. Photoch. Photobio. A: Chem.* **340** 14
- [22] Ren D, Li H, Cheng X 2015 *Solid. State. Commun.* **223** 54
- [23] Kalantari K, Kalbasi M, Sohrabi M, Royaei S J 2017 *Ceram. Int.* **43** 973
- [24] Yan J, Wu H, Chen H, Zhang Y, Zhang F, Liu S F 2016 *Appl. Catal. B: Environ.* **191** 130
- [25] Jaiswal R, Bharambe J, Patel N, Dashora A, Kothari D C, Miotello A 2015 *Appl. Catal. B: Environ.* **168** 333
- [26] Sun L, Xian Z, Cheng X 2012 *Langmuir* **28** 5882
- [27] Yang C T, Balakrishnan N, Bhethanabotla V R 2017 *J. Phys. Chem. C* **118** 4702
- [28] He H, Lin J, Fu W, Wang X, Wang H 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600464
- [29] Tao J G, Chai J W, Guan L X, Pan J S, Wang S J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 081602
- [30] Zhang J, Huang L, Lu Z, Jin Z, Wang X 2016 *J. Alloys Compd.* **688** 840
- [31] Yang X, Huang H, Jin B, Luo J, Zhou X 2016 *RSC. Adv.* **6** 107075
- [32] Yuan Y J, Ye Z J, Lu H, Hu B, Li Y H, Chen D, Zhong J S, Yu Z T, Zou Z 2016 *ACS Catal.* **6** 532
- [33] Liu X, Xing Z, Zhang Y, Li Z, Wu X, Tan S, Yu X, Zhu Q, Zhou W 2017 *Appl. Catal. B: Environ.* **201** 119
- [34] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [35] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [36] Zhao S, Xue J, Kang W 2014 *J. Chem. Phys. Lett.* **595** 35
- [37] Zhang J J, Gao B, Dong S 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155430
- [38] Shirley R, Kraft M, Inderwildi O R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075111
- [39] Zhang J F, Zhou P, Liu J J, Yu J G 2014 *Chem. Chem. Phys.* **16** 20382
- [40] Ataca C, Sahin H 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8983
- [41] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [42] Tahir M, Tahir B 2016 *Appl. Surf. Sci.* **377** 244

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study*

Wang Guan-Shi Lin Yan-Ming[†] Zhao Ya-Li Jiang Zhen-Yi Zhang Xiao-Dong

(Shaanxi Key Laboratory for Theoretical Physics Frontiers, Institute of Modern Physics,
Northwest University, Xi'an 710069, China)

(Received 12 August 2018; revised manuscript received 29 September 2018)

Abstract

Anatase titanium dioxide (TiO₂) has attracted much attention due to its excellent photocatalytic properties. However, the band gap of anatase TiO₂ is 3.2 eV, which can absorb only about 4% of the ultraviolet light ($\lambda < 400$ nm). Molybdenum disulfide (MoS₂) is a new layered two-dimensional compound semiconductor, and it has been widely studied for its preferably optical absorption and photocatalytic properties. Moreover, the high recombination rate of photoexcited electron-hole of monolayer MoS₂ leads to low photocatalytic efficiency. In this work, based on Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) hybrid density functional theory, the geometric structure, electronic structure, optical properties, charge transfer and effect of pressure on structure of Cu/N doped TiO₂/MoS₂ heterostructures are systematically studied. The interface interaction between anatase TiO₂(101) surface and monolayer MoS₂ shows that TiO₂ and MoS₂ form a van der Waals heterostructure. The defect formation energy is calculated to demonstrate that Cu@O&N@O is the most stable codoping site. The result of the density of states shows that the band gap of TiO₂/MoS₂ heterojunction is 1.38 eV, which is obviously smaller than that of the pure anatase TiO₂(101) surface (2.90 eV). The band gap of Cu/N doped TiO₂/MoS₂ heterojunction obviously decreases, and an impurity band provided by Cu 3d orbitals appears in the forbidden band, which leads to the decrease of the photon excitation energy and the enhancement of the optical absorption capacity. The x - y planar averaged and three-dimensional charge density difference of Cu/N doped TiO₂/MoS₂ are also calculated. It is found that there are electrons' and holes' accumulation in the doped anatase TiO₂(101) surface and the single layer MoS₂, showing that the Cu/N doping can effectively reduce the recombination of the photoexcited electron hole pairs. Calculated optical absorption spectra show that Cu/N doped TiO₂/MoS₂ system has obvious improvement in the absorption of visible light. In addition, we calculate the geometrical, electronic and optical absorption spectra of TiO₂/MoS₂ heterojunction under different pressures. The results show that the appropriate increase of pressure can effectively improve the optical absorption properties of heterojunction and Cu/N doped TiO₂/MoS₂ heterojunction and TiO₂/MoS₂ heterojunction can effectively improve the optical properties of the material. These findings are helpful in understanding the photocatalytic mechanism and relevant experimental observations.

Keywords: hybrid functionals, electronic structures, doping, optical properties

PACS: 31.15.E-, 71.15.Mb, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20181520

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11447030, 51572219), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2016JQ1038, 2015JM1018), the Science Foundation of Northwest University, China (Grant No. 14NW23), and the Double First-class University Construction Project of Northwest University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: ymlin@nwu.edu.cn