

非金属杂质掺杂锐钛矿相 TiO_2 引起的光谱红移效应

冯 庆

(重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 400046)

摘要 运用基于局域密度泛函和赝势的第一性原理方法从理论上研究了非金属杂质 C, N, S 掺杂锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构和电子性质。研究发现, 非金属杂质在晶体内部发生氧化、相邻键连的 Ti 原子发生轻微的还原。通过对晶体能带结构、电荷态密度、电荷布局的分析发现, C, N, S 等非金属杂质的引入在禁带中产生杂质能级, 费米能级向上移动, 能隙减小, 从而引起光谱红移, 光催化能力增强, 光波长响应达到可见光范围。

关键词 原子与分子物理学; TiO_2 晶体; 第一性原理; 锐钛矿; 非金属杂质

中图分类号 O644 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL200936s2.0372

Nonmetallic Impurity Doping Anatase TiO_2 Causing the Effect of Spectrum Red Shift

Feng Qing

(Key Laboratory of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400046, China)

Abstract The atomic and electronic structure of anatase TiO_2 with impurity of N, C and S are studied by first-principles pseudopotential calculations based on density-functional theory (DFT) in this paper. The results show that the impurity react oxidation and the nearby Ti atoms react reduction. By analyzing band structure, density of states and charge population, it is concluded that an impurity band appears in the gap and Fermi energy goes up. The spectrum generates red shift and the activity of photocatalysis heightens because of the gap decreasing. The response of wavelength reaches the range of visible light.

Key words atomic and molecular physics; TiO_2 crystal; first-principles theory; anatase; nonmetallic impurity

1 引 言

TiO_2 是一种 n 型金属氧化物半导体, 是一种具有良好物理化学性质的多功能材料。 TiO_2 具有金红石、锐钛矿和板钛矿 3 种晶型, 纯净的 TiO_2 呈白色, 自然界中以红色或金黄色形式存在。近年来, TiO_2 在气敏传感器^[1,2]、太阳能电池、光催化涂层^[3,4]、电容器及亲水材料等方面有着广泛应用, 特别是在光催化降解有机物方面, 应用前景非常广阔。但是由于 TiO_2 是一种宽带隙半导体, 其中锐钛矿相的能隙大小达到 3.2 eV, 本征态下只能受到高能的紫外光激发, 所以较宽的带隙宽度限制了其应用的效率。因此常通过杂质掺入 TiO_2 晶体来改变 TiO_2 的活性^[5]。在以前的研究中, 已经较多报道了

通过过渡金属或贵金属掺入 TiO_2 的研究^[6~10] 以及氧空位缺陷对 TiO_2 性质的影响^[11,12]。自从 2001 年 Asahi 等^[4] 在实验上报道了 N 掺杂锐钛矿 TiO_2 能使 TiO_2 的禁带宽度变小, 引起红移效应后, N 掺杂 TiO_2 就引起了广泛的关注。在 Asahi 等的开创性工作后, 国内外对非金属元素掺杂改性的研究形成了新的热点, 进行了很多实验和理论研究^[13~20], 为了从理论上探讨非金属杂质的掺入对 TiO_2 电子结构和光学特性的影响, 拓展 TiO_2 光催化活性的实验研究新方法, 本文从第一性原理角度出发, 采用超原胞模型研究计算了氮原子、碳原子、硫原子等非金属原子掺杂锐钛矿相 TiO_2 晶体的电子结构与电子性质, 探究其优化半导体性能的可行性。

2 理论模型及计算方法

由于半导体的诸多性质取决于价带顶和导带底的电子状态以及其中的载流子分布,因此带隙的大小、能带极值的对称性和电子密度分布便成为半导体材料最关注的问题,这些问题也决定着半导体的宏观特性。考察 3 个模型,在锐钛矿相 TiO₂ 晶体的 2×1×1 超级原胞中,分别将其中的一个氧原子用氮原子、碳原子、硫原子替代,使其掺杂浓度均为 0.0417,图 1 中(a)~(c)所示的分别为 1 个 O 原子被 N 原子、C 原子、S 原子取代后的 2×1×1 锐钛矿超晶胞模型图。然后,对掺杂好的 3 种晶体模型的电子结构、态密度以及电荷布居数等进行计算。计算方法为基于密度泛函理论的第一性原理方法,选择广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函来描述交换

关联能,使用超软赝势方法来描述电子-离子相互作用,平面波截止能均取为 300 eV,使能量收敛至 1×10^{-6} eV/atom 以内,原子受力不超过 0.5 eV/nm,第一布里渊区按 $3 \times 7 \times 3$ 进行分格,计算结果是在相应的晶体结构优化基础上得到的。从图 1 中可以看出,N,C 原子掺入晶体的结构变化不大,而 S 原子的掺入使晶体发生畸变,近邻键长变化较大,从几何结构的角度来看,具有较大离子半径的 S 替位取代 O 必将导致 TiO₂ 晶格的膨胀。对掺杂前后优化的超晶格的体积进行了对比分析,计算显示,掺杂 S 后的 TiO₂ 确实发生了格子膨胀,掺杂前后的晶格体积比为 1:1.057,表明计算结果与预料的符合很好。另外,在 S 掺杂的金红石相 TiO₂ 中,也曾经发现类似的规律,这证实了本文的模拟是合理的。

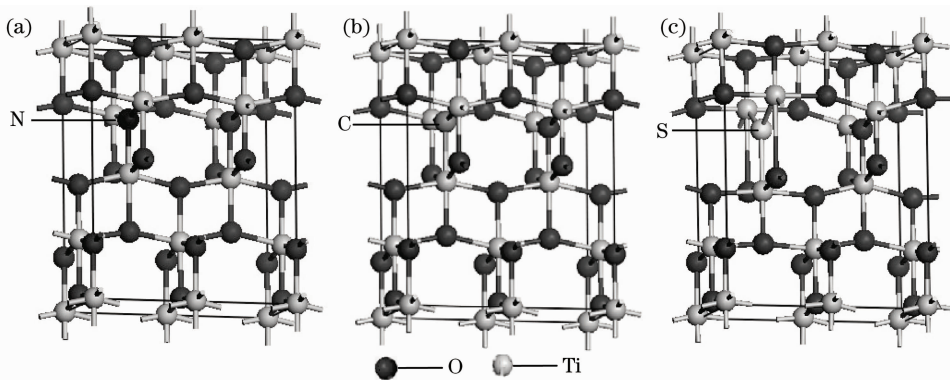


图 1 锐钛矿相 TiO₂ 晶体中 O 原子被非金属原子替代后的 2×1×1 超级原胞模型。(a) 掺杂 N 原子;
(b) 掺杂 C 原子;(c) 掺杂 S 原子

Fig. 1 Structure model of nonmetal-doped anatase TiO₂ 2×1×1 supercell. (a) N-doped; (b) C-doped; (c) S-doped

3 能带结构

在该项研究中,为更好地进行比较,先研究了标准锐钛矿 2×1×1 晶体的能带结构,如图 2(a)所示,可以发现带隙宽度为 2.1 eV,这与实验公认标准值(3.2 eV)有所差异,其原因主要是由于计算方法造成的。在局域密度泛函理论中,求解 Kohn-Sham 方程没有考虑体系的激发态,使得价带及其以上的能级位置偏低,而价带及以下的能级与实验一致,于是就导致基本带隙宽度比实验值小,此时需运用剪刀算符进行修正,修正因子为 1.1 eV($3.2 \text{ eV} - 2.1 \text{ eV} = 1.1 \text{ eV}$),但作为一种有效的近似方法,计算结果的相对值是相当准确的。图 2(b)显示的是掺杂 N 后的锐钛矿相 TiO₂ 的能带结构,从图 2(b)中明显看出,价带的上方出现了一条杂质能级,其主要是由杂质 N 贡献的杂质态,如箭头所示,费米能级向导带方向移动了约 0.3 eV,导致了带隙变小,通过修正以后发现

带隙宽度为 2.9 eV ($1.8 \text{ eV} + 1.1 \text{ eV} = 2.9 \text{ eV}$),从而晶体的活性增强。图 2(c)是锐钛矿相 TiO₂ 掺杂 C 后的能带结构,从图 2(c)中可以看到,材料的带隙中存在 3 个杂质态,1 个靠近价带顶,另外 2 个位于带隙中部,这 3 个杂质态的总态密度分布在带隙中构成了两个峰。由于杂质能级的出现,使带隙的宽度明显减小,其带隙宽度减小到 1.8 eV ($0.7 \text{ eV} + 1.1 \text{ eV} = 1.8 \text{ eV}$),从 N 和 C 的杂质能带可以看出,杂质能带都穿越过费米面,是未填满状态,该能带上的电子具有很高的活性,所以这两种掺杂方式是通过在禁带中产生杂质能带的方式来减小禁带宽度。图 2(d)是 S 掺杂锐钛矿相能带结构图,从图中可以看出,带隙宽度减小为 2.4 eV ($1.3 \text{ eV} + 1.1 \text{ eV} = 2.4 \text{ eV}$),但是其能带结构与 N,C 掺杂不同,没有能带穿越过费米面,价带中的能带是被电子填满的,是直接由于价带上移而导致禁带宽度减小。考虑激发光对晶体的

激发作用,根据公式 $\lambda = hc/E_g = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}/E_g$, 对应的光子能量分别为 N(428 nm), C(688 nm), S(517 nm), 几种掺杂方式都使激发光子进入了可见光区域(400~760 nm), 引起了吸收光谱红移, 提高了

TiO₂ 对可见光的响应, 拓展了 TiO₂ 在光催化领域的应用。在禁带中出现的杂质能级可以成为电子的俘获中心, 对光生电子-空穴对的分离非常有利。

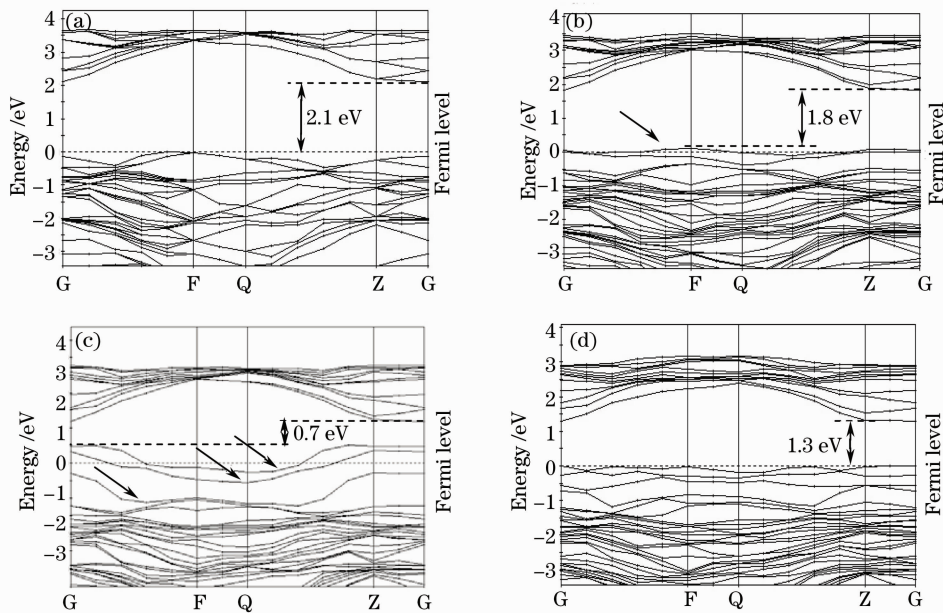


图 2 掺杂前后锐钛矿相 TiO₂ 晶体的能带结构。(a) 无掺杂;(b) 掺杂 N 原子;(c) 掺杂 C 原子;(d) 掺杂 S 原子

Fig. 2 Band structure of anatase TiO₂ with doped fore-and-aft. (a) Without doped; (b) N-doped; (c) C-doped; (d) S-doped

本征 TiO₂ 是一个非直接带隙半导体, 它的最小带隙位于价带的 F 点与导带的 G 点之间。但是 C 和 S 掺杂后, 在价带顶附近出现了几条较窄的杂质能级, 这些杂质能级的出现, 使 TiO₂ 由未掺杂时的非直接带隙半导体[图 2(a)]变成了直接带隙半导体[图 2(c), (d)], 它的最小带隙位于 G 点。我们知道对半导体的光学性质, 有效的电子跃迁是最重要的性质之一, 因此, 这种由间接带隙到直接带隙的转变, 对 TiO₂ 掺杂材料在光生电子和空穴中的表现无疑是一个较大的优势。

4 态密度与分态密度分析

图 3 显示的是掺杂 N, C, S 后锐钛矿相 TiO₂ 的费米面附近的态密度与分态密度, 由图 3(a) 和 (b) 的态密度和分态密度分布情况可知, 在费米能级附近产生的杂质能级主要是由 N2p 轨道电子与价带中 O2p 轨道电子杂化在一起形成的, 虽然 Ti3d 轨道也有一定贡献, 但相对 N2p 和 O2p 要小得多。由于杂质能级是由杂质和价带相互作用构成的能级, 所以图 2(b) 带隙上的那条杂质能级比较宽, 某种意义上可以说是构成了一个杂质能带。这个杂质能带的上半部分处在费米能级的上面, 属于半充满结构,

这将有利于杂质能级与价带之间的电子跃迁。杂质能级较宽而且比较靠近价带顶, 所以态密度分布中杂质能级没能在价带上边沿的带隙中形成独立的一个峰如图 3(a) 箭头所示, 而只是扩延了价带的宽度, 但其仍然达到使费米能级向上移动从而可以增强晶体的活性。Okato 等^[21] 在光催化实验中所得到的现象也证实了本文理论计算的结果。

图 3(c), (d) 表示 C 掺杂后费米面附近的态密度和分态密度, 这些杂质态是由 C2p, O2p 和 Ti3d 轨道的共同贡献而产生的, 其中起主要作用的是 C2p 轨道, O2p 和 Ti3d 轨道的贡献相对要小得多, C2p 轨道在带隙中形成了 3 个峰, 对应能带结构中的 3 个杂质态相。其中 2 个未充满的杂质能级, 在带隙中部构成了深能级杂质, 因此 C 掺杂将大大有利于带隙中电子跃迁。C 掺杂对提高可见光吸收率方面的改善作用是较为明显的。在实验中^[22] 也观测到 C 掺杂对 TiO₂ 材料在可见光吸收方面有显著的提高。

由图 3(e), (f) 的态密度分布和分态密度分布情况可知, O2p, Ti3d 和 S3p 3 个轨道共同组成了掺杂材料的价带和导带。而对于纯的 TiO₂ 的价带的上边沿主要由 O2p 轨道组成, 导带的下边沿则主要来

源于 Ti3d 轨道。所以,杂质态出现的位置表明,S 取代 O 对于 TiO₂ 带隙的改变,主要是通过 S3p 和 O2p 轨道的相互作用来实现的。由图 3(f)也可以看出,掺杂 S 后的锐钛矿相 TiO₂ 的价带顶多出了由 S3p,O2p 和 Ti3d 轨道构成的杂质能级,由于该杂质能级的存在,使得费米能级相对未掺杂时向上移动了约 0.9 eV。S 掺杂形成的杂质态与 N 掺杂形成的杂质态类似,但两者间也存在区别,N 掺杂的

杂质态较宽而且杂质态有一部分进入到费米能级上面形成半充满结构,这样有利于电子的跃迁;而 S 掺杂情况下杂质态主要是由 S3p 构成,O2p 的作用相对 N 掺杂要小得多,因此杂质能级的宽度比较窄而且只是在费米能级下面形成一个比较明显的独立峰,就这个区别而言,S 掺杂在促进电子跃迁方面的改善程度不如 N 掺杂。

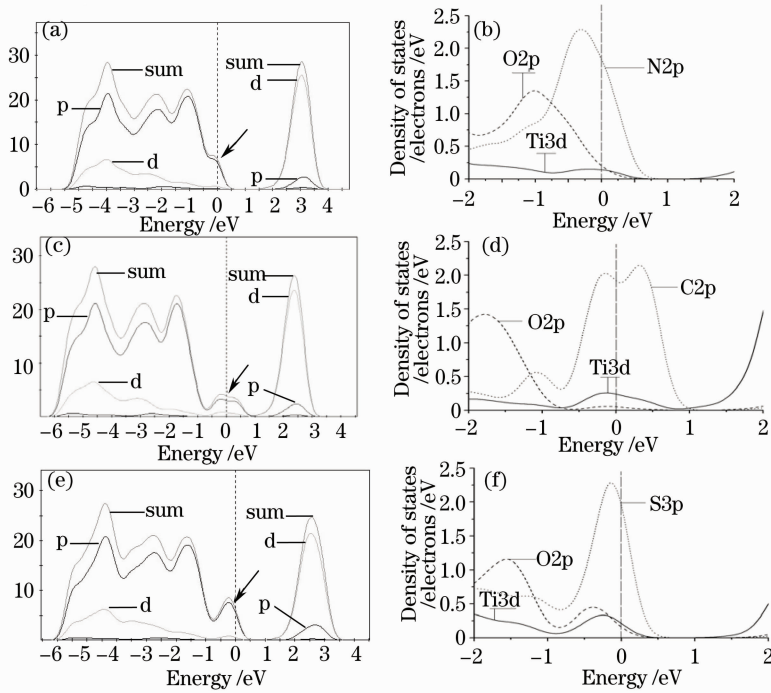


图 3 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 晶体的费米能级附近的态密度和分态密度。(a)掺杂 N 后费米能级附近的态密度;(b)掺杂 N 后费米能级附近的分态密度;(c)掺杂 C 后费米能级附近的态密度;(d)掺杂 C 后费米能级附近的分态密度;(e)掺杂 S 后费米能级附近的态密度;(f)掺杂 S 后费米能级附近的分态密度

Fig. 3 About Fermi level density of states and partial density of states of anatase TiO₂ with doped. (a) Density of states with N-doping; (b) about Fermi level partial density of states of anatase TiO₂ with N-doped; (c) density of states with C-doping; (d) about Fermi level partial density of states of anatase TiO₂ with C-doped; (e) density of states with S-doping; (f) about Fermi level partial density of states of anatase TiO₂ with S-doped

5 电荷布居

布居分析显示,标准锐钛矿相 TiO₂ 的 O 和 Ti 原子的电荷布居如表 1,取代晶格 O 位掺杂的 N 离子的电荷布居数为 -0.56 (如表 2)。在未掺杂的 TiO₂ 中,氧原子的电荷布局是 -0.64。这种相对于原来氧的布居的降低表明,掺杂 N 原子发生了一定程度的氧化。3 个与掺杂 N 原子相键连的 Ti 原子的电荷布居,相对于未掺杂时均略有下降,分别由原来的 +1.27 下降为 +1.22, +1.24 和 +1.25,表明 3 个键连 Ti 原子仅仅发生了轻微的还原。因此,认

为掺杂 N 原子的氧化应当与近邻氧离子的强氧化作用存在很大的关系,N 与 O 相比较大的离子半径和较低的电负性在其中起着重要的作用。

表 1 本征锐钛矿相 TiO₂ 晶体 1×1×1 超级始原胞中各原子轨道上的电荷布居数

Table 1 Population of pure anatase TiO₂ of 1×1×1 supercell

Species	s	p	d	Total	Charge /e
O	1.84	4.79	0.00	6.64	-0.64
Ti	2.28	6.28	2.17	10.73	1.27

表 2 掺杂 N 后的锐钛矿相 $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ 超级原胞近邻原子轨道上的电荷布居数

Table 2 Population of N-doped anatase $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ supercell

Species	s	p	d	Total	Charge /e
N	1.76	3.80	0.00	5.56	-0.56
	1.85	4.76	0.00	6.61	-0.61
	1.84	4.79	0.00	6.63	-0.63
O	1.85	4.81	0.00	6.65	-0.65
	2.27	6.29	2.19	10.76	1.24
Ti	2.28	6.29	2.17	10.75	1.25
	2.27	6.28	2.22	10.78	1.22

表 3 表示掺杂 C 原子的电荷布居数为 -0.44, C 原子的电荷布居数大幅减少,表明 C 原子被较大程度地氧化了。相比未掺杂的 TiO_2 中 Ti 原子的电荷布居数值 +1.27, 3 个 Ti 原子的变化趋势是显然有所不同。2 个简并的 Ti 原子布居数降低,但变化不大,由 1.27 减小到 1.21,第 3 个 Ti 原子电荷布居由 1.27 大幅度减小到 1.08,体系中 Ti^{4+} 离子有化合价降低从而提供 Ti^{3+} 离子的可能。

表 3 掺杂 C 后的锐钛矿相 $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ 超级原胞各原子轨道上的电荷布居数

Table 3 Population of C-doped anatase $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ supercell

Species	s	p	d	Total	Charge /e
C	1.68	2.76	0.00	4.44	-0.44
	1.84	4.79	0.00	6.63	-0.63
	1.85	4.76	0.00	6.61	-0.61
O	1.84	4.78	0.00	6.62	-0.62
	2.26	6.29	2.24	10.79	1.21
Ti	2.28	6.28	2.17	10.73	1.27
	2.23	6.21	2.47	10.92	1.08

表 4 显示取代晶格 O 位掺杂的 S 离子的电荷布居数为 -0.31。3 个与掺杂 S 原子相键连的 Ti 原子的电荷布居,相对于未掺杂时均略有下降,分别由原来的 +1.27 下降为 +0.95, +1.09 和 1.24,表明 3 个键连 Ti 原子仅仅发生了轻微的还原。因此,掺杂 S 原子的氧化应当与近邻氧离子的强氧化作用存在很大的关系。

总体来看,杂质原子和 Ti 原子的氧化-还原反应存在不对等关系,并通过次近邻的 O 原子的布居予以平衡。从分析看 O 原子的电荷的确存在布居数升高的情况。所以作为阴离子掺杂(O 位掺杂)的非金属元素往往会受到次近邻 O 原子的氧化作用。而产生这种作用的原因,无外乎掺杂元素较大的离子半径和较低的电负性这两点。

表 4 掺杂 S 后的锐钛矿相 $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ 超级原胞各原子轨道上的电荷布居数

Table 4 Population of S-doped anatase $\text{TiO}_2 2 \times 1 \times 1$ supercell

Species	s	p	d	Total	Charge /e
S	1.79	4.53	0.00	6.31	-0.31
	1.84	4.78	0.00	6.62	-0.62
	1.84	4.79	0.00	6.64	-0.64
O	1.84	4.77	0.00	6.61	-0.61
	1.85	4.75	0.00	6.60	-0.60
Ti	1.84	4.79	0.00	6.63	-0.63
	2.26	6.28	2.22	10.76	1.24
Ti	2.27	6.27	2.17	10.71	1.29
	2.27	6.31	2.33	10.91	1.09
Ti	2.26	6.27	2.21	10.74	1.26
	2.27	6.29	2.50	11.05	0.95

6 结 论

运用第一性原理的密度泛函理论,对 N, S 和 C 替代 O 原子掺杂锐钛矿相 TiO_2 晶体的电子结构和光学特性进行了研究,结果发现:

1) 这 3 种非金属元素的掺杂均会在不同程度上使锐钛矿相 TiO_2 晶体的费米能级向上移动从而导致体系的带隙变小,引起吸收光红移,响应光达到可见光范围, N(428 nm), C(688 nm), S(517 nm)。

2) 在 N 掺杂后的锐钛矿相 TiO_2 中,发现 N 原子中的 N2p 轨道与价带中的 O2p 轨道杂化在一起后,在靠近价带上边沿的带隙中产生了一个杂质能级,这个杂质能级是半填充的,因此其不但可以与价带发生电子跃迁,而且使得费米能级向导带方向移动,从而使得 TiO_2 的有效禁带宽度变小。

3) 在 C 掺杂后的锐钛矿相 TiO_2 中,由 C2p 组成的杂质态的态密度分布在带隙中产生了两个峰,这两个峰分别位于带隙中靠近价带顶和带隙中部的的位置。分态密度分析表明,由于 C2p 形成的杂质态不但使得体系的有效禁带宽度变小,而且其在带隙中形成半充满的能带结构。

4) 在 S 掺杂后的锐钛矿相 TiO_2 体系中, $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ 是一个直接带隙半导体。这一特征将有利于电子的跃迁,提高电导率。对 $\text{TiO}_{2-x}\text{S}_x$ 的电子结构分析表明,其有效禁带宽度相对于未掺杂时有所减小,这是由于 S3p 和 O2p 轨道相互作用形成的杂质态在价带上边沿的出现造成的。

因此非金属杂质的掺入能够提高电子的活性,增加光生空穴和电子的产率,在 TiO_2 光催化能力

方面能大大减小激发光的能量,这为 TiO₂ 光催化材料的掺杂与运用提供了一个新的研究方向。

参 考 文 献

- 1 C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti *et al.*. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor application [J]. *Sens. Actuators*, 2000, **B68**: 189~196
- 2 L. L. W. Chow, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan. Reactive sputtered TiO₂ thin films humidity sensors with negative substrate bias[J]. *Sens. Actuators*, 2001, **B76**: 310~315
- 3 Kesong Yang, Ying Dai, Baibiao Huang. Origin of the photoactivity in boron-doped anatase and rutile TiO₂ calculated from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 195201
- 4 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki *et al.*. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293**: 269
- 5 Zhang Zhenzhong, Zhang Jihong, Hu Qi *et al.*. Structure and up-conversion luminescence properties in Er³⁺-doped TiO₂ nanocrystals[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 172~176
张振众, 张继红, 胡齐等. Er³⁺掺杂 TiO₂ 晶体结构及其上转换发光特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s1): 172~176
- 6 Chen Qili, Tang Chaoqun. Ab initio band calculations of transition metals doped rutile TiO₂ [J]. *J. Materials Science & Engineering*, 2006, **24**(4): 514~515
陈琦丽, 唐超群. 过渡金属掺杂金红石相 TiO₂ 能带结构的第一性原理计算[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, **24**(4): 514~515
- 7 J. Muscat, N. M. Harrison, G. Thornton. First-principles study of potassium adsorption on TiO₂ surfaces[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(23): 15457~15463
- 8 Mazharul M. Islam, Thomas Bredow, Andrea Gerson. Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO₂ from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**: 045217
- 9 Xiaosong Du, Qunxiang Li, Haibin Su *et al.*. Electronic and magnetic properties of V-doped anatase TiO₂ from first principles [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**: 233201
- 10 Hou Xinggang, Liu Andong. First principles calculations on anatase implanted by V⁺ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(8): 4896~4901
侯兴刚, 刘安东. V⁺注入锐钛矿 TiO₂ 第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(8): 4896~4901
- 11 Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352
侯清玉, 张跃, 张涛. 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2007, **28**(7): 1347~1352
- 12 Feng Qing, Wang Xinqiang, Liu Gaobin. First-principles study of point defects in rutile TiO₂ [J]. *J. Atomic and Molecular Physics*, 2008, **25**(5): 1096~1100
冯庆, 王新强, 刘高斌. 金红石型 TiO₂ 点缺陷性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2008, **25**(5): 1096~1100
- 13 Xu Ling, Tang Chaoqun, Dai Lei *et al.*. First-principles study of the electronic structure of N-doping anatase TiO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(2): 1048~1054
徐凌, 唐超群, 戴磊等. N掺杂锐钛矿 TiO₂ 电子结构的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, **56**(2): 1048~1054
- 14 Jung-Yup, Lee Jaewon Park, Jun-Hyung Cho. Electronic properties of N- and C-doped TiO₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 011904
- 15 H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst [J]. *Chem. Lett.*, 2003, **32**(8): 772~773
- 16 Y. Choi, T. Umabayashi, M. Yoshikawa. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO₂ photocatalysts [J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(5): 1837~1839
- 17 T. Umabayashi, T. Yamaki, S. Tanaka *et al.*. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂ [J]. *Chem. Lett.*, 2003, **32**(4): 330~331
- 18 Zhao Zongyan, Liu Qingju, Zhu Zhongqi *et al.*. Effect s of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO₂ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3760~3769
赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其等. S掺杂对锐钛矿相 TiO₂ 电子结构与光催化性能的影响[J]. *物理学报*, 2008, **57**(6): 3760~3769
- 19 Naoto Umezawa, Anderson Janotti, Patrick Rinke. Optimizing optical absorption of TiO₂ by alloying with TiS₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 041104
- 20 T. Yamaki, T. Sumita, S. Yamamoto. Formation of TiO_{2-x}F_x compounds in fluorine-implanted TiO₂ [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**(1): 33~35
- 21 T. Okato, T. Sakano, M. Obara. Suppression of photocatalytic efficiency in highly N-doped anatase films [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 115124
- 22 Jung-Yup Lee, Jaewon Park, Jun-Hyung Cho. Electronic properties of N-and C-doped TiO₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 011904~011906