

# N-Co 共掺锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 光学性质的第一性原理研究

李鑫, 范梦慧, 杨云飞, 谢泉

贵州大学大数据与信息工程学院, 贵州 贵阳 550025

**摘要** 采用基于密度泛函理论的第一性原理和广义梯度近似方法,对 N、Co 单掺以及两者共掺锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的电子结构和光学性质进行了研究,并探究了两种不同的 N 替换 O 位置对掺杂结果的影响。研究表明,N、Co 单掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 带隙内均出现了杂质能级,N-Co 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 带隙内出现了更复杂的杂质能级;经掺杂后锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙均减小,N-Co 共掺杂比单掺杂 N、Co 的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 稳定性更好,在可见光区域的光吸收效率得到明显提高,吸收光谱红移更加明显;type 2 较 type 1 位形的 N-Co 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 有着更大的可见光区域吸收率以及更广的红移范围。

**关键词** 材料; 光学性质; 第一性原理; 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>; 电子结构

**中图分类号** O436 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.121604

## First-Principles Study on Optical Properties of N-Co Co-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>

Li Xin, Fan Menghui, Yang Yunfei, Xie Quan

College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

**Abstract** By using the first principles based on the density functional theory and the general gradient approximation method, the electronic structures and optical properties of N, Co single-doped and N-Co co-doped anatase TiO<sub>2</sub> are studied, and the effects of two kinds of different substitutions where the O site replaced by N are explored. The study results show that the impurity energy levels of both N and Co single-doped anatase TiO<sub>2</sub> appear within the band gaps, and as for N-Co co-doped anatase TiO<sub>2</sub>, the more complicated impurity energy levels appear within the band gaps. The band gaps of the doped anatase TiO<sub>2</sub> become narrower. Compared with that of the N, Co single-doped anatase TiO<sub>2</sub>, the stability of the co-doped anatase TiO<sub>2</sub> is better, the optical absorption efficiency in the visible light region improves obviously and the absorption spectral redshift is more obvious. Compared with the type 1, the type 2 of co-doped anatase TiO<sub>2</sub> has a higher absorptivity in the visible light region and a wider absorption spectral redshift range.

**Key words** materials; optical properties; first principles; anatase TiO<sub>2</sub>; electronic structures

**OCIS codes** 160.6000; 160.4760; 160.2100; 160.5298

## 1 引言

TiO<sub>2</sub> 作为一种新型光催化材料,具有活性好、成本低以及对环境友好等优点<sup>[1-5]</sup>,被广泛应用于太阳能电池<sup>[6-7]</sup>、半导体器件<sup>[8]</sup>、生物传感器<sup>[9]</sup>和光电化学器件<sup>[10]</sup>等领域。未经掺杂的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 仅在紫外光

**收稿日期:** 2017-06-23; **收到修改稿日期:** 2017-07-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(61264004)、贵州省国际科技合作项目(黔科合外 G 字[2012]7004)、贵州省高层次创新人才培养项目(黔科合人才[2015]4015)、贵州省自然科学基金(黔科合 J 字[2013]2119)、贵州省优秀教育科技人才省长基金(黔省专合字[2011]40 号)、贵州省科技合作项目(黔科合 LH 字[2015]7218)

**作者简介:** 李鑫(1994—),男,硕士研究生,主要从事电子功能材料及新型环境友好光电子材料方面的研究。

E-mail: lixin9546@163.com

**导师简介:** 谢泉(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事环境友好先进光电子材料与器件,传感器与传感系统以及材料模拟与技术等方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn(通信联系人)

照射下才表现出较强的光催化活性,紫外光波段仅占太阳光谱的极小一部分,因而对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂以改善其可见光波段的光谱响应,并尽量使其吸收光谱红移,才能更好地利用  $\text{TiO}_2$ 。

大量研究发现,对  $\text{TiO}_2$  掺杂能有效改善其光学性能,如掺杂金属<sup>[11-12]</sup>、非金属<sup>[13-17]</sup>以及双元素或多元素共掺<sup>[18-31]</sup>。张学军等<sup>[32-33]</sup>研究发现,N分别与Fe、Mn等元素共掺时,能降低光生载流子的复合几率,提高  $\text{TiO}_2$  的光催化效率。杨志怀等<sup>[34]</sup>研究了Co-Cr共掺杂金红石型  $\text{TiO}_2$ ,发现其介电函数峰值位置、折射率和吸收系数峰值位置都向低能方向移动,具有较好的光催化性能。李宗宝等<sup>[35]</sup>研究发现,N-C共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ 时,C更倾向于替换Ti的位置,而且共掺杂引起的红移更明显。Co与N共掺杂  $\text{TiO}_2$ 时,Co替换不同位置的Ti对体系光学性质影响较小<sup>[36]</sup>。虽然学者在通过掺杂来改善  $\text{TiO}_2$  光学性能方面已经进行了大量研究,但有关N原子与其他掺杂元素原子的不同近邻关系对共掺杂结果影响的研究鲜有报道。

基于密度泛函理论的平面波赝势法第一性原理,研究了Co、N单掺以及两者共掺对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构和光学性质的影响,并对N-Co共掺时N原子分别替换两种不同位置O对掺杂的影响进行了研究。电子结构是分析材料光学性能的重要依据,通过计算上述掺杂体系的电子态密度,结合它们的吸收光谱,可以更好地分析Co、N掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的光学性能。

## 2 物理模型和计算方法

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  理想晶体属于四方晶系,每个正格矢晶胞内包含12个原子(4个Ti原子,8个O原子)。本文计算过程中采用的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  超胞模型如图1所示。未掺杂的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  超胞经几何结构优化后得到的晶格常数为  $a=b=0.3798$  nm,  $c=0.9803$  nm,较实验值<sup>[37]</sup> ( $a=b=0.3782$  nm,  $c=0.9502$  nm)偏大,这是由于在计算过程中,采用密度泛函理论的广义梯度近似处理电子间相互关联势时高估了键长。

根据掺杂离子在晶体中的占位理论,在(N,Co)掺杂体系内引入的Co原子采用替换Ti位置的方式进行掺杂,其替换位置如图1所示,这与程亮等<sup>[36]</sup>的研究中Co位置一致。区别在于,本文分别计算了N采用图1所示type 1和type 2两种可能掺杂替换位置的情况,其中N原子在掺杂体系中均替换O的位置。对各掺杂超胞进行几何结构优化,即能量最小化,再分别计算各超胞的总态密度(TDOS)、分波态密度(PDOS)以及吸收光谱。计算吸收光谱时,采用非极化多晶模型,并利用“剪刀算符”工具对计算结果进行修正。

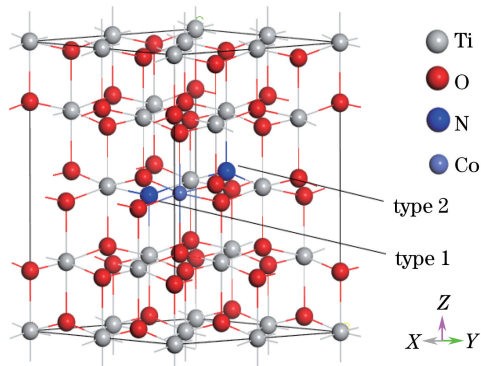


图1 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  超胞结构模型

Fig. 1 Structural model of super cell of anatase  $\text{TiO}_2$

计算采用的是Accelrys公司研发的材料学模拟软件Materials Studio中的CASTEP模块。选用平面波超软赝势,其平面波截断能量设定为340 eV,采用密度泛函理论中广义梯度近似(GGA)来近似处理电子和离子之间的相互交换关联能。计算过程选用GGA中的PW91方案,该方法是目前能较为准确地修正电子结构的一种理论方法。迭代计算过程中,自洽场收敛精度设定为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom,每个原子可接受的能量值变化量不大于  $1.0 \times 10^{-5}$  eV,原子间作用力不大于0.01 eV/nm,原子间的内应力不大于0.02 GPa。使用Monkhorst-Pack方案及选择高对称K点网格对布里渊区进行积分运算,能量计算都在波矢空间进行。计算电子态密度时,分别选取Co-3d、N-2p、O-2p和Ti-3d轨道电子作为Co、N、O和Ti各原子的价电子组态,而其余轨道上的电子对态密度的贡献相对较小,在计算过程中仅视其为芯电子来处理。

### 3 结果与分析

分别对 Co、N 原子的单掺杂以及 Co 和 N 原子共掺杂的超胞模型进行几何结构优化, 计算过程中锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 各掺杂体系达到能量最小化所需要的迭代次数不同, 但在优化过程中各体系的总能量都不断减小, 并在经过足够多的计算次数后最终趋于恒定值, 说明此时的超胞结构已经处于稳定状态。对于掺杂体系, 结合能是评价掺杂稳定性的标准。结合能是指体系中原子或离子结合成晶体时释放出的能量, 其绝对值越大, 对应的结构越稳定。结合能  $E_{\text{binding}}$  的定义式<sup>[38-39]</sup>为

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{total}} - \sum_i N_i E_{\text{atom}}, \quad (1)$$

式中  $E_{\text{total}}$  为体系的总能量,  $N_i$  为体系中第  $i$  种原子的数目,  $E_{\text{atom}}$  为原子能量。各个掺杂体系的总能量和结合能及原子能量见表 1、2。与未掺杂的情况相比较, 单掺杂 Co 或 N(type 1) 以及这两者共掺锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的结合能绝对值均较大, 说明这三种体系更稳定。

表 1 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的总能量和结合能

Table 1 Total and binding energies of anatase TiO<sub>2</sub>

Doping type	Undoped	Co-doped	N-doped (type 1)	N-doped (type 2)	N-Co co-doped (type 1)	N-Co co-doped (type 2)
Total energy /eV	-39703.82	-39166.77	-39564.55	-39534.97	-38997.87	-38968.64
Binding energy /eV	-420.30	-444.68	-447.87	-418.29	-442.62	-413.39

表 2 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的原子能量

Table 2 Atomic energy of anatase TiO<sub>2</sub>

Atom	Ti	O	Co	N
Atom energy /eV	-1596.16	-429.53	-1034.73	-262.69

#### 3.1 能带结构与态密度

经几何结构优化后, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 超胞的能带结构如图 2 所示。图 2(a) 中纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度为  $E_g = 2.185$  eV, 与 Yang 等<sup>[17]</sup> 的计算结果 ( $E_g = 2.2$  eV) 较为接近, 但与 Czoska 等<sup>[37]</sup> 的实验值 ( $E_g = 3.2$  eV) 相差 1.015 eV。这是密度泛函理论本身的估计误差导致的。以此差值作为“剪刀算符”的算子, 对各掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 体系的态密度和吸收光谱计算结果进行修正。纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的导带 (2.185~3.390 eV) 宽度为 1.185 eV, 其价带 (-4.265~0 eV) 宽度为 4.265 eV。

如图 2(b) 所示, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 掺杂 Co 后, 带隙宽度发生了明显的改变, 这是由于 Co 原子的引入使晶格发生畸变, 其费米能级发生了明显的下移, 与之相对应的导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 也有所下移。若不考虑杂质能级的影响, 掺杂 Co 后带隙宽度变为 2.152 eV, 略小于纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度, 但其变化范围较小, 即可认为掺杂 Co 后引起的能级变化只是导带和价带距离费米能级的相对位置发生了改变。此时导带 (1.874~3.003 eV) 宽度为 1.129 eV。掺 Co 后在带隙中出现了 5 条杂质能级, 若此时将杂质能级考虑进来, 则杂质带隙的宽度为 1.453 eV (0.030~1.483 eV), 与纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙宽度相比其值小约 0.732 eV。费米能级位于导带下方两条杂质能级与价带上方三条杂质能级之间的间隙内, 导带底到最高的杂质能级之间的距离约为 0.127 eV, 而价带顶到最低的杂质能级之间的距离约为 0.051 eV, 在杂质能级到导带之间、价带到杂质能级之间有可能发生电子的跃迁, 即掺 Co 后可能使纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 在可见光区域内的响应增强并扩展到近红外区域。

如图 2(c)、(d) 所示, 掺 N 后都只在价带顶与费米能级之间引入三条杂质能级, 不考虑杂质能级的情况下, 其对应的带隙宽度分别为 2.199 eV (type 1) 和 2.204 eV (type 2), 与纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙相比较略微变宽。掺 N 后, 费米能级附近出现了一条杂质能级, 这将有可能使电子在杂质能级与价带或导带之间发生跃迁, 即增加了电子发生跃迁的潜在来源, 使得掺杂 N 的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 体系发生可见光响应。图 2(c)、(d) 中杂质带隙的宽度分别为 1.582 eV (-0.051~1.531 eV) 和 1.702 eV (0.063~1.765 eV), 均略大于单掺 Co 的杂质带隙宽度。如图 2(d) 所示, 价带顶附近杂质能级与费米能级出现交叠, 即两种不同掺 N 位置确实会对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的能带结构造成不同的影响。

如图 2(e)、(f) 所示, 对应于掺 N 的两种不同位置, N-Co 共掺时存在两种 Co、N 的相对位置关系, 它们

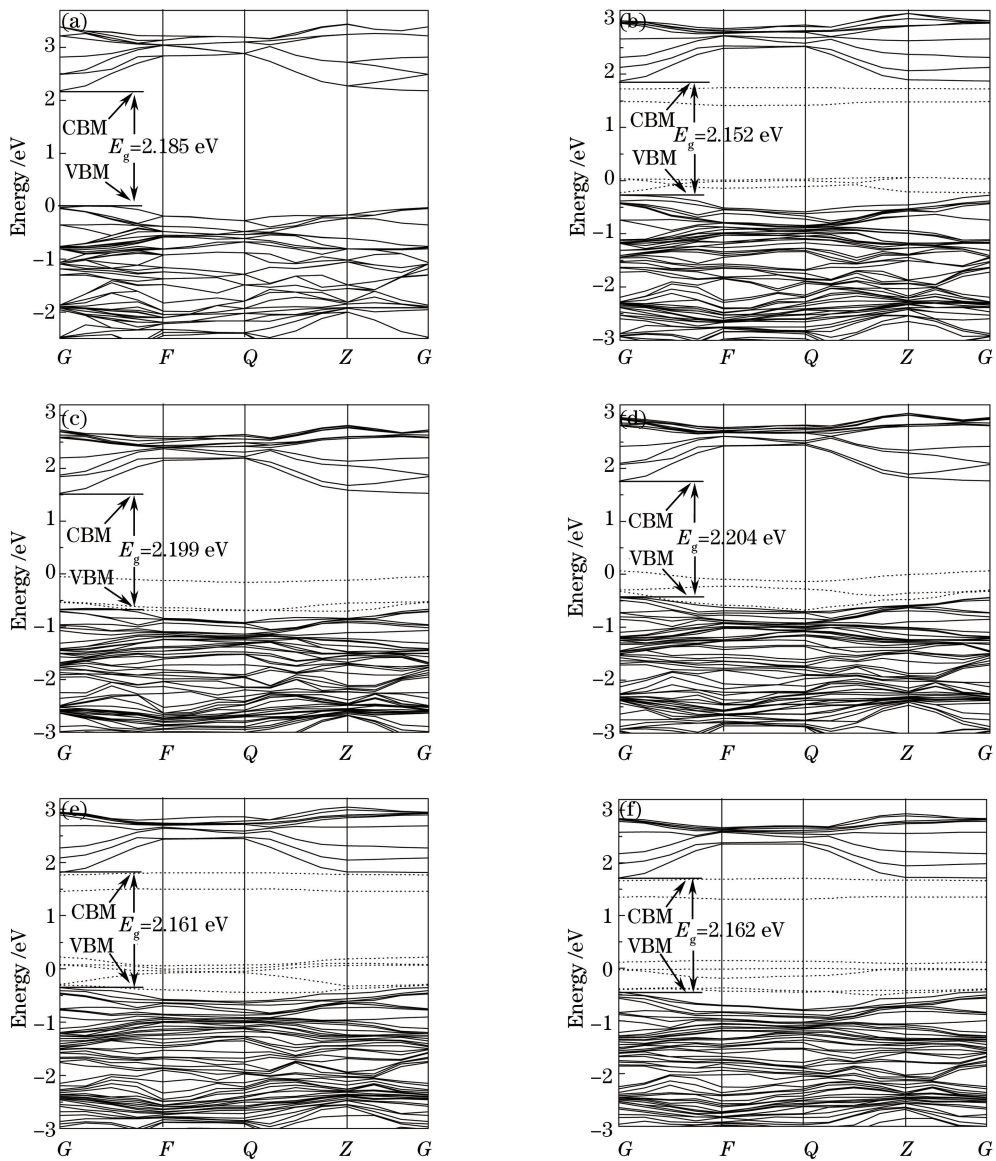


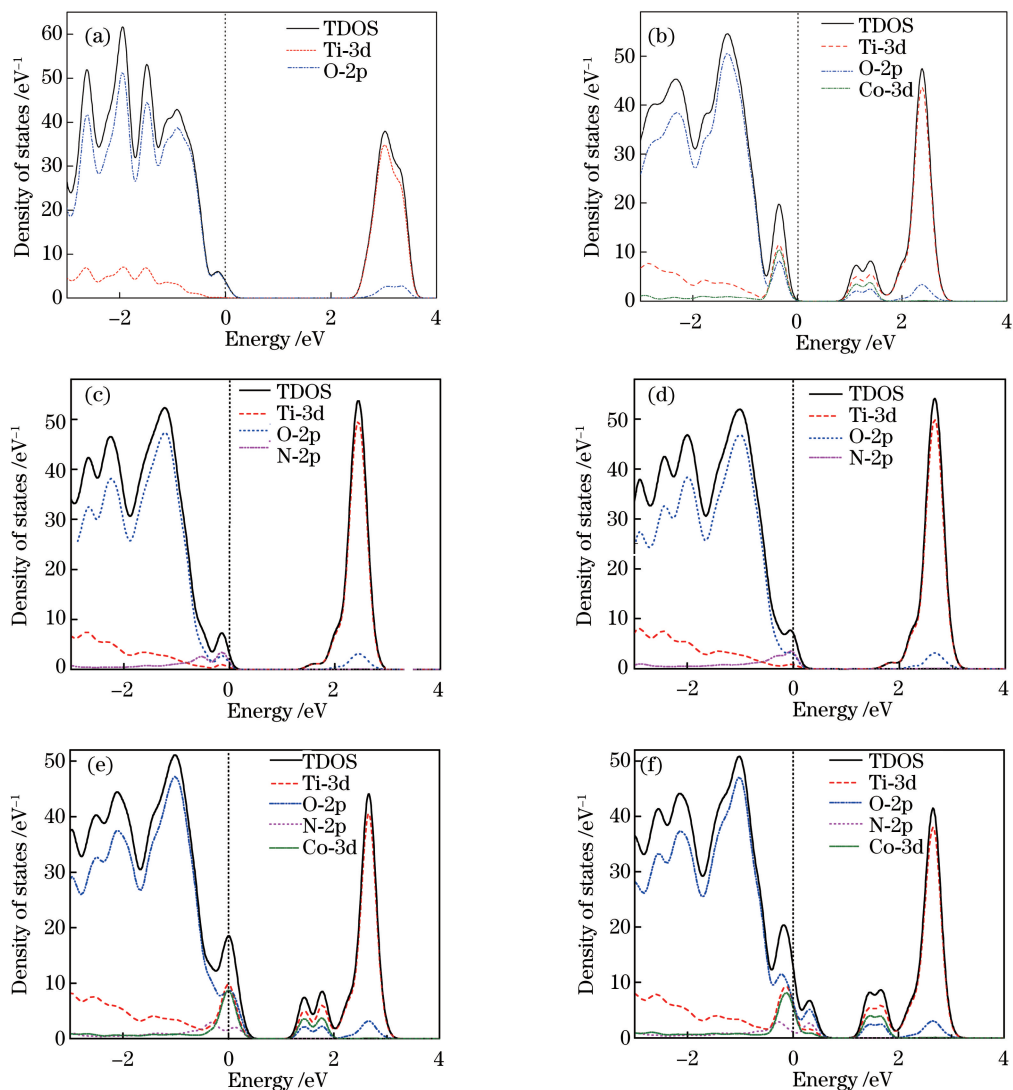
图2 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的费米面附近的能带结构。(a)未掺杂;(b)掺杂 Co;(c)掺杂 N(type 1);  
(d)掺杂 N(type 2);(e) N-Co 共掺杂(type 1);(f) N-Co 共掺杂(type 2)

Fig. 2 Energy band structures of anatase  $\text{TiO}_2$  near Fermi surface. (a) Undoped; (b) co-doped;

(c) N-doped (type 1); (d) N-doped (type 2); (e) N-Co co-doped (type 1); (f) N-Co co-doped (type 2)

的能带结构非常的相似。Co-3d、N-2p 电子轨道与 Ti-3d、O-2p 电子轨道的能量不同,因而 N-Co 共掺能有效地改变锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构。在两种共掺杂体系的能带结构中,都出现了导带、价带和费米能级的下移,在导带和价带之间都存在七条杂质能级,其中两条在导带底附近,另外五条在价带顶附近,价带顶上方的杂质能级都和费米能级出现了交叠。如图 2(e)、(f)所示,杂质带隙的宽度分别为 1.236 eV(0.220~1.456 eV)和 1.233 eV(0.117~1.350 eV),均小于单掺 Co 的杂质带隙宽度。与 Co 或 N 单掺相比,N-Co 共掺将出现更高的电子跃迁几率,与此相对应的可见光响应区域将会进一步扩展。因此,掺杂 Co、N 或两者共掺都会使得锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  体系的带隙宽度变窄,可见光响应区域相应扩展,并发生吸收带边红移的现象。

为了进一步研究 Co、N 掺杂对锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  能带结构和电子结构变化的影响机制,分别计算了未掺杂以及 Co、N 单(共)掺锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的态密度,如图 3 所示,选定能量零点为费米能级的参考位置。与纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  相比,掺杂 Co、N 以及两者共掺杂后其带隙宽度均发生了改变,其导带带边均向能量负方向发生不同程度的移动,单掺杂 Co 时其价带带边向负方向移动,而单掺杂 N 以及 N-Co 共掺杂时其价带带边向

图3 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的态密度。

(a)未掺杂;(b)掺杂 Co;(c)掺杂 N (type 1);(d)掺杂 N (type 2);(e) N-Co 共掺杂 (type 1);(f) N-Co 共掺杂 (type 2)

Fig. 3 Density of states for anatase  $\text{TiO}_2$ . (a) Undoped; (b) co-doped; (c) N-doped (type 1);

(d) N-doped (type 2); (e) N-Co co-doped (type 1); (f) N-Co co-doped (type 2)

能量正方向移动并跨过了能量零点。

从图 3(a)中可以看出,在未掺杂的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的费米能级附近,导带主要是由 Ti-3d 电子轨道贡献,而价带主要是由 O-2p 电子轨道贡献,Ti-3d 和 O-2p 电子轨道的贡献分别确定了导带底和价带顶的位置。在图 3(b)所示的单掺杂 Co 体系中,由于 Co-3d 电子轨道的贡献,电子态密度的分布发生了较大的变化,在价带顶部和导带底部均出现了明显的双峰结构。图 3(c)、(d)所示分别为单掺杂 N 的两种情况对应的总态密度和分波态密度,可以看出,掺杂 N 后体系的导带底都向能量负方向发生了移动,且在价带顶附近出现了能态密度分布不同的双峰结构,这主要是 N-2p 电子轨道的贡献。在费米能级附近,N-2p 与 O-2p 电子轨道出现了重叠,并与 Ti-3d 电子轨道发生 p-d 轨道杂化。图 3(e)、(f)所示分别为 N-Co 共掺杂的两种情况对应的总态密度和分波态密度,N-Co 共掺杂使得态密度分布变得更加复杂,价带顶和导带底附近均出现了明显的双峰结构。受到 Co-3d 和 N-2p 电子轨道的共同影响,价带顶较单掺杂 N 体系进一步向导带方向移动,使得带隙更小,且价带顶附近分布的电子态密度较单掺杂 Co、N 体系明显增大,从而极大地提高了电子跃迁的几率。

### 3.2 光学性质

结合计算得到的能带结构和电子态密度,“剪刀算符”算子采用的带隙修正值为 1.015 eV,采用非极化多晶模型计算了未掺杂,Co、N 单掺以及两者共掺锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱。图 4 所示为各掺杂体系在 300~800 nm 区间的吸收光谱。各掺杂体系光谱吸收窗口均位于 330~340 nm 区间,而纯锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的吸收截止波长仅在 620 nm 附近。掺杂 Co、N 或两者共掺后锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  体系的吸收系数在可见光波长区间有所增大,而且各掺杂体系的吸收光谱均发生了不同程度的红移。红移范围从小到大分别是:掺杂 N,掺杂 Co,共掺杂 N-Co(type 1)和共掺杂 N-Co(type 2)。

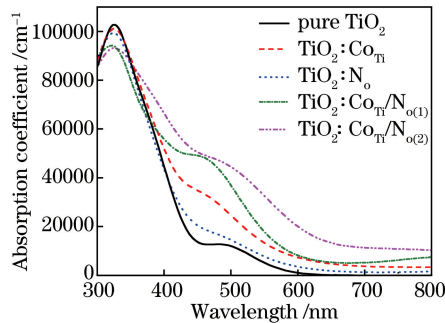


图 4 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of anatase  $\text{TiO}_2$

两种共掺杂体系均在费米能级附近形成了杂质能级,这些杂质能级与费米能级出现交叠,可以增大光生载流子在锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  内的扩散浓度和效率。价带中的电子只需要较小的光子能量就能以更高的几率跃迁到杂质能级;同时,杂质能级中的电子也只需要较小的光子能量就能跃迁到导带。这就使得两种 N-Co 共掺杂体系在可见光区间的吸收效率以及红移范围均大于单掺杂 Co、N 的体系。

## 4 结 论

对未掺杂、单掺杂 N 或 Co 以及 N-Co 共掺杂锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构及光学性质进行了计算和分析,发现掺杂 N、Co 后,锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的能带结构和电子态密度发生了变化。掺杂 N、Co 以及两者共掺均可增大锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  体系在可见光区域的吸收效率,使吸收光谱发生红移,而且 N-Co 共掺杂的效果明显优于单掺杂 N 或 Co 的效果。对比分析两种不同 N 替换 O 位置的掺杂方式,发现 type 2 掺杂较 type 1 掺杂的 N-Co 共掺锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  有着更大的可见光区域吸收率以及更广的红移范围。

### 参 考 文 献

- [1] Zhang W, Yin J R, Tang X Q, *et al.* Density functional theory studies on the structural and physical properties of Cu-doped anatase  $\text{TiO}_2$  (101) surface[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2017, 85: 259-263.
- [2] Li J, Meng S, Qin L, *et al.* Optical properties of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  studied by GGA+U[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(8): 087101.
- [3] Vetrivel V, Rajendran K, Senthil T S, *et al.* Structural and optical characteristics of anatase and rutile titania thin films by solvo-thermal doctor blade method[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2017, 29(1): 4-8.
- [4] Bai Y, Zhang Q, Zheng F, *et al.* First-principles study on codoping effect to enhance photocatalytic activity of anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2017, 31(6): 1750036.
- [5] Sansongsiri S, Thongtema S. Structure and optical properties of anatase thin films produced by filtered cathodic vacuum arc method[J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2016, 17(12): 1283-1286.
- [6] Qiu Q, Wang P, Xu L, *et al.* Photoelectrical properties of CdS/CdSe core/shell QDs modified anatase  $\text{TiO}_2$  nanowires and their application for solar cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 15724-15733.
- [7] Samat M H, Hussin N H, Taib M F M, *et al.* Structural, electronic and optical properties of Nd-doped anatase  $\text{TiO}_2$  for dye-sensitized solar cells from density functional theory[C]. *Materials Science Forum*, 2016, 846: 726-733.

- [8] Vasu K, Sreedhara M B, Ghatak J, *et al.* Atomic layer deposition of p-type epitaxial thin films of undoped and N-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(12): 7897-7901.
- [9] Ghadiry M, Gholami M, Lai C K, *et al.* Ultra-sensitive humidity sensor based on optical properties of graphene oxide and nano-anatase TiO<sub>2</sub> [J]. PLoS ONE, 2016, 11(4): e0153949.
- [10] Cha G, Schmuki P, Altomare M. Free-standing membranes to study the optical properties of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers [J]. Chemistry, 2016, 11(5): 789-797.
- [11] Liu Huan, Li Gongping, Xu Nannan, *et al.* A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(20): 189-197.  
刘欢, 李公平, 许楠楠, 等. Cu 离子注入单晶 TiO<sub>2</sub> 微结构及光学性质的模拟研究 [J]. 物理学报, 2016, 65(20): 189-197.
- [12] Liu Qiang, Cheng Xinlu, Li Dehua, *et al.* Effects of Zr doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2011, 41(1): 66-70.  
刘强, 程新路, 李德华, 等. Zr 掺杂对锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的影响 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41(1): 66-70.
- [13] Abbasi A, Sardroodi J J. A first-principles study of the interaction of aspirin with nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles [J]. Nanomedicine Research Journal, 2016, 1(2): 69-78.
- [14] Ataei S S, Mohammadzadeh M R, Seriani N. Excitonic effects in the optical properties of hydrogenated anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Physical Review B, 2017, 95(15): 155205.
- [15] Hou Q, Zhao C, Qu L. Effects of V heavy doping on the magnetic and optical properties in anatase TiO<sub>2</sub> [J]. International Journal of Modern Physics B, 2017, 31(1): 1650240.
- [16] Zhao Zongyan, Liu Qingju, Zhu Zhongqi, *et al.* Effects of S doping on electronic structures and photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(6): 3760-3768.  
赵宗彦, 柳清菊, 朱忠其, 等. S 掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构与光催化性能的影响 [J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3760-3768.
- [17] Yang K, Dai Y, Huang B. First-principles calculations for geometrical structures and electronic properties of Si-doped TiO<sub>2</sub> [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 456(1): 71-75.
- [18] Yildizhan M M, Sturm S, Gulgun M A. Structural and electronic modifications on TiO<sub>2</sub> anatase by Li, K or Nb doping below and above the solubility limit [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(12): 5912-5923.
- [19] Wu G, Zheng S K, Yan X. Electronic and optical properties of Mn-S co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles calculations [J]. Materials Science-Poland, 2016, 34(1): 38-44.
- [20] Nie K Y, Hu Z H. Electronic and optical properties of Zr, N mono-doped and co-doped anatase TiO<sub>2</sub>: First-principles calculations [J]. Materials Research Express, 2017, 4: 065501.
- [21] Zhang R, Zhao J, Yang Y, *et al.* Understanding electronic and optical properties of La and Mn codoped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Computational Condensed Matter, 2016, 6: 5-17.
- [22] Wu Y, Tian Y, Zheng S. First principles study on the electronic structure and optical property of Nd-C co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Matéria (Rio de Janeiro), 2016, 21(2): 301-306.
- [23] Zhang Juhua, Feng Qing, Zhou Qing, *et al.* Electronic properties and spectrum redshift effect of rutile TiO<sub>2</sub> co-doped with double transition metal copper and chromium [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(7): 071602.  
张菊花, 冯庆, 周晴, 等. 铜铬双过渡金属共掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 的电子特性及引起的光谱红移效应 [J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 071602.
- [24] Zhang Juhua, Feng Qing, Zhu Hongqiang, *et al.* First-principles study on rutile TiO<sub>2</sub> photocatalyst co-doped with N and Cu [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0606001.  
张菊花, 冯庆, 朱洪强, 等. N-Cu 共掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的第一性原理研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0606001.
- [25] Zhou S W, Peng P, Liu J, *et al.* Investigation on the electronic structures and optical performances of Si-S codoped anatase TiO<sub>2</sub> by first-principles calculation [J]. Physics Letters A, 2016, 380(16): 1462-1468.
- [26] Su W, Zhao R, Zheng S. Electronic structures of Cu/S co-doped/anatase TiO<sub>2</sub> by first-principles [J]. Matéria (Rio de Janeiro), 2016, 21(3): 599-605.

- [27] Li X, Shi J, Chen H, *et al.* Electronic and optical properties study on Fe B co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Physics*, 2016, 477: 52-60.
- [28] Zeng Fanju, Tan Yongqian, Yu Yousheng, *et al.* Study on the electronic structures and optical properties of Ag-Ce co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 071601.  
曾凡菊, 谭永前, 余幼胜, 等. Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(7): 071601.
- [29] Atanelov J, Gruber C, Mohn P. The electronic and magnetic structure of p-element (C, N) doped rutile-TiO<sub>2</sub>; a hybrid DFT study [J]. *Computational Materials Science*, 2015, 98: 42-50.
- [30] Liu Fang, Jiang Zhenyi. First-principles study on the electronic and optical properties of the (Eu, N)-codoped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(19): 173-177.  
刘芳, 姜振益. 第一性原理研究 Eu/N 共掺杂锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的电子和光学性质 [J]. *物理学报*, 2013, 62(19): 173-177.
- [31] Wang Yin, Feng Qing, Wang Weihua, *et al.* First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(19): 131-139.  
王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构与光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(19): 131-139.
- [32] Zhang Xuejun, Gao Pan, Liu Qingju. First-principles study on electronic structure and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> codoped with nitrogen and iron [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 4930-4938.  
张学军, 高攀, 柳清菊. 氮铁共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 4930-4938.
- [33] Zhang Xuejun, Liu Qingju, Deng Shuguang, *et al.* Effects of Mn and N codoping on microstructure and performance of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(8): 567-576.  
张学军, 柳清菊, 邓曙光, 等. Mn, N 共掺杂对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 微观结构和性能的影响 [J]. *物理学报*, 2011, 60(8): 567-576.
- [34] Yang Zhihuai, Zhang Yunpeng, Kang Cuiping, *et al.* The first-principles study of electronic and optical properties of Co-Cr co-doped rutile TiO<sub>2</sub> [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(8): 150-158.  
杨志怀, 张云鹏, 康翠萍, 等. Co-Cr 共掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *光子学报*, 2014, 43(8): 150-158.
- [35] Li Zongbao, Jia Lichao, Wang Xia. Density function theory study on the electronic structure and optical property of anatase TiO<sub>2</sub> codoped with N and C [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2014, 31(5): 844-850.  
李宗宝, 贾礼超, 王霞. N、C 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2014, 31(5): 844-850.
- [36] Cheng Liang, Zhao Xingzhong, Gan Zhanghua. First principle calculations of the electronic structure and optical properties of (Co, N) co-doped anatase [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2012, 29(4): 746-752.  
程亮, 赵兴中, 甘章华. Co, N 共掺杂锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 电子结构和光学性质的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2012, 29(4): 746-752.
- [37] Czoska A M, Livraghi S, Chiesa M, *et al.* The nature of defects in fluorine-doped TiO<sub>2</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(24): 8951-8956.
- [38] Fan Menghui, Cai Xunming, Cen Weifu, *et al.* First-principles calculation of electronic structure and optical properties of monolayer MoS<sub>1.89</sub>X<sub>0.11</sub> [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(5): 051602.  
范梦慧, 蔡劭明, 岑伟富, 等. 单层 MoS<sub>1.89</sub>X<sub>0.11</sub> 电子结构及光学性质的第一性原理计算 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(5): 051602.
- [39] Ma Q M, Xie Z, Wang J, *et al.* Structures, binding energies and magnetic moments of small iron clusters: A study based on all-electron DFT [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142(1): 114-119.