

Ag-Ce 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构与光学性质

曾凡菊¹, 谭永前¹, 余幼胜^{1,2}, 张 颂¹, 韩伟超¹, 杨永亮¹

¹凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556011;

²南京大学物理学院, 江苏 南京 210093

摘要 利用 Ag、Ce 原子对锐钛矿相 TiO₂ 进行了替位掺杂, 构建了 Ag、Ce 单掺杂及 Ag-Ce 共掺杂的锐钛矿相 TiO₂ 体系, 并采用第一性原理计算研究了掺杂体系的电子结构及光学吸收特性。结果表明: Ag-Ce 共掺杂后, Ag-4d 和 O-2p 电子轨道的共同作用引入了有利于电子跃迁的浅杂质能级; Ag-4d 和 Ce-4f 电子轨道的强相互作用使得禁带宽度减小, 吸收光谱发生红移; Ce 离子的引入有效地降低了杂质体系中电子-空穴对的复合速率, 提高了体系的量子效率。因此, Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 既扩展了吸收光谱范围又提高了 TiO₂ 的量子效率, 使 TiO₂ 的光催化性能得到了提高。

关键词 材料; Ag-Ce 共掺杂 TiO₂; 第一性原理; 电子结构; 光学性质

中图分类号 O472+.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.071601

Electronic Structure and Optical Property of Ag-Ce Co-Doped Anatase TiO₂

Zeng Fanju¹, Tan Yongqian¹, Yu Yousheng^{1,2}, Zhang Song¹, Han Weichao¹, Yang Yongliang¹

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China;

² School of Physics, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Abstract The Ag-doped TiO₂, Ce-doped TiO₂ and Ag-Ce co-doped anatase TiO₂ systems are built by the substitution doping of Ag and Ce atoms at the anatase TiO₂. The electronic structures and optical absorption properties of the doped systems are investigated with the first principle. The results show that, as for the Ag-Ce co-doped anatase TiO₂, a shallow impurity energy level conducive to electronic transition is introduced with the synergy of Ag-4d and O-2p electron orbits; its forbidden bandgap is reduced because of the strong synergy of Ag-4d and Ce-4f electronic orbits, which results in the red shifts of the absorption spectra; the introduction of Ce ions effectively reduces the recombination rate of electron-hole pairs in the impurity system, which improves the quantum efficiency of the system. Therefore, the Ag-Ce co-doped anatase TiO₂ not only extends the range of the absorption spectra but also increases the quantum efficiency of TiO₂, and the photocatalytic property of TiO₂ is improved.

Key words materials; Ag-Ce co-doped TiO₂; first principle; electronic structure; optical property

OCIS codes 160.4760; 160.5690

1 引言

近年来, TiO₂ 由于在环境污染物降解方面具有经济优势而得到了广泛研究。然而, TiO₂ 内在的宽带隙使其光催化性能仅限于紫外光范围内, 光转换效率很低; 此外, 在合成和降解过程中, TiO₂ 的光生电子-空穴对的复合速率大, 量子效率较低, 这些因素严重限制了 TiO₂ 的应用范围。因此, 为了提高 TiO₂ 的量子效率并扩展其光吸收范围, 改善其光催化性能, 各国研究者们采用了体相掺杂、染料敏化^[1]、贵金属沉积^[2]及半导体复合^[3]等方法, 其中体相掺杂被证明是最有效的方法之一。掺杂剂主要有非金属^[4-5]、金属^[6-7]、贵金属^[8]、

收稿日期: 2016-12-30; **收到修改稿日期:** 2017-03-10

基金项目: 贵州省科技厅、黔东南州科技局、凯里学院科技合作协议项目(黔科合 LH 字[2016]7318)、贵州省普通高等学校创新人才团队项目(黔教合人才团队字[2012]06)、凯里学院青年课题(Z1123)

作者简介: 曾凡菊(1986—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事半导体光电材料方面的研究。E-mail: z-f-j-1@163.com

过渡金属^[9-10]及稀土金属^[11-12],目前多采用多种元素共掺杂的形式。

实验研究表明^[11-14],稀土离子具有不完全占据的4f轨道,可以用作催化剂来提高催化性能,并能有效降低电子-空穴对的复合速率。目前,大多数研究仅限于实验研究,理论研究相对较少。此外,银(Ag)本身具有一定的光催化性能,适当浓度的Ag⁺对水和气体中的细菌和病菌具有杀灭作用,理论和实验研究证明,Ag⁺掺杂TiO₂可使TiO₂的带宽变窄,吸收带红移,在一定程度上改善TiO₂的光催化性能^[8,15]。目前,对Ag-Ce共掺杂TiO₂杂质体系的理论研究鲜有报道。本文利用Ag、Ce替位掺杂锐钛矿相TiO₂,构建了Ag、Ce单掺杂及Ag-Ce共掺杂的锐钛矿型TiO₂超晶胞,并采用第一性原理计算研究了掺杂体系的电子结构及光学吸收特性。

2 理论模型和计算方法

文献^[13-16]的研究结果表明,Ag、Ce离子的半径均比Ti离子的大很多,故具体掺杂时一般采用低浓度掺杂。胡燕等^[13]的实验结果表明,当Ce掺杂的摩尔分数为0.05%时,TiO₂的光催化性能相对最优。杜记民等^[16]的实验结果表明,载Ag量为0.15%(质量分数)时TiO₂的光催化效果较好。因此,计算模型采用Ag-Ce低浓度替位掺杂Ti位置,具体模型如图1所示。构建2×2×2的锐钛矿相TiO₂(Ti₃₂O₆₄)超晶胞,考虑到结构的对称性和稳定性,替换的原子选在中间的位置上;图中标明1的位置用Ag原子替代,建立Ag掺杂TiO₂(Ti₃₁AgO₆₄)超晶胞;图中标明2的位置用Ce原子替代,建立Ce掺杂TiO₂(Ti₃₁CeO₆₄)超晶胞;图中标明1和2的位置分别用Ag原子和Ce原子代替,建立Ag-Ce共掺杂TiO₂(Ti₃₀AgCeSO₆₄)超晶胞,掺杂原子数分数均为1.04%。计算采用CASTEP软件,用赝势代替离子势,赝势函数选取交换关联势梯度修正函数,交换关联函数为广义梯度近似(GGA)。相关参数设置:平面波截断能为380 eV;原子最大受力收敛精度为0.01 eV/Å(1 Å=10⁻¹⁰ m)。计算中价态电子配置为3s²3p⁶3d²4s²(Ti)、2s²2p⁴(O)、4d¹⁰5s¹(Ag)、4f¹5d¹6s²(Ce),其他电子作芯电子处理。先对晶胞进行结构优化,继而计算优化后晶胞的电子结构和光学吸收性能。所有计算过程均在倒易空间进行。

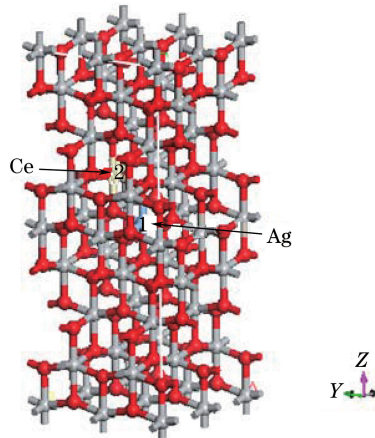


图1 Ag、Ce共掺杂锐钛矿相TiO₂的结构模型(红色球表示O原子,灰色球表示Ti原子)

Fig. 1 Structural model of Ag-Ce co-doped anatase TiO₂ (red balls indicating O atoms and gray balls indicating Ti atoms)

3 结果与讨论

3.1 几何优化结果

模型的晶格常数与平均键长见表1。可以看出,优化后的锐钛矿相TiO₂的晶胞参数为: $a = b = 7.613 \text{ \AA}$, $c = 19.365 \text{ \AA}$,与实验测量值($a = b = 7.57 \text{ \AA}$, $c = 19.208 \text{ \AA}$)^[17]比较接近,说明计算结果可靠。

与纯TiO₂相比,Ag、Ce掺杂TiO₂的Ti—O键长略长,且Ag—O键长、Ce—O键长明显比Ti—O键长长,晶格体积增大。这主要是由于Ag离子半径(0.126 nm)和Ce离子半径(0.114 nm)均大于Ti离子半径(0.075 nm)。根据文献^[13]可知,晶格畸变可导致TiO₂分子中原先重合的正负电荷中心分离,从而产

生额外的电偶极矩;当光激发使电子发生跃迁时,该电偶极矩可促使光激发产生的电子-空穴对快速分离,提高电子和空穴的迁移率,从而提高 TiO_2 的光催化效率。这说明适量的 Ag、Ce 掺杂可提高 TiO_2 的光催化性能。

表 1 优化结构模型的晶格常数及平均键长

Table 1 Crystal lattice parameters and average bond lengths of optimal structural model

Type	a /nm	b /nm	c /nm	Volume /nm ³	Ti—O bond length /(10^{-10} m)	Ag—O bond length /(10^{-10} m)	Ce—O bond length /(10^{-10} m)
Undoped TiO_2	0.7613	0.7613	1.9365	1.1225	1.967		
Ag-doped TiO_2	0.7633	0.7632	1.9489	1.1353	1.970	2.107	
Ce-doped TiO_2	0.7606	0.7605	1.9561	1.11419	1.994		2.351
Ag-Ce co-doped TiO_2	0.7640	0.7677	1.9711	1.1560	1.972	2.181	2.214

3.2 电荷布局

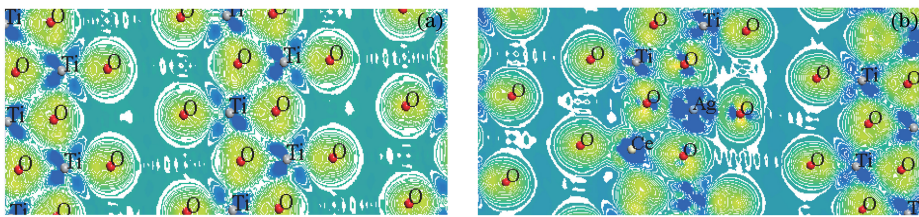
对 Ag、Ce 单掺杂和 Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 中的掺杂元素进行电荷布局计算的结果见表 2,其中 e 为电子电荷。可以看出,与 Ag、Ce 单掺杂比较,Ag-Ce 共掺杂时,Ag 原子与周围 O 原子的相互作用以及 Ce 原子与周围 O 原子的相互作用使得 Ag 和 Ce 的电正性降低,O 原子的电负性降低,说明 Ag、Ce 原子共用了 O 原子,且 Ag、Ce 原子上有丰富的电荷向 O 原子转移,这种电荷的转移改变了电荷密度分布,导致 Ag-Ce 共掺杂表现出不同于 Ag、Ce 单掺杂的光催化活性,Ag、Ce 对 TiO_2 光催化活性的提高起到协同作用。

表 2 Ag、Ce 的电荷布局

Table 2 Charge populations of Ag and Ce

Type	Charge				Total charge	Ti charge	O charge
	s	p	d	f			
Undoped TiO_2							$-0.67e$
Ag-doped TiO_2	$0.46e$	$0.34e$	$9.22e$		$10.03e$	$0.97e$	$-0.63e$
Ce-doped TiO_2	$2.10e$	$5.63e$	$1.53e$	$0.93e$	$10.19e$	$1.81e$	$-0.66e$
Ag-Ce co-doped TiO_2	Ag	$0.48e$	$0.40e$	$9.25e$	$10.13e$	$0.87e$	$-0.66e$
	Ce	$2.10e$	$5.65e$	$1.53e$	$0.94e$	$10.21e$	$-0.64e$

为了更好地理解电荷布局,对 Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 (010) 面的电荷密度进行计算,结果如图 2 所示。可知,Ag 取代 Ti 原子后,与周围 4 个 O 原子成键,Ce 原子取代 Ti 后,与周围 4 个 O 原子成键,且在成键中 Ag 与 Ce 原子共用两个 O 原子;Ag、Ce 原子均得到 O 原子的负电荷,使得 Ag、Ce 原子的电正性降低,而 O 原子相当于得到了 Ag、Ce 原子的一部分正电荷,因此 O 原子的电负性降低。

图 2 (010)面二维电子密度图。(a)未掺杂 TiO_2 ; (b) Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 Fig. 2 Two dimensional electronic density profiles at (010) plane. (a) Undoped TiO_2 ; (b) Ag-Ce co-doped TiO_2

3.3 能带结构与总态密度

图 3 所示为 Ag、Ce 替位掺杂锐钛矿相 TiO_2 杂质体系的能带结构图谱,其中 E_g 为不考虑杂质能级的带隙宽度。图 4 所示为 Ag、Ce 替位掺杂锐钛矿 TiO_2 杂质体系的电子分态密度(PDOS)和总态密度图谱。从图 3(a)可以看出,未掺杂锐钛矿相 TiO_2 的价带顶和导带底均处于布里渊区的 G 点处,即 TiO_2 是直接带隙半导体,禁带宽度为 2.163 eV,小于实验值 3.23 eV。这主要是由于在计算中交换关联函数采用了 GGA,能带带隙减小。大量研究表明,这是一种有效的近似方法,其计算结果不影响电子结构的分析^[4-10]。

从图 3(b)~(d)可以看出:1) 如不考虑带隙中杂质能级的影响,杂质体系的禁带宽度比未掺杂的小,Ag

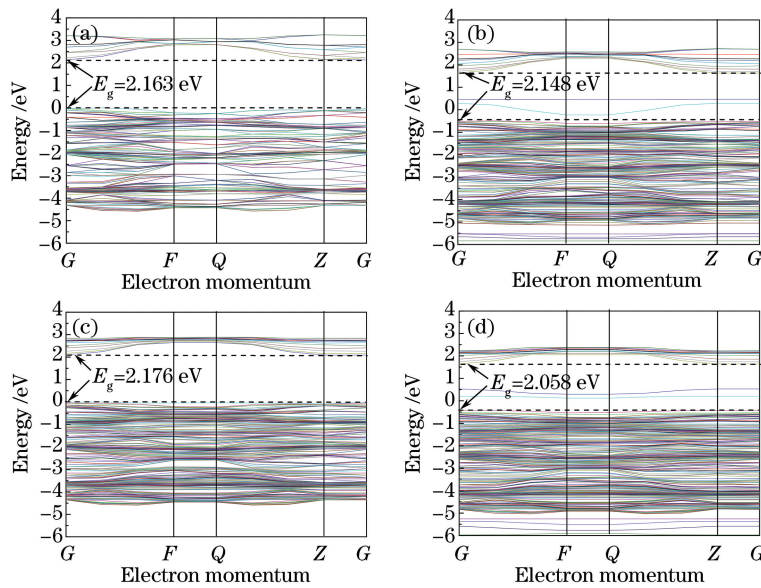


图3 能带结构。(a)未掺杂 TiO₂; (b) Ag 掺杂 TiO₂; (c) Ce 掺杂 TiO₂; (d) Ag-Ce 共掺杂 TiO₂

Fig. 3 Energy band structures. (a) Undoped TiO₂; (b) Ag-doped TiO₂; (c) Ce-doped TiO₂; (d) Ag-Ce co-doped TiO₂

掺杂 TiO₂、Ce 掺杂 TiO₂ 以及 Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 杂质体系的禁带宽度依次为 2.148, 2.098, 2.058 eV, 其中 Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 杂质体系的禁带宽度最小; 2) Ag 掺杂 TiO₂ 以及 Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 杂质体系的能带结构中出现了明显的杂质能级; 3) 杂质体系的导带和价带均向低能端发生了移动, 其中 Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 体系移动得最明显。

为了详细分析杂质体系能带结构的变化原因, 对体系的总态密度及分态密度进行了比较研究。由图 4(a)可以看出, 未掺杂 TiO₂ 的导带由 Ti-3d 电子轨道占据, 价带由 O-2p 和 Ti-3d 电子轨道混合占据。由图 4(b)可以看出: 1) 在 Ag 掺杂 TiO₂ 的杂质体系中, 导带底仍由 Ti-3d 电子轨道占据, 价带顶则由 Ag-4d 电子轨道占据, Ti-3d 和 O-2p 电子轨道的能量均向低能端移动, 导带向低能端的移动程度大于价带的, 这是 Ag 掺杂 TiO₂ 杂质体系带隙变小的原因; 2) 在 Ag 掺杂 TiO₂ 的杂质体系中, 带隙间的杂质能级由 Ag-4d 和 O-2p 电子轨道贡献而成, 该杂质能级可以使电子先由价带跃迁到杂质能级, 再由杂质能级直接跃迁到导带, 从而使 TiO₂ 的吸收光谱发生红移; 此外, 该能级为浅能级, 有利于提高 TiO₂ 中载流子的传输速率, 从而提高 TiO₂ 的催化活性。由图 4(c)可以看出: 1) 在 Ce 掺杂 TiO₂ 的杂质体系中, 价带顶由 O-2p 电子轨道占据, 而导带底由 Ti-3d 和 Ce-4f 电子轨道混合占据, 且 Ce-4f 电子轨道几乎完全占据了导带, 因此导带向低能端移动; 价带主要由 O-2p 电子轨道决定, 而 O-2p 电子轨道的能量变化不大, 价带变化很小, 因此带隙减小。从图 4(d)可以看出: 1) Ag-Ce 共掺杂 TiO₂ 后, 价带主要由 O-2p 和 Ag-4d 电子轨道混合占据, 导带则主要由 Ce-4f 电子轨道占据; 杂质体系的导带和价带均向低能端发生移动, 导带的移动程度大于价带的, 杂质体系的带隙减小; 2) 带隙间的杂质能级由 O-2p 和 Ag-4d 电子轨道贡献而成, 主要是由 Ag 离子的引入引起的, 该杂质能级为浅能级, 有益于电子跃迁, 提高了载流子的迁移速率。综上所述: 在锐钛矿相 TiO₂ 进行 Ag 和 Ce 替位掺杂后, 由于 Ag-4d 和 Ce-4f 电子轨道的强相互作用, 禁带宽度最小; Ag-4d 和 O-2p 电子轨道贡献形成杂质能级, 使得电子更容易跃迁到导带, 提高了载流子的传输速率, 说明 Ag-Ce 掺杂 TiO₂ 比 Ag、Ce 单掺杂更能提高 TiO₂ 的光催化性能。

3.4 光学性质

在线性光学响应范围内, 通常利用光的复介电函数来描述固体的宏观光学响应函数, 复介电函数表达式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, 其中 $\epsilon(\omega)$ 为介电函数, ϵ_1 为介电函数实部且 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, ϵ_2 为介电函数虚部且 $\epsilon_2 = 2nk$, ω 为角频率, n 为折射率, k 为消光系数。另外, 根据直接跃迁概率和 Kramers-Kronig 色散关系可以得出晶体节点函数的虚部、实部和吸收系数等一系列光学参数。具体推导公式如下:

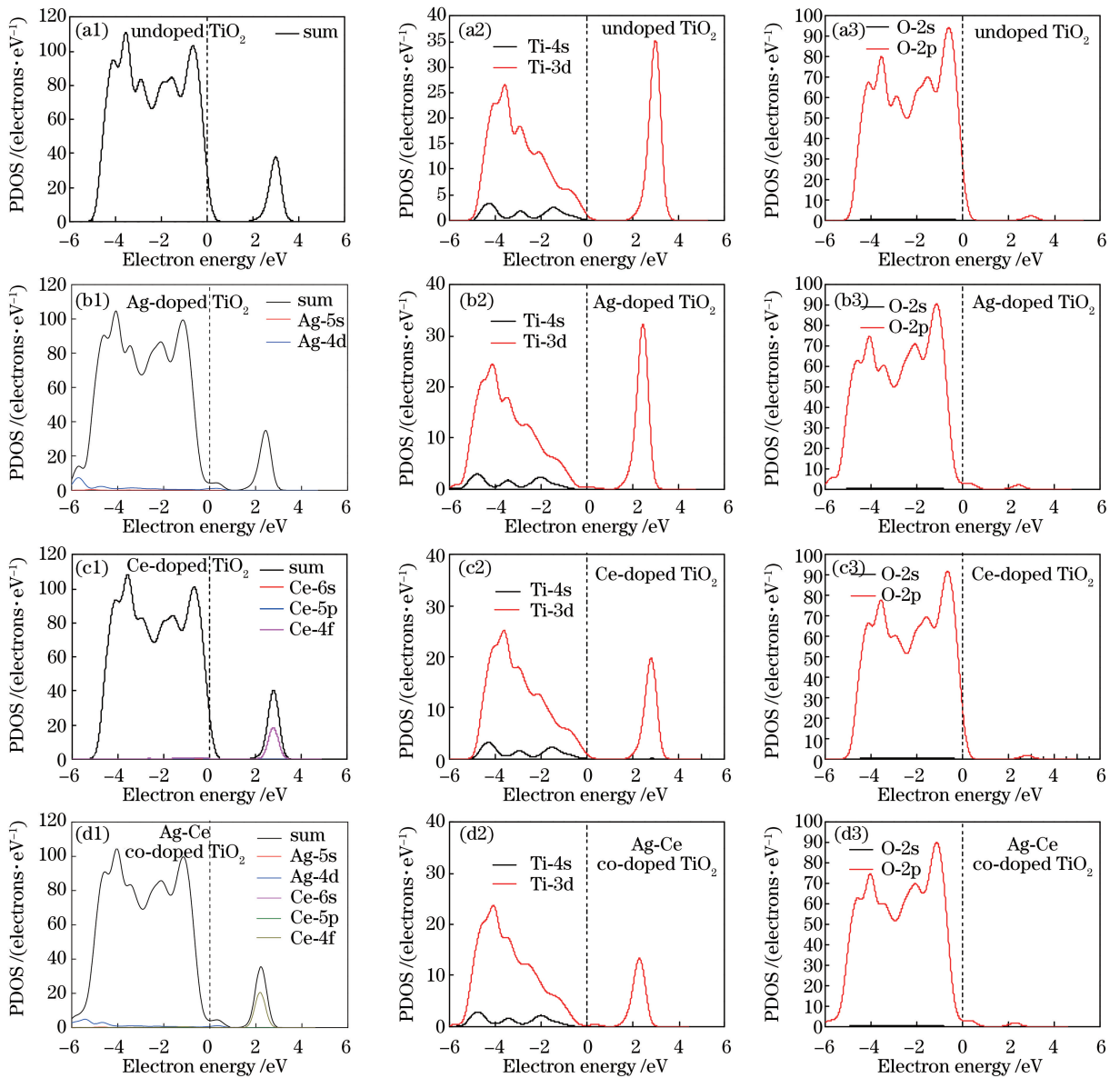


图4 态密度。(a)未掺杂 TiO_2 ；(b) Ag 掺杂 TiO_2 ；(c) Ce 掺杂 TiO_2 ；(d) Ag-Ce 共掺杂 TiO_2

Fig. 4 Density of states. (a) Undoped TiO_2 ；(b) Ag-doped TiO_2 ；(c) Ce-doped TiO_2 ；(d) Ag-Ce co-doped TiO_2

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \epsilon^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{1}{\pi} |e \cdot M_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2 \times \delta [E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{c}} \int_{\text{BZ}} d^3k \frac{1}{\pi} \times \frac{|e \cdot M_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})|^2}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})]^2 - \hbar^2 \omega^2}, \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

式中 C 和 V 分别表示导带和价带, BZ 为第一布里渊区, \mathbf{K} 为倒格矢, I 为吸收系数, R 为反射系数, h 为普朗克常量, \hbar 为约化普朗克常量, m 为电子质量, $M_{\mathbf{cv}}(\mathbf{K})$ 代表跃迁矩阵元, $E_{\mathbf{c}}(\mathbf{K})$ 和 $E_{\mathbf{v}}(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带的本征能级。(1)~(4)式是分析晶体能带结构和光学性能的理论依据, 其中介电常数虚部 ϵ_2 是能带体系最直接的表现方式, 它反映了能级间电子跃迁的发光机理^[18]。

图5所示为 Ag、Ce 替位掺杂锐钛矿相 TiO_2 杂质体系的介电函数虚部随光子能量 E 变化的图谱。可

可以看出:1) 与未掺杂的 TiO_2 相比,杂质体系介电常数虚部的最强峰位置均向低能端移动,其中 Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 向低能端的移动最明显;2) Ag 掺杂 TiO_2 在 $0\sim 1$ eV 区间还有一个峰位,首先是由于 Ag 掺杂 TiO_2 的 Ag-4d 和 O-2p 电子轨道发生相互作用,在带隙间形成了杂质能级,电子先跃迁到杂质能级,再从杂质能级跃迁到导带,因此出现了两个最强峰位,其次,Ce 掺杂后, TiO_2 的电子结构发生改变,导带下移,从而导致带隙减小,光吸收发生红移;3) Ce^{3+} 取代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} ,导致晶格内电荷不平衡,电荷迁移到邻近的 O 原子上,使得 O 原子的负电荷过剩,这样光照产生的电子空穴会被过剩的负电荷捕获,有效地降低了电子-空穴对的复合速率,进而提高了 TiO_2 的光催化性能。

图 6 所示为 Ag、Ce 替位掺杂锐钛矿 TiO_2 杂质体系的吸收谱。可以看出:与未掺杂的 TiO_2 比较,掺杂后 TiO_2 的吸收谱线均向低能端(即长波方向)发生了不同程度的移动,即 TiO_2 的吸收谱线产生了红移,其中 Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 的红移最明显,这与介电常数虚部的分析结果一致。结合图 4 可知,这主要是由于:1) 未掺杂时,价带和导带之间为直接带隙,因此价带电子跃迁到导带需要的能量最大,光吸收峰对应能量最大;2) Ag 掺杂引入了由 Ag-4d 和 O-2p 电子轨道贡献而成的杂质能级(浅能级),该能级上的电子可以直接跃迁到导带,降低了电子跃迁所需的能量,因此吸收峰向低能端移动,有助于光激发载流子的迁移,其次,价带和导带均发生了负移,但价带的负移程度大于导带的,使得带隙减小,电子跃迁所需能量也减小,导致吸收峰向低能端移动, TiO_2 吸收光谱发生红移,说明 Ag 掺杂使得 TiO_2 的光催化活性得到增强,该结果与实验结果^[16]一致;3) Ce 掺杂后,导带发生了负移,价带位置基本不变,因此带隙减小,电子跃迁所需的能量减小,吸收光谱发生红移,该结论与实验结果^[13]一致;4) Ag-Ce 共掺杂后,一方面 Ag 掺杂引入了浅杂质能级,有助于光激发载流子的迁移,另一方面,Ag-4d 和 Ce-4f 电子轨道产生强相互作用,使得导带下移程度大于价带负移程度,进而导致禁带宽度减小,电子跃迁所需能量最小,故吸收光谱的红移最明显,说明 Ag-Ce 共掺杂能够提高 TiO_2 的光催化性能。

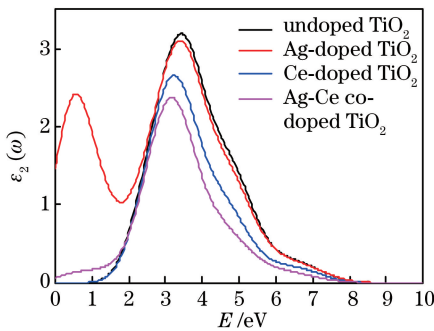


图 5 介电常数虚部

Fig. 5 Imaginary part of dielectric constant

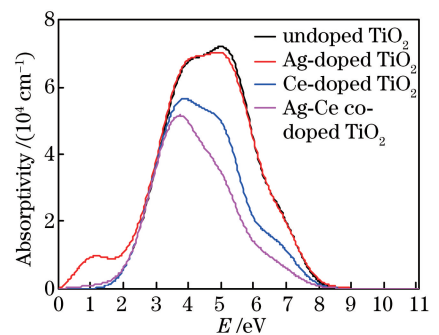


图 6 光学吸收图谱

Fig. 6 Optical absorption spectra

4 结 论

利用 Ag、Ce 替位掺杂锐钛矿相 TiO_2 , 构建了 Ag、Ce 单掺杂及 Ag-Ce 共掺杂的锐钛矿型 TiO_2 超晶胞杂质体系, 并采用第一性原理计算研究了掺杂体系的电子结构及光学吸收特性。结果表明:1) 由于 Ag 离子和 Ce 离子的半径大于 Ti 离子半径, 因此 Ag、Ce 单掺杂和 Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 的晶格常数和体积均大于未掺杂的;2) Ag-Ce 共掺杂 TiO_2 后, Ce-4f 和 Ag-4d 轨道的引入使得导带和价带均向低能端移动, 其中导带的移动程度大于价带的, 导致禁带宽度减小, 吸收光谱发生红移;3) Ag 和 Ce 共掺杂后, 杂质体系中引入了 Ag-4d 和 O-2p 电子轨道贡献而成的杂质能级, 该杂质能级有助于光激发载流子的迁移, 从而提高了 TiO_2 的电子迁移率;4) Ce^{3+} 取代 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} , 导致晶格内电荷的不平衡, 有效地降低了电子-空穴对的复合速率。因此, Ag-Ce 共掺杂可扩展吸收边, 同时有效地提高 TiO_2 的光催化性能。

参 考 文 献

- [1] Seddigi Z S, Ahmed S A, Sardar S, *et al.* Heterodimerization at the dye sensitized TiO_2 surface: An efficient strategy

- toward quick removal of water contaminants[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2016, 15(7): 920-927.
- [2] Wang Y, Du G, Liu H, *et al.* A photocatalytic reduction method for the preparation of TiO₂ nanobelt supported noble metals (Ag, Au)[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(3): 2119-2123.
- [3] Zelekew O A, Kuo D H. A two-oxide nanodiode system made of double-layered p-type Ag₂O @n-type TiO₂ for rapid reduction of 4-nitrophenol[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6): 4405-4414.
- [4] Wang X F, Chen X S, Shu H B, *et al.* The geometric structure influence on the ferromagnetism in carbon-doped anatase TiO₂: First-principles study[J]. Solid State Communications, 2009, 149(30-40): 1717-1721.
- [5] Xu Ling, Tang Chaoqun, Dai Lei, *et al.* First-principles study of the electronic structure of N-doped TiO₂ [J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(2): 1048-1053.
徐陵, 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): 1048-1053.
- [6] Tian Jingzhi, Zhang Ping, Jing Tao, *et al.* First-principle calculations of aluminum concentration influence on electronic of Al-doped TiO₂ [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2014, 32 (3): 349-352.
田景芝, 张苹, 荆涛, 等. 浓度对 Al 掺杂 TiO₂ 电子结构的影响的第一性原理计算[J]. 材料科学与工程, 2014, 32 (3): 349-352.
- [7] Feng Huajie, Sun Zhenfan, Chen Liuping, *et al.* Study of the iron concentration influence on Fe-doped TiO₂ by first-principles calculation theory[J]. Acta Scientiarum (Naturalium Universitatis Sunyatseni), 2013, 52 (2): 74-78.
冯华杰, 孙振范, 陈六平, 等. 浓度对 Fe 掺杂 TiO₂ 的影响的第一性原理研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2013, 52(2): 74-78.
- [8] Guo M L, Du J L. First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2012, 407(6): 1003-1007.
- [9] Wang Y, Zhang R, Li J, *et al.* First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂ [J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 46.
- [10] Janisch R, Spaldin N A. Understanding ferromagnetism in co-doped TiO₂ anatase from first principles[J]. Physical Review, 2006, 73(3): 035201.
- [11] Brik M G, Sildos I, Kiisk V. First-principles calculations of optical and electronic properties of pure and Sm³⁺-doped TiO₂ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(10): 2450-2456.
- [12] Wang S, Xie Y, Yu Z C, *et al.* First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Nd-doped rutile TiO₂ [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1867-1870.
- [13] Hu Yan, Zhen Jingtang, Shi Jianwen. Preparation of Ce-doped TiO₂ nanoparticles and its photo catalytic performance[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35(8): 591-609.
胡燕, 郑经堂, 石建稳. Ce 掺杂 TiO₂ 纳米粒子的制备及其光催化活性研究[J]. 应用化工, 2006, 35(8): 591-609.
- [14] Yao Wenhua, Qin Yun. Preparation of cerium doped nano mesoporous Titania (Ce-MTiO₂) with anatase crystalline structure and research on its photocatalytic degradation activities[J]. Materials Review, 2013, 27(5): 62-65.
姚文华, 秦云. Ce 掺杂的锐钛矿型纳米介孔 TiO₂ (Ce-MTiO₂) 的制备及其光催化降解活性研究[J]. 材料导报, 2013, 27(5): 62-65.
- [15] Cao Xiaoxia, Li Jingling, Wang Bo, *et al.* The electronic structures and spectral characteristics of Ag-doped TiO₂ nanotubes[J]. Journal of Northwest Normal University (Natural Science), 2014, 50(2): 71-76.
曹小霞, 李静玲, 王波, 等. 银掺杂 TiO₂ 纳米电子结构及光谱特性研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2014, 50(2): 71-76.
- [16] Du Jimin, Wang Weimin, Shi Lin, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of Ag-doped nanometer TiO₂ catalysts[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(9): 36-39.
杜记民, 王卫民, 时琳, 等. Ag 掺杂 TiO₂ 纳米材料的合成、表征及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2011, 39(9): 36-39.
- [17] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, *et al.* Electronic and optical properties of anatase TiO₂ [J]. Physical Reviews B, 2000, 61(11): 7459-7465.
- [18] Zeng Fanju, Tan Yongqian, Liang Dongmei, *et al.* First-principle study on Ce/S co-doped anatase TiO₂ [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(6): 061601.
曾凡菊, 谭永前, 梁冬梅, 等. Ce/S 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的第一性原理研究[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(6): 061601.