

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2017.04.013

F掺杂、N掺杂和F+N共掺杂 NaNbO_3 的电子结构和光催化性能的第一性原理研究

韩晓东¹, 周树兰¹, 赵显², 江向平¹

(1.景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;

2.山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要: 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了F掺杂、N掺杂和F+N共掺杂 NaNbO_3 的晶体结构、形成能、电子结构和带边位置。结果表明F、N单掺杂和共掺杂使得 NaNbO_3 的晶格发生畸变, 且共掺杂时晶胞体积最大。F掺杂的形成能大大低于N掺杂, 共掺杂的形成能低于N掺杂, 因而F的引入可增加N的掺杂量。F掺杂在导带底部形成了Nb 4d的部分占据态使带隙降低了0.46 eV; N掺杂在价带上方形成了部分占据的N 2p电子态, 使其光吸收扩展到可见光范围; F+N共掺杂消除了F、N单掺杂的部分占据态, 且具有较强的氧化还原能力, 其很有可能在可见光下催化裂解水。

关键词: 电子结构; F+N共掺杂; 第一性原理; 带边位置; 缺陷形成能

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2017)03-0511-07

First Principles Study on the Electronic Structure And Photocatalytic Properties of F-doped, N-doped and F+N Codoped NaNbO_3

HAN Xiaodong¹, ZHOU Shulan¹, ZHAO Xian², JIANG Xiangping¹

(1. Department of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. State Key Laboratory of Crystal Material, Institute of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: The crystal structure, electronic structure, formation energy and relative positions of F-doped, N-doped and F+N codoped NaNbO_3 were investigated employing the first principle method based on the density functional theory. The study results of the crystal structure indicate the lattice distortion and expansion of F-doped, N-doped and F+N codoped NaNbO_3 . The formation energy of F+N codoped NaNbO_3 is lower than that of N-doped NaNbO_3 , which indicates that the concentration of the N impurity in the host lattice can be enhanced in the presence of F doping. For F-doped NaNbO_3 , the low shift of the conduction band is only 0.46 eV without altering the valence band. While for N-doped NaNbO_3 , N doping creates a partially occupied impurity band in the band gap of the host due to electron deficiency on N 2p levels, which makes the light absorption shift to visible region. The F+N codoping can eliminate the local trapping, which improves the carrier mobility. Hence, F+N codoped NaNbO_3 would be a promising visible-light-driven photocatalyst for water splitting.

Key words: electronic structure; F+N codoping; first principle; relative position of band edge; defect formation energy

0 引言

NaNbO_3 室温下为反铁电相, 长期以来其压电铁电性能倍受研究者的关注。由于其无毒且稳定性高, 其光催化性能近年来也引起了研究者的兴趣^[1-5]。Ye等人^[1]发现在高压汞灯的照射下, NaNbO_3 纳米颗粒催化裂解水生成 H_2 的效率较高, Shi等人^[2-3]的实验研究则证实 NaNbO_3 纳米线在紫外光下催化裂解水生成 H_2 和还原 CO_2 生成 CH_4 的活性较高, 因而

NaNbO_3 很有潜力发展成为一种新型的光催化裂解水和还原 CO_2 的光催化剂。然而 NaNbO_3 的带隙较宽(3.49 eV), 仅对占太阳能不到5%的紫外光有响应, 因而拓宽其光响应范围具有重大意义。

掺杂是改善半导体光催化剂的常用方法之一, 已应用于改善 TiO_2 ^[6-9]、 SrTiO_3 ^[10-11]、 NaTaO_3 ^[10,12]等半导体光催化剂的催化性能。对 NaNbO_3 的掺杂研究至今为止还较少, Shi等人^[5]利用N掺杂使其能够在可见光下催化分解2-丙醇。然而虽然N掺杂有

收稿日期: 2016-11-23。

修订日期: 2017-03-10。

基金项目: 江西省自然科学基金(20122BAB216007); 江西省教育厅青年科学基金(GJJ150923)

通信联系人: 韩晓东(1978-), 男, 硕士, 助理工程师。

Received date: 2016-11-23

Revised date: 2017-03-10

Correspondent author: HAN Xiaodong(1978-), male, Master, Assistant engineer.

E-mail: hanxiaodong2009@126.com

利于 NaNbO_3 的可见光吸收,但是其引入的部分占据态也可能作为电子-空穴的复合中心,降低光电流密度,因此掺杂浓度较高时反而会降低光催化效率^[5]。电荷补偿的共掺杂方法可以弥补单掺杂的缺点,该方法已被成功应用于 TiO_2 体系^[6-8,13,14]。Di Valentin等人^[13]采用理论和实验相结合的方法研究了F+N共掺杂对 TiO_2 光吸收性能的影响,结果表明共掺杂消除了单一掺杂引起的部分占据态,提高了其光催化性能。最近,Zhu等人^[8]对F+N共掺杂 TiO_2 纳米管的研究也表明了共掺杂的优势。此外,Wei等人^[15]开展了F+N共掺杂 SrTiO_3 的光催化性能研究,结果表明共掺杂可有效改善 SrTiO_3 的光催化性能。对于 NaNbO_3 ,科研工作者也开展了共掺杂对其光催化性能影响的理论^[16]和实验研究^[17-18]。比如,Iwase等人开展了Ir与碱土金属或La离子共掺杂的 NaNbO_3 光催化性能研究,发现共掺杂可使 NaNbO_3 在可见光照射下催化裂解水产生 O_2 和 H_2 ^[17];Li等人开展了La+Co共掺杂 NaNbO_3 的光催化性能研究,发现共掺杂的性能优于单掺杂^[18]。然而迄今为止,F+N共掺杂对 NaNbO_3 的电子结构及光催化性能的研究尚未报道。F+N共掺杂是否也能改善 NaNbO_3 的光催化性能,共掺杂是否能克服N掺杂所产生部分占据态,对N掺杂的浓度有何影响?F单掺杂是如何影响 NaNbO_3 的电子结构及光催化性能的,这对于 NaNbO_3 光催化性能的实验研究具有重要意义。因此,本文采用第一性原理方法研究了F掺杂、N掺杂和F+N共掺杂对 NaNbO_3 的电子结构及光催化性能的影响,这对设计合成对可见光响应的半导体光催化剂具有重要指导意义。

1 理论模型和计算方法

1.1 理论模型

NaNbO_3 为典型的钙钛矿结构,其空间群为Pbcm,其中Nb为6配位与O原子形成 NbO_6 八面体,八面体之间通过O原子相连接形成了三维网状结构。本文的计算中采用了与文献^[19]一致的 $1 \times 1 \times 1$ 超胞来模拟晶体性质,该超胞包含了8个Na原子,8个Nb原子和24个O原子。F、N掺杂时进入晶胞取代其中的O原子,F、N掺杂的原子分数为2.5%。纯 NaNbO_3 和N+F共掺杂 NaNbO_3 的超胞模型如图1所示。

1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论^[20]的赝势平面波方法对掺杂前后 NaNbO_3 的相关性质进行了计算。所

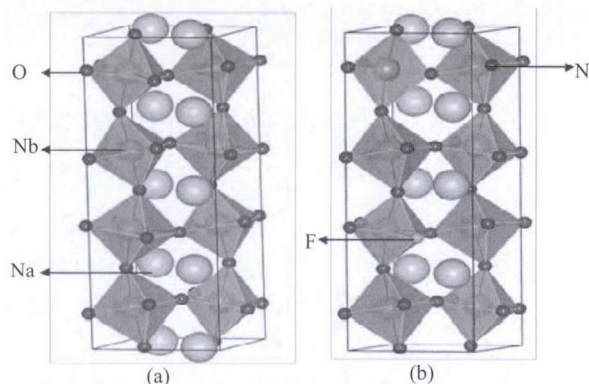


图1 纯 NaNbO_3 (a)和F+N共掺杂 NaNbO_3 (b)的超胞模型
Fig.1 Model of pure (a) and F+N codoped (b) NaNbO_3 supercells

有计算由CASTEP^[21]软件完成,计算中采用考虑自旋极化的广义梯度近似(GGA)^[22],电子之间的交换关联能采用PBE^[23]来描述,参与计算的各原子的价电子组态分别为Na $2s^2 2p^6 3s^1$,Nb $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$,N $2s^2 2p^3$,O $2s^2 2p^4$,F $2s^2 2p^5$,赝势采用超软赝势^[24],平面波的截断能为450 eV,自治收敛标准为 1×10^{-6} eV/atom。结构优化时第一布里渊区按 $7 \times 7 \times 3$ 进行分割,收敛条件为每个原子的能量变化在 1×10^{-5} eV以内,原子最大受力不超过0.03 eV/Å,最大压力不超过0.05 GPa,最大位移不超过0.001 Å。在优化晶胞结构的基础上再进一步计算电子结构。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和缺陷形成能

纯 NaNbO_3 和F掺杂、N掺杂及F+N共掺杂 NaNbO_3 超胞优化后的晶胞参数及晶胞体积见表1。优化得到的纯 NaNbO_3 的晶胞参数与实验结果($a=5.5138$ Å, $b=5.5625$ Å, $c=15.5495$ Å)吻合的很好,最大误差为1.5%,这说明了本文计算的可靠性。由表1可知,F、N单掺杂和F+N共掺杂后的 NaNbO_3 晶胞都发生了畸变。与纯 NaNbO_3 相比,N掺杂的晶胞体积增大,这可能是由两方面的原因引起的:(1) N离子的半径(1.46 Å)大于O离子的半径(1.38 Å),(2) N掺杂引入的负电荷产生的排斥力。F的离子半径(1.31 Å)比O离子半径小,然而F掺杂的晶胞体积却比纯 NaNbO_3 大,这说明F掺杂引起的多余正电荷产生的排斥力对晶格畸变起主导作用。F+N共掺杂 NaNbO_3 的晶胞体积最大,说明F、N共同对晶格畸变起作用。

为了研究掺杂的难易度,我们由公式(1)^[10]计算得到了掺杂取代缺陷的形成能(E_f)。

表1 掺杂前后NaNbO₃的晶胞参数、晶胞体积(V)和缺陷形成能(E_f)
Tab.1 Calculated lattice parameter, volume (V) and defect formation energy (E_f) for pure and doped NaNbO₃

NaNbO ₃	a/Å	b/Å	c/Å	α/°	β/°	γ/°	V/Å ³	E _f /eV
Pure	5.563	5.648	15.554	90	90	90	488.687	
N doped	5.541	5.610	15.894	90.241	90.035	90.386	494.012	4.09
F doped	5.580	5.629	15.655	90.020	89.959	91.450	491.562	-0.34
F + N codoped	5.601	5.665	15.694	88.978	90.094	91.548	497.357	2.79

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} + \sum(\mu_{\text{O}} - \mu_{\text{X}}) \quad (1)$$

其中 E_{doped} 和 E_{pure} 分别为掺杂后和纯NaNbO₃超胞的能量; μ_{O} 为O原子的化学势, μ_{X} 代表N和F的化学势, 其为相应气体化学势的1/2。计算得到的F掺杂、N掺杂和F+N共掺杂NaNbO₃的形成能见表1。形成能越小表明掺杂越容易进行, 形成能越大表明掺杂越困难。F掺杂NaNbO₃的形成能为负说明F掺杂比较容易实现。共掺杂的形成能比N单掺杂的形成能小, 表明F的引入能提高N的掺杂量^[25]。

2.2 布居分析和电荷密度

由布居分析可以确定原子间的成键特性。表2为计算得到的掺杂前后NaNbO₃的键布居。纯NaNbO₃在Pbcm对称性下存在多个对称等价的键, 各个NbO₆八面体内的整体成键情况很接近。虽然掺杂

使晶胞的对称性降低, 各个NbO₆八面体的成键情况发生变化, 然而变化趋势基本一致, 因此表2中仅给出了被取代O所连接的两个NbO₆八面体的键布居。电荷密度图可以更直观的反映成键情况, 图2和图3分别给出了掺杂前后NaNbO₃ (1-10)面和(001)面的电荷密度, 表2中未给出布居数的键的变化可以由电荷密度图观察得到。由键布居和电荷密度图综合分析可知, 纯NaNbO₃的Nb-O键具有较强的共价性, 沿c轴方向将NbO₆八面体连接起来的O-Nb(如O5-Nb1, O6-Nb1, O13-Nb2, O14-Nb₂)键的键长很接近, 键强相同; 沿[1-10]方向和[110]方向连接两个NbO₆八面体的两个O-Nb键的键长和键强则相差较大(如, O1-Nb1与O1-Nb2, O9-Nb1与O9-Nb2, O17-Nb1与O17-Nb2, O18-Nb1与O18-Nb2)。F掺杂后沿c轴方向的O-Nb键键长略有减小, 键强略有增大; 而[1-10]与[110]方向连接两个NbO₆八面体的O-Nb键中键长较长的键变短, 键强增强(如O1-Nb1键长由2.157 Å变为2.030 Å, 键布居数则由0.42变为0.61)键长较短的键变长, 键强减弱(如O1-Nb2键长由1.880 Å变为1.959 Å, 键布居数则由0.83变为0.68); F-Nb键的键长大于

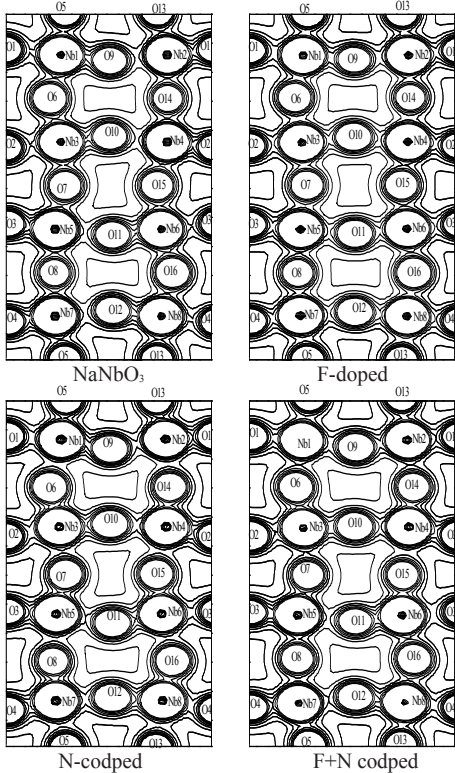


图2 NaNbO₃掺杂前后(1-10)面的电荷密度
Fig.2 Electronic densities projected onto (1-10) plane of pure and doped NaNbO₃

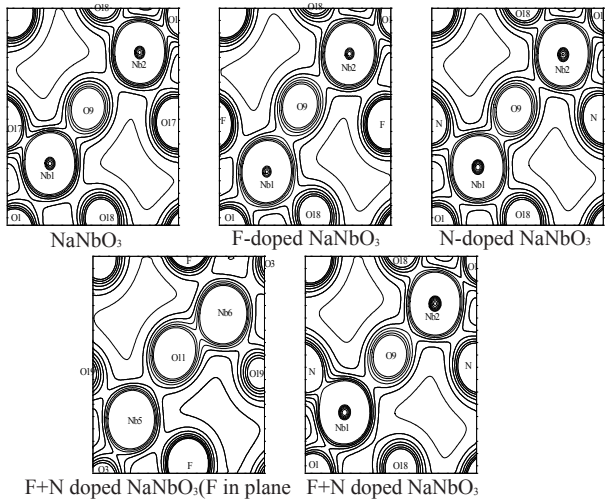


图3 NaNbO₃掺杂前后(001)面的电荷密度
Fig.3 Electronic densities projected onto (001) plane of pure and doped NaNbO₃

表2 掺杂前后NaNbO₃的键布居
Tab.2 Bond populations of pure and doped NaNbO₃

bond	NaNbO ₃		F-doped		N-doped		F+N codoped	
	length/ Å	population	length/ Å	population	length/ Å	population	length/ Å	population
O1-Nb1	2.157	0.42	2.030	0.61	2.084	0.49	2.006	0.60
O1-Nb2	1.88	0.83	1.959	0.68	2.010	0.75	2.008	0.61
O5-Nb1	1.993	0.68	1.959	0.71	1.886	0.84	2.032	0.63
O6-Nb1	1.989	0.68	1.955	0.72	2.197	0.45	2.109	0.55
O9-Nb1	1.879	0.85	1.965	0.69	1.908	0.77	2.037	0.57
O9-Nb2	2.173	0.42	2.038	0.62	2.111	0.47	1.970	0.68
O13-Nb2	1.993	0.68	1.956	0.72	1.878	0.86	1.967	0.73
O14-Nb2	1.989	0.68	1.961	0.71	2.194	0.45	2.139	0.52
O17-Nb1	1.88	0.83						
O17-Nb2	2.157	0.42						
N-Nb1					2.065	0.68	1.811	1.31
N-Nb2					2.010	0.76	2.141	0.59
F-Nb1/Nb5			2.179	0.25			2.191	0.27
F-Nb2/Nb6			2.195	0.25			2.222	0.25
O18-Nb1	2.173	0.42	1.934	0.68	2.028	0.58	2.339	0.25
O18-Nb2	1.879	0.85	1.923	0.69	1.961	0.67	1.882	0.84

O-Nb键的键长且前者的键强弱很多，这是由于F的电负性比O强且只能接受1个电子，使得电子之间的排斥力增大引起。N掺杂后沿c轴方向的O-Nb键的性质发生了较大变化，其中1个键长变短，键强增强(如O5-Nb1键长由1.993 Å变为1.886 Å，键布居数由0.68变为0.84)，另一个则是键长变长，键强减小（如O6-Nb1键长由1.989 Å变为2.197 Å，键布居数由0.68变为0.45）；而沿[1-10]和[110]方向的O-Nb键的性质变化则较小；N-Nb键的平均键长大于所取代O的O-Nb键长，但是键强度却比O-Nb高，这是由于N原子的半径大于O的原子半径但是电负性却比O小。F+N共掺杂的O-Nb键的变化趋势与F、N单掺杂O-Nb键的变化趋势类似；F-Nb键长及强度变化不大，而N-Nb1的键长由2.065 Å变为1.811 Å，键强增大，N-Nb2的键长由2.010 Å变为2.141 Å，键强变弱，这是N单掺杂时的空N2p轨道在共掺杂时接受电子参与成键的结果^[13]。

2.3 电子结构

计算得到的纯NaNbO₃和F掺杂、N掺杂及F+N共掺杂NaNbO₃的能带结构见图4。计算得到的纯NaNbO₃的带隙为2.47 eV，与实验结果3.49 eV^[26]相比低很多，这是由密度泛函理论下的广义梯度近似(GGA)引起的。虽然GGA通常会低估带隙，但是我们关注的是掺杂之后带隙的变化，由GGA引起的带隙误差在不同体系之间会大部分抵消掉，因此不

影响我们的结果分析。

由图4可知，纯NaNbO₃的价带在-4.93 eV至0 eV之间，价带宽度为4.93 eV；其导带在2.472 eV至5.453 eV之间，宽度为2.981 eV。F掺杂对NaNbO₃的价带影响较小，掺杂后NaNbO₃的价带宽度为5.137 eV与纯NaNbO₃的价带宽度差别不大。但是F掺杂对导带的影响则较大，掺杂在导带下方形成了部分占据的能带，使得其导带向低能方向展宽了0.46 eV。N掺杂主要影响NaNbO₃的价带而对导带的影响则较小，掺杂后导带宽度为3.104 eV，与纯NaNbO₃相差不大。N掺入后形成了6条新的能带，其中能量较低的三条与NaNbO₃的价带顶交叠在一起，另外三条能带则位于价带上方0.12 eV至1.627 eV之间，其中能量最高的能带未被电子占据。这些能带可以作为价带电子跃迁至导带的桥梁，因而使得其光吸收扩展到了可见光区，这与Shi等人的实验结果^[5]相吻合。F+N共掺杂时，F掺杂形成的多余电子转移到了N掺杂形成的未被占据轨道上，消除了由单一掺杂引起的部分占据局域态，这与F+N共掺杂SrTiO₃的结果类似^[15]。由于部分占据局域态可作为电子-空穴复合的中心，因此部分占据态的消除可降低电子-空穴的复合机率，提高光催化效率。此外，共掺杂后的价带顶与纯NaNbO₃相比上移了1.051 eV，从而使其光吸收产生了红移，另一方面价带底仅略有下移，因此F+N

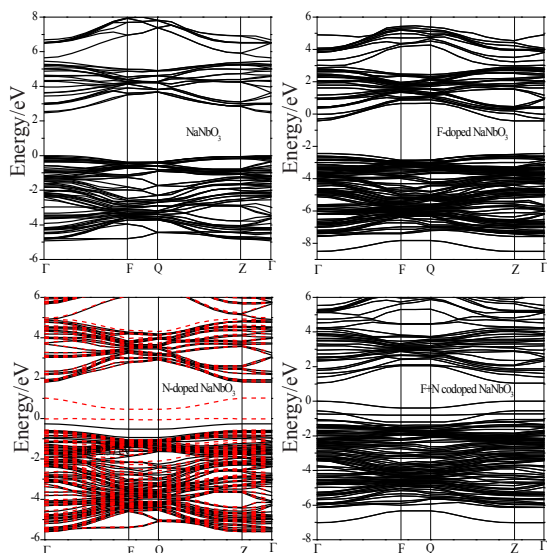


图4掺杂前后NaNbO₃的能带结构, 其中黑色实线为自旋向上, 红色虚线为自旋向下

Fig.4 Band structures of pure and doped NaNbO₃, here the black solid line and red dashed line correspond to spin-up and -down bands, respectively

共掺杂NaNbO₃仍具有较强的氧化还原能力。

为了更好的对电子结构进行分析, 我们也计算了掺杂前后NaNbO₃的总态密度和分波态密度, 如图5所示。由于K、Na对NaNbO₃价带和导带低能部分的贡献很小, 因此图中未给出K, Na的分波态密度。由图5可知, 纯NaNbO₃的价带主要为O 2p电子态, 且价带顶由O 2p电子构成, 导带主要由Nb 4d空轨道构成, 因此NaNbO₃的光学性质主要由价带中的O2p电子到Nb 4d空轨道的跃迁所决定。此外, 价带中Nb 4d和O 2p电子态密度在-2.0 eV到-5.0 eV范围内有较大的重叠, 这表明Nb 4d轨道和O 2p轨道发生了杂化, 即Nb和O之间形成了较强的共价键, 这与3.2部分的电荷密度和布居分析的结果相一致。

与纯NaNbO₃相似, 掺杂后NaNbO₃的价带和导带仍然是由O 2p 和Nb 4d电子态主导。F掺杂后态密度与NaNbO₃态密度的不同之处主要是在导带底部形成了部分占据态, 其主要由Nb 4d电子构成。这是由于F¹⁻取代O²⁻引入了带正电荷缺陷F_O[•], 为了保持电荷平衡Nb⁵⁺变为了Nb⁴⁺, Nb⁴⁺电子态能量低于Nb⁵⁺电子态, 因而使得导带向低能方向展宽。N掺杂后的态密度与纯NaNbO₃态密度的不同之处主要是在价带顶部形成了部分占据的N 2p电子态, 其主要分为两部分, 一部分与O 2p 电子态重叠在一起, 一部分位于价带上方形成了部分占据的局域态。F+N共掺杂时, 部分占据的N 2p能带完全被电

子所充满, Nb 4d所形成的部分占据态也被消除, 这是由于F¹⁻取代O²⁻所产生的多余电子转移到了N³⁻取代O²⁻形成的空轨道上, 从而消除了部分占据的局域态。

2.4 带边位置

半导体光催化剂的价带顶和导带底的相对位置决定了其在光催化氧化和还原过程中的氧化还原能力。为了使水发生光裂解, 半导体的禁带宽度要比水的电解电压(理论值 1.23eV)大, 其导带要比由水生成氢的电势更负, 价带要比产生氧的电势更正。因此我们根据M. A. Butler 和 R. G. Pearson提出的公式 (2) [27,28]估算了NaNbO₃的带边位置(相对标准氢电极的氧化还原电势)。

$$E_{CB} = \chi_{\text{NaNbO}_3} - \frac{1}{2} E_g + E_0$$

$$E_{VB} = E_g + E_{CB} \quad (2)$$

其中 E_{CB} 和 E_{VB} 分别为导带底和价带顶的氧化还原电势; E_g 为经过剪刀算符修正的带隙, E_0 为自由电子相对标准氢电极的电势(一般取-4.5 eV); χ_{NaNbO_3} 为NaNbO₃的绝对电负性, 可以通过计算组成原子的绝对电负性的几何平均值得到, 计算得到的掺杂前后NaNbO₃的带边位置如图6所示。图中的阴影部分为掺杂引入的杂质能级。相对标准氢电极H₂/H₂O的电势为0 eV, O₂/H₂O的电势为1.23 eV。由图6可知NaNbO₃的导带底的电势比H₂/H₂O的电势更负, 价带顶的电势比O₂/H₂O的电势更正。F、N单掺杂和F+N共掺杂后导带底的电势仍然比产氢的电势负, 说明掺杂后NaNbO₃仍然具有较强的还原能力。N掺杂后在价带之上形成了局域能级, 对其氧化能力有一定的降低。F+N共掺杂NaNbO₃的氧化还原能

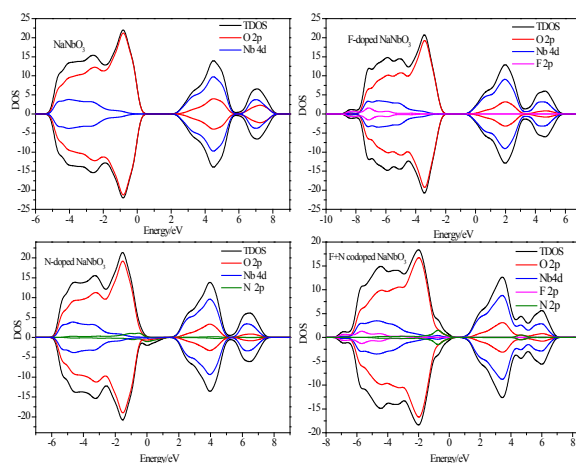
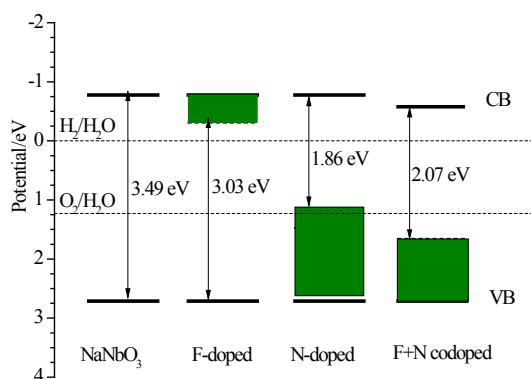


图5掺杂前后NaNbO₃的总态密度和分波态密度

Fig.5 Total and partial density of states of pure and doped NaNbO₃

图6 掺杂前后NaNbO₃的带边位置Fig.6 A schematic illustration of relative position of band edges for pure and doped NaNbO₃

力则都较强，其光吸收扩展到了可见光区，因而很有潜力成为对可见光响应的光催化裂解水的新型催化剂。

3 结论

本文采用第一性原理方法研究了F、N单掺杂和共掺杂对NaNbO₃的晶体结构、电子结构和光催化性能的影响。结果表明：(1)掺杂后NaNbO₃的晶格发生了畸变，O-Nb键长及原子间的电荷分布发生了变化；(2)F掺杂主要影响NaNbO₃的导带，其在导带底部形成了部分占据态；(3)N掺杂主要影响NaNbO₃的价带，其在价带上方形成了部分占据态且使其光吸收扩展到了可见光区；(4)F+N共掺杂消除了F、N单掺杂所形成的部分占据态，且共掺杂NaNbO₃具有较强的氧化还原能力，因而其很有可能在可见光下催化裂解水。

参考文献:

- [1] LI G, KAKO T, WANG D, et al. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of NaNbO₃ prepared by hydrothermal and polymerized complex methods [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69: 2487.
- [2] SHI H, LI X, WANG D, et al. NaNbO₃ nanostructures: Facile synthesis, characterization, and their photocatalytic properties [J]. Catal. Lett., 2009, 132: 205.
- [3] SHI H, WANG T, CHEN J, et al. Photoreduction of carbon dioxide over NaNbO₃ nanostructured photocatalysts [J]. Catal. Lett., 2011, 141: 525.
- [4] LIU J W, CHEN G, LIA Z H, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO₃ and ANbO₃ (A=Na and K) [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32: 2269.
- [5] SHI H, LI X, IWAI H, et al. 2-propanol photodegradation over nitrogen-doped NaNbO₃ powders under visible-light irradiation [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2009, 70: 931.
- [6] GAI Y, LI J, LI S S, et al. Design of narrow-gap TiO₂: A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity [J]. Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 036402.
- [7] ZHANG J, PAN C, FANG P, et al. Mo + C codoped TiO₂ using thermal oxidation for enhancing photocatalytic activity [J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2010, 2: 1173.
- [8] 朱学文, 徐利春, 刘瑞萍, 等. N-F共掺杂锐钛矿二氧化钛(101)面纳米管的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2015, (14): 272-280.
- [9] ZHU X W, XU L C, LIU R P, et al. Acta Phys. Sin., 2015 (14): 272-280.
- [9] 张学军, 高攀, 柳清菊. 氮铁共掺杂锐钛矿相TiO₂电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2010, (07): 4930-4938.
- [10] ZHANG X J, GAO P, LIU Q J. Acta Phys. Sin., 2010 (07): 4930-4938.
- [10] ZHOU X, SHI J, LI C. Effect of metal doping on electronic structure and visible light absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal = Mn, Fe, and Co) [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 8305.
- [11] 负江妮, 张志勇. In、Sc掺杂对SrTiO₃电子结构和光学性质的影响(英文)[J]. 物理化学学报, 2010, (03): 751-757.
- [12] YUN J N, ZHANG Z Y. Acta Phys. Chim. Sin., 2010 (03): 751-757.
- [12] CHOI M, OBA F, TANAKA I. First-principles study of native defects and lanthanum impurities in NaTaO₃ [J]. Phys. Rev. B, 2008, 78: 014115.
- [13] DI VALENTIN C, FINAZZI E, PACCHIONI G, et al. Density functional theory and electron paramagnetic resonance study on the effect of N-F codoping of TiO₂ [J]. Chem. Mater., 2008, 20: 3706.
- [14] WANG Q, LIANG J F, ZHANG R H, et al. First-principle study on optical properties of N-La-codoped anatase TiO₂ [J]. Chin. Phys. B 2013, 22: 057801.
- [15] WEI W, DAI Y, GUO M, et al. Codoping synergistic effects in N-doped SrTiO₃ for higher energy conversion efficiency [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12: 7612.
- [16] LIU G, JI S, YIN L, et al. Visible-light-driven photocatalysts: (La/Bi+N)-codoped NaNbO₃ by first principles [J]. J. Appl. Phys., 2011, 109: 063103.
- [17] IWASE A, SAITO K, KUDO A. Sensitization of NaMO₃(M:

- Nb and Ta) photocatalysts with wide band gaps to visible light by Ir doping [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2009, 82: 514.
- [18] LI P, ABE H, YE J. Band-gap engineering of NaNbO_3 for photocatalytic H_2 evolution with visible light [J]. Int. J. Photoenergy, 2014: 380421.
- [19] SHI H, LAN B, ZHANG C, et al. Nitrogen doping concentration influence on NaNbO_3 from first-principle calculations [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2014, 75: 74.
- [20] KOHN W, SHAM L J. Phys. Rev., 1965, 140: A1133.
- [21] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie, 2005, 220: 567.
- [22] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. Phys. Rev. B, 1992, 45: 13244.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 3865.
- [24] WHITE J A, BIRD D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations [J]. Phys. Rev. B, 1994, 50: 4954.
- [25] MA X, WU Y, LU Y, et al. Effect of compensated codoping on the photoelectrochemical properties of anatase TiO_2 photocatalyst [J]. J. Phys. chem. C, 2011, 115: 16963.
- [26] LI P, OUYANG S, XI G, et al. The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO_3 [J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116: 7621.
- [27] PEARSON R G. Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry [J]. Inorg. Chem., 1988, 27: 734.
- [28] BUTLER M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 [J]. J. Appl. Phys., 1977, 48: 1914.