

# 氮掺杂对锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 的电子结构及光学性质的影响研究

尹翔鹭<sup>1</sup>, 滕艾均<sup>1</sup>, 曾泽华<sup>1</sup>, 张东彬<sup>1</sup>, 代 宇<sup>1</sup>, 毋 伟<sup>2</sup>

(1. 鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

**摘 要:**通过氮原子取代不同位置的 Ti 或者 O 原子, 构建了三种不同掺杂结构的氮掺杂  $\text{TiO}_2$ : O-Ti-N、Ti-O-N 和 N-Ti-N。基于密度泛函理论, 第一性原理计算研究了三种氮掺杂结构对于  $\text{TiO}_2$  的晶体结构、能带结构、态密度和光学性质的影响。研究表明: 三种掺杂结构都可以稳定地存在于  $\text{TiO}_2$  中, 符合文献报道。氮原子的掺杂显著降低了  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度。由于 N 2p 和 O 2p 之间的杂化作用, 在禁带区域形成杂质能级, 降低了激发电子向导带跃迁所需的能量。Ti-O-N 掺杂结构的  $\text{TiO}_2$  吸收光谱发生了明显的红移现象, 说明该结构更有利于提高  $\text{TiO}_2$  在可见光范围的光催化活性。

**关键词:**氮掺杂二氧化钛; 能带结构; 态密度; 光学性质

中图分类号: TF823, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0001-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.001

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Study of electronic structures and optical properties of N-doped anatase $\text{TiO}_2$

Yin Xianglu<sup>1</sup>, Teng Aijun<sup>1</sup>, Zeng Zehua<sup>1</sup>, Zhang Dongbin<sup>1</sup>, Dai Yu<sup>1</sup>, Wu Wei<sup>2</sup>

(1. Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** By substituting N atoms for Ti or O atoms at different positions, three doped structures at different positions are constructed, i.e., O-Ti-N, Ti-O-N and N-Ti-N. Based on density functional theory and first-principles calculations, the effects of three kinds of nitrogen doping on the crystal structure, energy band structure, density of states and optical properties of  $\text{TiO}_2$  were studied. The research results show that all three doped structures can be stably existed in  $\text{TiO}_2$ . The doping of nitrogen atoms significantly reduces the band gap of  $\text{TiO}_2$ . Due to the hybridization between N 2p and O 2p, impurity levels are formed in the forbidden band region, which reduces the energy required to excite the electron to conduction band. In the Ti-O-N structure, the absorption spectrum shows obvious red shift, which proves that this structure is more conducive to improving the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  in the visible light range.

**Key words:** N-doped  $\text{TiO}_2$ , energy band structure, density of state, optical properties

收稿日期: 2021-12-01

作者简介: 尹翔鹭 (1990—), 男, 山东潍坊人, 研究生, 工程师, 主要研究方向: 纳米功能材料, E-mail: Xiangluyin@163.com。

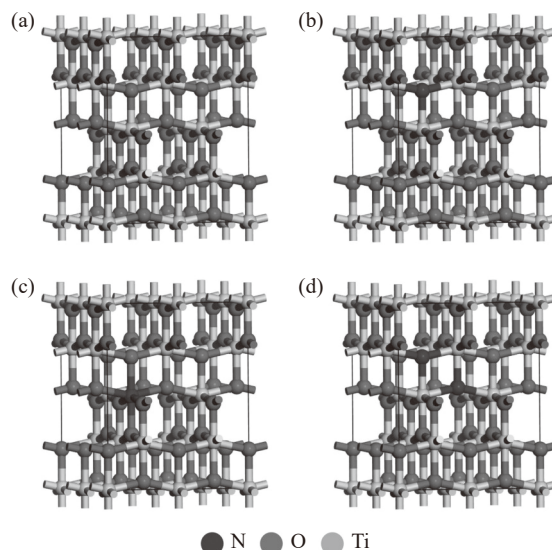
## 0 引言

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )因具有高光催化活性、低成本、低毒性和优异的稳定性,成为研究最广泛的光催化剂之一<sup>[1-2]</sup>。 $\text{TiO}_2$ 的晶相主要包括三种:板钛矿相、金红石相和锐钛矿相。板钛矿相是一种结构不稳定的亚稳相,难以应用。金红石相原子排列致密,结构稳定,具有很高的分散光线能力、强遮盖力和着色力,主要用作白色涂料和防紫外材料<sup>[3-4]</sup>。锐钛矿相由于稳定性不如金红石相,且表面含有大量缺陷,这使其具有优异的光催化活性,受到了大量研究人员的关注<sup>[5]</sup>。锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.23 eV,因此,只有受到波长小于 387 nm 的紫外光照射才能被激发产生光生电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ )。自然光中的紫外光仅占 4% 左右,因此,锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  在自然光下只有非常弱的光催化性能。研究发现,氮元素掺杂可以有效地提高锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  在自然光中的光催化性能<sup>[6-14]</sup>。Vaiano 等<sup>[12]</sup>通过氮元素掺杂调节  $\text{TiO}_2$  的电子结构,制备得到了禁带宽度为 2.5 eV 的氮掺杂  $\text{TiO}_2$ ,在可见光和紫外光下均表现出优异的光催化性能。Fu 等<sup>[8]</sup>采用凝胶-溶胶法制备的氮掺杂  $\text{TiO}_2$  在太阳光照射下,浓度为  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 的罗丹明 B(RhB)在 40 min 后,降解率为 90%,光催化活性是未掺杂  $\text{TiO}_2$  的 6 倍。通过拉曼光谱和 X 射线光电子能谱证明,氮元素在  $\text{TiO}_2$  晶体结构中掺杂位置主要有 N-Ti-N、O-Ti-N 和 Ti-O-N<sup>[15-17]</sup>。然而,不同掺杂位置的氮元素对  $\text{TiO}_2$  晶体结构、电子性质和光学性能的影响还未得到深入研究。进一步明确掺杂位置对  $\text{TiO}_2$  的影响规律对于制备可见光下具有高催化性能的  $\text{TiO}_2$  具有重要的指导意义。同时,这在试验上是难以实现的。笔者基于密度泛函理论,采用第一性原理计算阐明了不同掺杂位置的氮元素对于  $\text{TiO}_2$  晶体结构、态密度、能带结构以及光吸收性质的影响规律,得到了最佳掺杂结构。

## 1 晶体模型与计算方法

文中采用的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  ( $2 \times 2 \times 1$ )超晶胞模型,包含 16 个 Ti 原子和 32 个 O 原子,如图 1(a)所示。通过氮元素取代 Ti 原子和 O 原子得到不同掺杂形式的氮掺杂  $\text{TiO}_2$  结构: O-Ti-N (图 1(b))、Ti-O-N (图 1(c))、N-Ti-N (图 1(d))。采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用,广义梯度近似(GGA)、Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)描述价电子

间的交换关联能,截断能为 500 eV,平面波能量收敛选为  $2 \times 10^{-6}$  eV,每个原子的受力小于 0.01 eV/nm。为了纠正密度泛函理论计算带隙偏差,对 Ti 3d 引入了库伦排斥项加以修正。文献中  $U=8.5$  eV 时计算的带隙值与试验值接近<sup>[12,18]</sup>。因此,在本文的计算中, $U$  值为 8.5 eV。



(a) 纯  $\text{TiO}_2$ ; (b) O-Ti-N; (c) Ti-O-N; (d) N-Ti-N  
图 1 晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 结构稳定性

通过第一性原理对未掺杂  $\text{TiO}_2$  和氮元素掺杂  $\text{TiO}_2$  的结构稳定性作了分析。表 1 为结构优化后的晶胞参数和体系总能量。计算得到  $\text{TiO}_2$  的  $a=b=0.778\ 710$  nm,  $c=0.978\ 800$  nm, 与试验结果相符<sup>[19]</sup>。这说明计算模型和方法是正确的。与  $\text{TiO}_2$  相比,氮元素掺杂后的晶胞参数和晶胞体积发生了明显的变化,这是由于氮离子的半径与钛离子半径和氧离子半径的差异导致的。从总能量的角度分析,氮元素掺杂后系统的总能量呈减小的趋势。在三种掺杂结构中, Ti-O-N 结构的总能是最低的,说明该结构最稳定。

### 2.2 电子结构分析

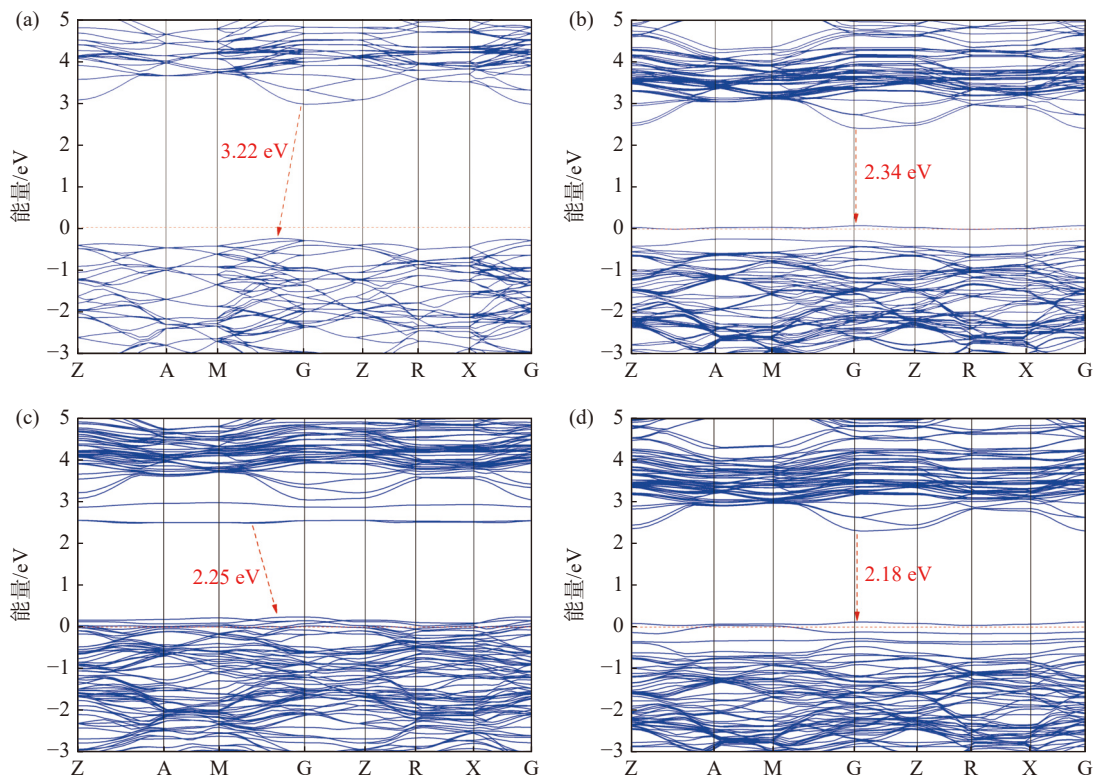
能带结构决定了材料的电子性质、光学性质等多种特性。通过能带结构发现,不同的氮元素掺杂位置对  $\text{TiO}_2$  能带结构产生了不同的影响。图 2(a)所示,纯  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.22 eV,符合试验值  $\sim 3.2$  eV<sup>[20]</sup>。从图 2 可以看出, O-Ti-N 和 Ti-O-N 的

能带结构中, 掺杂的 N 2p 态局域在禁带中。O-Ti-N 中有一条 N 2p 能级靠近价带顶。Ti-O-N 中有两条 N 2p 能级靠近导带底部。禁带中的 N 2p 能级有利于激发电子的跃迁, 同时, 可以作为光生电子和空穴的捕获势阱, 促进电子-空穴对的分离。因此, O-Ti-N 和 Ti-O-N 两种形式的掺杂均有利于提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。在 N-Ti-N 的能带结构中, N 2p

能级与价带顶部混合, 从而缩减了禁带宽度, 为 2.18 eV, 是三种掺杂结构中禁带宽度最小的。O-Ti-N 的禁带宽度是 2.34 eV, Ti-O-N 的禁带宽度是 2.25 eV。低的禁带宽度可以降低电子的跃迁能, 促进光生电子-空穴的产生, 进而提高光催化性能。综上所述, 三种掺杂结构中, Ti-O-N 和 N-Ti-N 结构更有利于提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化剂性能。

表 1 TiO<sub>2</sub> 和氮元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 优化后的晶胞参数和总能量  
Table 1 Optimized unit cell parameters and total energy of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

类型	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	E <sub>0</sub> /eV
TiO <sub>2</sub>	0.778 710	0.778 710	0.978 800	0.593 533 794	-365.540 869 17
O-Ti-N	0.781 097	0.778 549	0.978 708	0.595 174 387	-363.540 553 10
Ti-O-N	0.777 451	0.777 451	0.971 251	0.587 052 397	-353.112 338 72
N-Ti-N	0.782 302	0.778 209	0.981 618	0.597 601 365	-361.827 066 53



(a) TiO<sub>2</sub>; (b) O-Ti-N; (c) Ti-O-N; (d) N-Ti-N

图 2 纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的能带结构

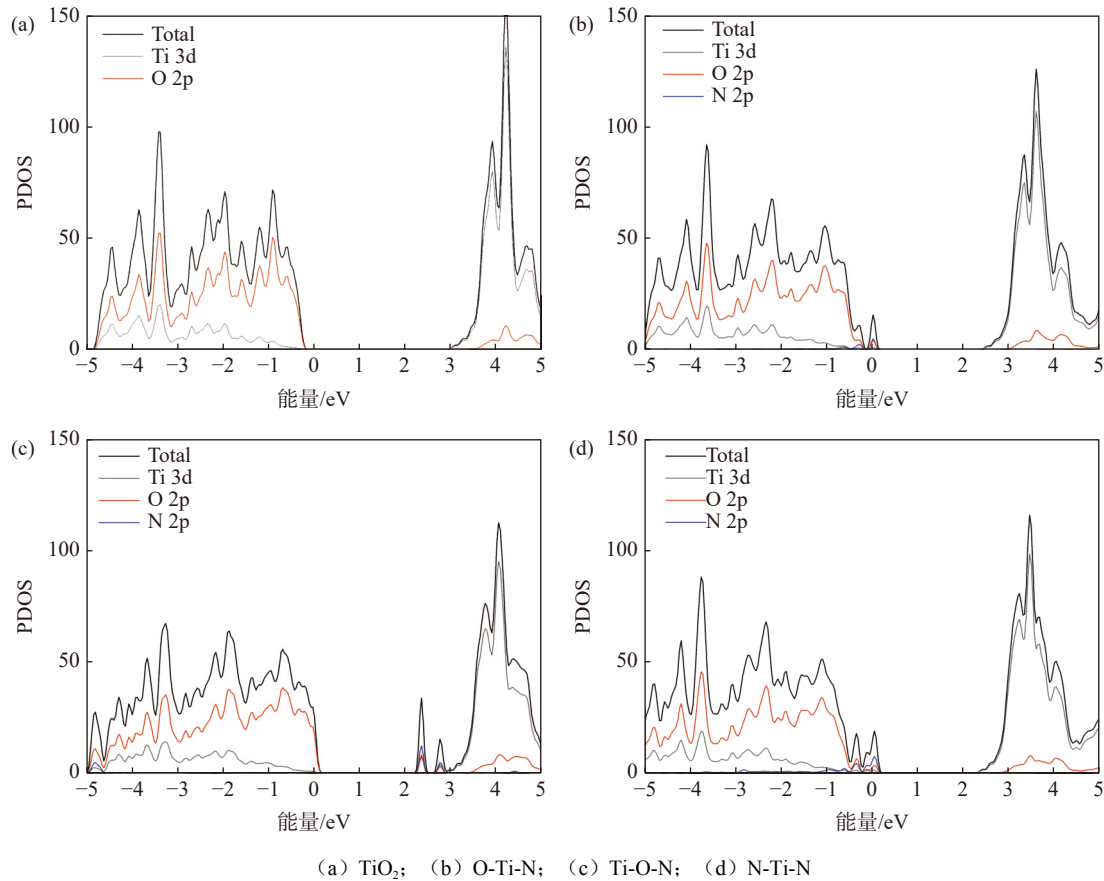
Fig. 2 The energy band structure of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

为了进一步分析不同形式的氮元素掺杂对 TiO<sub>2</sub> 电子结构产生的变化, 采用第一性原理计算了纯 TiO<sub>2</sub> 和氮元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 的总态密度和分态密度。从图 3(a)中可以看出, 纯 TiO<sub>2</sub> 的导带主要由 Ti 3d 电子轨道组成。价带主要由 O 2p 电子轨道组成。态密度图证明, 不同的氮元素掺杂形式对 TiO<sub>2</sub> 的电

子结构影响不同。与纯 TiO<sub>2</sub> 的态密度图相比, 氮元素以 O-Ti-N 形式掺杂 TiO<sub>2</sub> 后, 导带仍主要由 Ti 3d 电子轨道组成, 整体明显负移 0.5 eV 左右。在费米能级位置出现了明显的杂化态。这是由于 O 2p 和 N 2p 电子轨道杂化生成了态密度波峰。氮元素以 Ti-O-N 形式掺杂 TiO<sub>2</sub> 后, 导带低端出现了两个

由 N 2p 和 O 2p 电子态组成的孤立杂化态密度峰。价带主要由 O 2p 的电子态组成。价带整体发生正移越过费米能级。氮元素以 N-Ti-N 形式掺杂 TiO<sub>2</sub> 后,导带主要由 Ti 3d 电子轨道组成,整体明显负移 0.5 eV。在费米能级处出现了两个杂化态密度峰,主要由 O 2p 和 N 2p 电子态组成。这两个杂化

态密度峰与价带相连,与能带结构计算结果相符。通过 N 元素掺杂产生的杂化态降低了带隙宽度。同时,为激发电子跃迁提供了缓冲,大大提高了光激发载流子的迁移率。在三种方式的氮原子掺杂中,N-Ti-N 结构对提高 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的作用更大。



(a) TiO<sub>2</sub>; (b) O-Ti-N; (c) Ti-O-N; (d) N-Ti-N  
图3 纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的态密度  
Fig. 3 The density of state of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

### 2.3 光学性质

在线性响应范围内,材料的光学性质可以由复介电函数  $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$  表示。为了研究纯 TiO<sub>2</sub>、O-Ti-N、Ti-O-N 和 N-Ti-N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 模型的光学性质,首先计算了模型的介电函数实部  $\varepsilon_1(\omega)$  和虚部  $\varepsilon_2(\omega)$ 。吸收系数  $I(\omega)$  可以根据以下公式计算得到<sup>[21]</sup>:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{0.5}$$

图4为纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的介电函数实部。当光子能量为零时(即没有入射光),对应的纵坐标即为静介电常数,代表了体系极化能力强弱。从图4可以看出,纯 TiO<sub>2</sub> 的静介电常数是 5.36 eV; O-Ti-N 结构的静介电常数是 6.40 eV; Ti-O-N 结构的

静介电常数是 9.97 eV; N-Ti-N 结构的静介电常数是 21.86 eV。与 TiO<sub>2</sub> 相比,氮元素掺杂后体系的静介电常数增加,说明极化能力增强。其中, Ti-O-N 结构的静介电常数最大,极化能力最强。在能带体系中,虚部  $\varepsilon_2$  是能级间电子跃迁产生光谱的发光机理,决定了材料的光吸收特性。图5为计算得到的纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的介电函数虚部。从图5可以看到,纯 TiO<sub>2</sub> 在 1.5 eV 左右时开始产生光响应。纯 TiO<sub>2</sub> 分别在 4.61 eV 和 7.38 eV 处有两个吸收峰。这说明 TiO<sub>2</sub> 的价带电子跃迁所需能量较高。与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,以上三种形式的氮元素掺杂均使得吸收峰发生左移,降低了价带电子跃迁所需能量。三种掺杂形式模型在 0~3 eV 范围内出现了明显的吸收峰。这主要是由于掺杂元素 N 2p 与 O 2p 轨道杂化

产生的。这与能带和态密度的分析结果一致。O-Ti-N 和 N-Ti-N 模型在价带顶端形成杂质能级, 光生电子跃迁到该杂质能级, 再从杂质能级跃迁到导带, 从而形成了强的吸收峰。Ti-O-N 模型则是在导带底部形成杂质能级, 且整体发生负移, 这有效降低了电子跃迁所需能量, 从而提高体系光催化过程中对可见光的利用率。

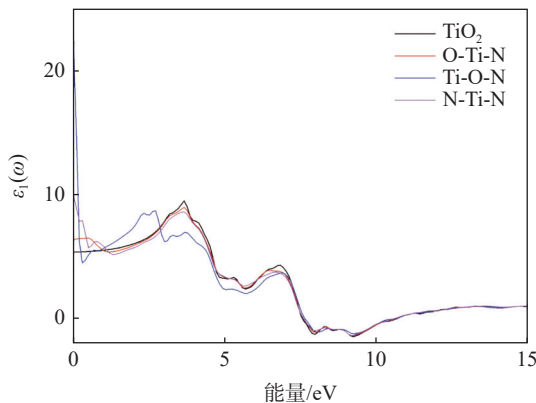


图 4 纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的介电函数实部

Fig. 4 The real part of dielectric function of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

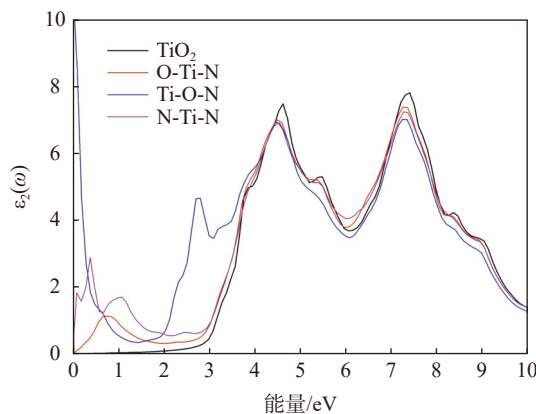


图 5 纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的介电函数虚部

Fig. 5 The imaginary part of dielectric function of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

图 6 为计算得到的纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱。从图 6 可以看出, 三种形式的掺杂后, 吸收光谱均发生了不同程度的红移现象。Ti-O-N 结构红移现象最明显, 且在可见光范围内的光吸收明显增强。可见光吸收强度从强到弱依次为: Ti-O-N > N-Ti-N > O-Ti-N > TiO<sub>2</sub>。同时, 以上也代表了可见光范围的光催化活性的强弱。根据掺杂前后电子结

构的分析, 氮元素的引入能够提高可见光范围的光催化强度的原因是 N 2p 与 O 2p 轨道的杂化, 在禁带区域形成了杂质能级。该杂质能级为价带激发电子的跃迁提供了一个缓冲。激发电子可以由杂质能级跃迁至导带, 从而降低了跃迁所需要的能量, 提高了可见光范围的光催化活性。

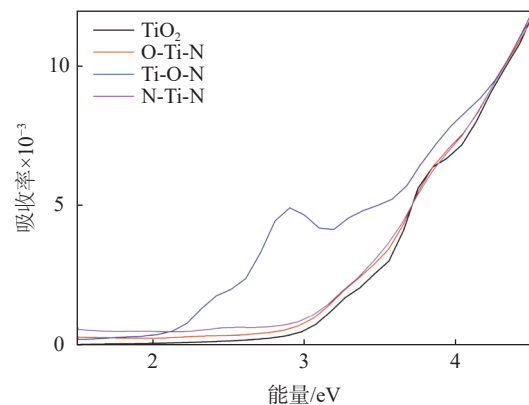


图 6 纯 TiO<sub>2</sub> 和氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的吸收光谱

Fig. 6 The absorption spectrum of pure TiO<sub>2</sub> and N-doped TiO<sub>2</sub>

### 3 结论

针对氮元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 构建了 O-Ti-N、Ti-O-N、N-Ti-N 三种结构形式。通过第一性原理计算研究了三种结构形式对 TiO<sub>2</sub> 的晶体结构、电子性质和可见光催化性能的影响。结果表明:

1) 氮元素掺杂后, 晶体结构发生了明显的变化。三种掺杂结构都可以稳定存在。

2) 三种结构的掺杂都可以有效地降低 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度。N-Ti-N 的掺杂结构禁带宽度最低为 2.18 eV, 其次为 Ti-O-N 结构, 为 2.25 eV。掺杂后, 由于 N 2p 和 O 2p 的杂化作用, 在价带顶端和导带底部形成了杂化能级, 降低了激发电子跃迁所需的能量。

3) 三种结构均出现了吸收谱红移的现象。其中, Ti-O-N 结构掺杂产生的红移最明显, 说明该结构最能提高 TiO<sub>2</sub> 在可见光区域的光催化活性。其次是 N-Ti-N 和 O-Ti-N。

由此可见, 不同的氮元素掺杂位置对于 TiO<sub>2</sub> 的电子性质和光催化性能具有非常重要的影响。这为试验制备高光催化性能的 TiO<sub>2</sub> 提供了理论指导。

### 参考文献

- [1] Peiris S, Silva H B D, Ranasinghe K N, *et al.* Recent development and future prospects of TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2021, 68(5): 738-769.

- [2] Zahra Shayegan, Chang-Seo Lee, Fariborz Haghghat. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase-A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 334: 2408–2439.
- [3] Yu Longying, Tan Bing. Influence of particle size and crystal form of titanium dioxide on coloring ability of ABS materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 56–60.  
(余龙颖, 谭兵. 钛白粉粒径及晶型对ABS材料着色能力的影响[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2020, 18(1): 56–60.)
- [4] Li Meng, Fan Zhanpeng, Yang Wenfeng, *et al.* Preparation and properties of nano TiO<sub>2</sub> modified coating for the aerial composite structure[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(8): 1200–1203.  
(李梦, 樊占鹏, 杨文锋, 等. 航空复合材料结构用纳米二氧化钛改性涂料的制备及性能[J]. *功能材料*, 2013, 44(8): 1200–1203.)
- [5] Wu Hao, Meng Fanming. Research progress of modified nano-TiO<sub>2</sub> composite materials in the field of photocatalysis[J]. *Material Sciences*, 2021, 11(9): 1003–1018.  
(吴昊, 孟凡明. 改性纳米TiO<sub>2</sub>复合材料在光催化领域研究进展[J]. *材料科学*, 2021, 11(9): 1003–1018.)
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269–271.
- [7] Nicholas T Nolan, Damian W Synnott, Michael Seery, *et al.* Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 211: 88–94.
- [8] Huang Liwen, Fu Wuyou, Fu Xinglin, *et al.* Facile and large-scale preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with high visible light photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2017, 209(15): 585–588.
- [9] Li Juan, Li Bowen, Li Qiuye, *et al.* The effect of N-doped form on visible light photoactivity of Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 466(1): 268–273.
- [10] Mattawan Japa, Doldet Tantraciwat, Witchaya Phasayavan, *et al.* Simple preparation of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> and its performance in selective oxidation of benzyl alcohol and benzylamine under visible light[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 610(5): 125743.
- [11] Reyhan Ata, Olga Sacco, Vincenzo Vaiano, *et al.* Visible light active N-doped TiO<sub>2</sub> immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2017, 348(1): 255–262.
- [12] Vaiano V, Sacco O, Sannino D, *et al.* Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B Environmental* 2015, 170: 153–161.
- [13] Liu Zheng, Wang Hao, Han Jiaying, *et al.* First-principles calculations of the electronic structures and adsorption spectra of Ni, V, Zr, N, P, S-doped and co-doped anatase TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2018, 35: 513–525.  
(刘峥, 王浩, 韩佳星, 等. 第一性原理研究Ni, V, Zr, N, P, S单掺杂及其共掺杂锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的电子结构和吸收光谱[J]. *原子与分子物理学报*, 2018, 35: 513–525.)
- [14] Zheng Shukai, Wu Guohao, Liu Lei, *et al.* First principle calculation of W-N Co-doped anatase TiO<sub>2</sub>[J]. *China Powder Science and Technology*, 2013, 19(4): 29–32.  
(郑树凯, 吴国浩, 刘磊, 等. W-N共掺杂锐钛矿相TiO<sub>2</sub>的第一性原理计算[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(4): 29–32.)
- [15] Mitoraj Dariusz, Horst Kisch. The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 47(51): 9975–9978.
- [16] Vinodkumar Etacheri, Michael K Seery, Steven J Hinder, *et al.* Highly visible light active TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> heterojunction photocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(13): 3843–3853.
- [17] Zhang Kui, Wang Xiangdong, Guo Xiaolin, *et al.* Preparation of highly visible light active Fe-N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst by fast sol-gel method[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16: 2246.
- [18] Fu Chuan, Li Tingzhen, Qi Junsheng, *et al.* Theoretical study on the electronic and optical properties of Ce<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 494(1): 117–122.
- [19] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, *et al.* Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(37): 8737.
- [20] Kowalczyk S P, McFeely F R, Ley L, *et al.* The electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> and some simple related oxides (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>)[J]. *Solid State Communications*, 1977, 23: 161–169.
- [21] Li Wenling, Hou Qingyu, Xu Zhenchao, *et al.* Study of point defect on the stability and magneto-optical properties of ZnO: Cu by first-principles[J]. *Molecular Physics*, 2019, 117(14): 1858–1870.