

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE TiO₂ ANATASA DOPADO CON N y F CON BASE A CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS

ANALYSIS OF THE OPTICAL PROPERTIES OF TiO₂ ANATASE DOPED WITH N AND F BASED ON FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS

Miguel A. Mendoza¹, Justo A. Rojas²

¹ Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Lima, Perú.

² Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

(Recibido: 05/2018. Aceptado: 10/2018)

Resumen

El uso de TiO₂ en la construcción de celdas solares tiene una severa limitación: su band gap amplio de aproximadamente 3.2 eV solo le permite absorber radiación en la región ultravioleta (UV) $\lambda < 380$ nm. Esto reduce gravemente la eficiencia de la energía solar al 5%. En la presente investigación se usó el potencial de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) en el marco de la teoría funcional de la densidad (DFT) implementada en el código WIEN2k que usa las ondas planas aumentadas linealizadas (FP-LAPW) como aproximación de la base para los orbitales de Kohn-Sham, para calcular las propiedades ópticas y estructura electrónica de TiO₂ anatasa dopado con N y/o F. Se ha observado que la fase anatasa de TiO₂ dopada con F, N o el codopado F-N exhibe una disminución en el band gap hasta en un 17% para el dopado con N a una concentración de 10.4%, y que esta reducción del gap está asociada a la mejor absorción en la zona visible del espectro de los sistemas estudiados. Los resultados indican que TiO₂ anatasa dopado en distintas concentraciones puede aumentar la eficiencia de celdas fotovoltaicas y que este aumento en la eficiencia es proporcional a la concentración

del elemento dopante para los sistemas monodopados. El codopado, que continuamente es reportado como mejor, en cuanto a la reducción del gap y la absorción de radiación, en comparación con el monodopado, no ha mostrado serlo en el sistema de codopado por sustitución con N y F.

Palabras clave: Propiedades ópticas, teoría Funcional de la Densidad, FP-LAPW, coeficiente de absorción, Band gap.

Abstract

The use of TiO_2 in the construction of solar cells has a severe limitation: its wide band gap of approximately 3.2 eV that only allows it to absorb radiation in the ultraviolet (UV) region $\lambda < 380$ nm. This severely reduces the efficiency of solar energy to 5%. In the present investigation the exchange-correlation potential of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) was used in the framework of the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code that uses the linearized augmented plane waves (FP-LAPW) as an approximation of the basis for the Kohn-Sham orbitals, to calculate the optical properties and electronic structure of TiO_2 anatase doped with N and/or F. It has been observed that the phase anatase of TiO_2 doped with F, N or the FN codoping exhibits a decrease in the band gap up to 17% for doping with N at a concentration of 10.4%, and that this reduction of the gap is associated with the best absorption in the visible area of the spectrum of the systems studied. The results indicate that TiO_2 anatase doped in different concentrations can increase the efficiency of photovoltaic cells and that this increase in efficiency is proportional to the concentration of the doping element for monodopated systems. The codoped system, which is continuously reported as better, in terms of reduction of the gap and the absorption of radiation, compared with the monodoped systems, has not shown to be in the codoped system by substitution with N and F.

Keywords: Optical properties, density Functional Theory, FP-LAPW, absorption coefficient, Band gap.

Introducción

El dióxido de Titanio (TiO_2) es muy importante en lo que respecta a celdas fotovoltaicas [1, 2]. Debido al agotamiento de energías no renovables, el desarrollo de materiales fotovoltaicos es de alta trascendencia y por ello TiO_2 es idóneo por su abundancia y precio bajo.

El dióxido de Titanio es un material de cualidades tan singulares que, ya ha sido objeto de estudio para aplicaciones en la producción de hidrógeno a partir de energía solar, baterías de litio, celdas solares y purificación de agua, entre otros [3–5]. Es aceptado para fases puras que la fase anatasa exhibe mayor actividad fotovoltaica comparada con TiO_2 rutilo [6]. A pesar del intenso estudio de TiO_2 no hay una explicación generalmente aceptada para las diferencias de las distintas actividades fotovoltaicas de los diferentes polimorfos. Aun así, ha sido reportado que el dopado con diferentes elementos para otras fases como rutilo, también mejora significativamente la actividad fotovoltaica, en específico, Amraoui *et al* [7] estudiaron la fase rutilo de TiO_2 dopada con Ni y Ce, y reportaron una apreciable actividad fotovoltaica en el espectro visible. Este trabajo se enfoca en el sistema anatasa por su predisposición a una mejor actividad fotovoltaica en comparación con las otras fases.

Lamentablemente, TiO_2 anatasa tiene un band gap (banda prohibida, en inglés) ancho (de aproximadamente 3.2 eV), que corresponde a una absorción de radiación en la región UV del espectro. Ya que la mayor parte de la radiación que proviene está en la región visible, se pierde una gran energía.

Para mejorar la fotorespuesta de TiO_2 se usa el dopado por sustitución con metales y no metales [8].

Xuechao *et al* [9] investigaron las propiedades ópticas de TiO_2 anatasa dopado con Fe y B por medio de cálculos DFT. En su estudio, concluyeron que el dopado con un solo elemento era menos eficiente para incrementar la actividad fotovoltaica. Justificaron la absorción más intensa del caso co-dopado afirmando que los estados de impureza se acoplan con la parte superior de la banda de valencia lo cual se traduce en una considerable reducción del band

gap, y también debido a la reducción de la recombinación lo cual justifican con la casi completa ocupación de los estados gap (de la banda prohibida, en inglés). Este comportamiento de los sistemas codopados es continuamente reportado por varias investigaciones [10–12].

Los beneficiosos efectos del dopado con N han sido observados en sistemas dopados y codopados [13–16]; en específico: Wu *et al* [17] indicaron en su estudio para diferentes concentraciones de N que en el caso de un dopaje de alta concentración la banda de valencia crece disminuyendo el band gap y que los dopajes de baja concentración no afectan significativamente el VBM (máximo de la banda de valencia en inglés) o el CBM (mínimo de la banda de conducción en inglés).

En este trabajo se realizan cálculos de primeros principios para estudiar las propiedades ópticas y los cambios en el gap de TiO₂ anatasa dopado con N y/o F. Además se analiza el caso de codopado N-F, para entender el efecto sinérgico, y así corroborar lo reportado en previas investigaciones de sistemas codopados.

El objetivo es encontrar un material dopante que reduzca efectivamente el band gap y que a la vez brinde un coeficiente de absorción alto en la región visible.

1. Detalles computacionales y modelos estructurales

La fase anatasa de TiO₂ posee una estructura tetragonal (espacio grupal I41/amd) y tiene los siguientes parámetros de red: $a=3.7842$ Å, $b=3.7842$ Å, $c=9.5146$ Å[2]. La celda unitaria tiene cuatro átomos de Ti y ocho átomos de O.

Las optimizaciones de estructura así como los cálculos de energía total de TiO₂ *bulk* fueron realizados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad implementada en el código Wien2k [18]. La aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19] fue usada para el potencial de correlación-intercambio, en todos los sistemas. Es importante usar el potencial de intercambio-correlación adecuado para obtener los mejores resultados para el band gap. La aproximación GGA da mejores resultados que LDA (Aproximación de densidad local

en inglés) en este aspecto [20, 21], sin embargo subestima el valor del gap con respecto a resultados experimentales. Esto es por efectos no locales que aparecen por intensas repulsiones de Coulomb. Recientemente el potencial modificado de Tran y Blaha de Becke-Johnson (TB-mBJ), ha demostrado dar excelentes resultados para el gap y la estructura de bandas [22]. Sin embargo TB-mBJ puede ser computacionalmente muy exigente. Ya que la aproximación PBE y TB-mBJ describen adecuadamente y casi con el mismo grado de precisión la estructura de bandas [23], se adoptó la aproximación GGA-PBE con una corrección *scissor* para el cálculo de propiedades ópticas.

Para modelar a TiO_2 dopado se aumentó el tamaño de la celda en $2 \times 2 \times 1$. El dopado se realizó reemplazando, uno, tres, y cinco átomos de oxígeno por nitrógeno o flúor, que corresponden a concentraciones de 2.08 %, 6.25 %, y 10.4 %. Para los sistemas codopados se reemplazaron 3 átomos de oxígeno por dos átomos de F y uno de N correspondientes a una concentración de 6.25 %, y 5 átomos de oxígeno por 4 átomos de F y uno de N correspondientes a una concentración de 10.4 %. Se ha adoptado el dopado sustitucional por que la energía de formación es menor que para el dopado intersticial[20].

La constante $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ usada, que es un indicador del tamaño de la base de ondas planas, fue de 6.5, luego del análisis de la convergencia correspondiente. Se realizó un barrido de los puntos k para obtener la malla adecuada en la zona irreductible de Brillouin, la cual fue de 60. Sin embargo, para el cálculo de propiedades ópticas se usó una malla de puntos k más densa de 250. La energía de corte, que es la separación de energía entre estados de core y valencia, fue de -6.0 Ry.

Se realizó un relajación de estructura por medio del cálculo de fuerzas para garantizar la estabilidad de la estructura. La relajación atómica se detuvo cuando las fuerzas sobre los átomos eran menores que 1 mRy/ua. Luego se realizó la optimización de volumen considerando la razón c/a y se obtuvieron los parámetros de red $a=b=7.6115 \text{ \AA}$, y $c=9.5182 \text{ \AA}$, para la supercelda de TiO_2 anatasa. Se usaron las simetrías de la estructura cristalina para reducir el tiempo computacional. Después de la optimización de

los demás sistemas, los parámetros de red no presentaron cambios considerables.

Los estados de valencia usados para los elementos fueron los siguientes: Ti ($4s^23d^2$), O ($2s^22p^4$), N ($2s^22p^3$) y F ($2s^22p^5$). Los radios de las esferas de Muffin-Tin (R_{MT}) usados para Ti, O, N y F fueron de 1.76, 1.63, 1.59 y 1.68 bohr, respectivamente. El valor L_{max} para los armónicos esféricos fue de 10. El ciclo autoconsistente se consideró convergente para una precisión de 0.000 1 Ry.

Ya que TiO_2 anatasa no presenta momento magnético apreciable [24], y tampoco N o F (diamagnéticos), no se consideró magnetismo en los cálculos de estructura electrónica.

Las propiedades ópticas son causadas por la interacción de fotones con electrones en el material, es decir la transición entre estados ocupados y desocupados, de los electrones, por absorción o emisión de fotones. La función dieléctrica compleja es utilizada para el cálculo de propiedades ópticas [25]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (1)$$

Donde ϵ_1 es la parte real y ϵ_2 es la parte imaginaria. Cuando se trata de un material con estructura tetragonal como TiO_2 las propiedades ópticas se calculan experimentalmente aplicando campos eléctricos paralelos y perpendiculares al eje c . Una vez que se obtiene la función dieléctrica habremos hallado con ella, la polarizabilidad (parte real) y la absorción electrónica (parte imaginaria). Esta parte imaginaria viene dada por [26]:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega\epsilon_0} \sum_{c,v} \sum_k |\langle \psi_k^c | \hat{u}r | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (2)$$

donde Ω es el volumen de la celda elemental, v y c representan las bandas de valencia y conducción respectivamente, k es el vector que define la polarización del campo eléctrico y ω es la frecuencia de la luz incidente.

A partir de ϵ_1 y ϵ_2 se obtienen conductividad óptica, el coeficiente de absorción, el índice de refracción, etc. En este trabajo nos enfocamos en el coeficiente de absorción que viene dado por [20, 25]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

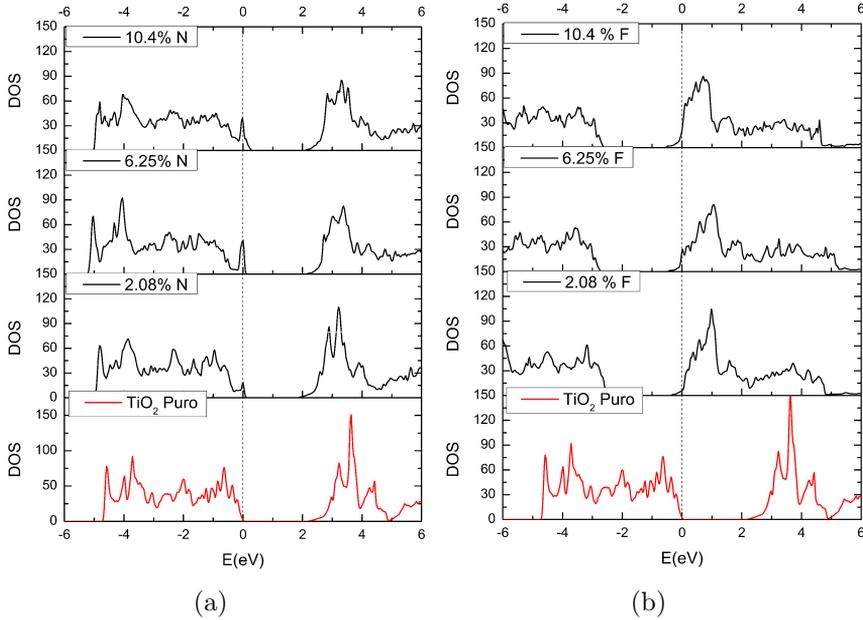


FIGURA 1: Densidad de estados calculados mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones (a) de N y (b) de F.

2. Resultados y discusión

Luego de las optimizaciones de estructura se han obtenido parámetros de red en concordancia con cálculos previos [20, 27], lo cual implica que nuestros cálculos son razonablemente confiables. Para comprender mejor la estructura electrónica, en específico, para obtener el band gap, se calculó la densidad de estados para los sistemas puro, y dopados. Nuestros resultados se muestran en las Figuras 1(a), 1(b), y 2 donde se ven la densidad de estados totales de TiO_2 dopado con N, con F, y el codopado con N y F, donde la separación entre N y F es de 7.2051 bohr (d_0), para éste último. También se analizaron las densidades de estados parciales en las Figuras 3(a), 3(b).

Los band gap obtenidos para cada sistema se muestran en el cuadro 1. Se analizaron también los sistemas codopados NF con separación entre N y F de $d_1=10.2156$ bohr y $d_2=4.7292$ bohr, para comprender mejor por qué la absorción óptica es menor en el caso de codopado.

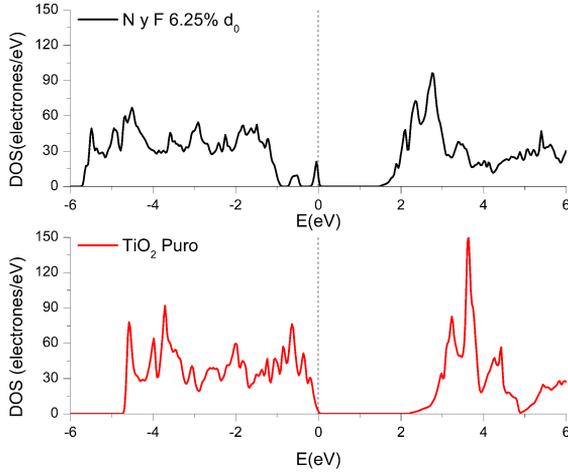


FIGURA 2: Densidad de estados calculada para TiO_2 dopado con N y F.

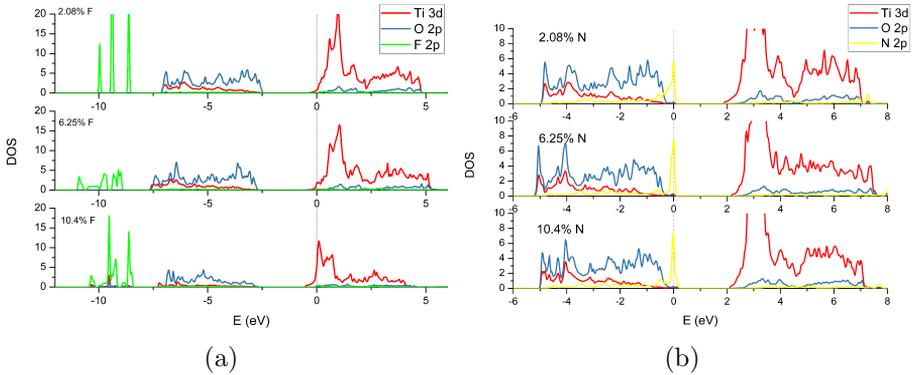


FIGURA 3: Densidad de estados parcial calculada mediante DFT de TiO_2 dopado con diferentes concentraciones (a) de N y (b) de F.

A partir de las densidades de estado totales para los sistemas monodopados en las Figuras 1(a) y 1(b), donde la línea vertical a 0 eV representa el nivel de Fermi, se observa que el dopado con F resulta ser del tipo-n pues el nivel de Fermi pasa de la parte superior de la banda de valencia a la parte inferior de la banda de conducción y que el dopado con N es de tipo-p, pues el nivel de Fermi está cerca de la banda de valencia.

Se puede notar en la Figura 1(a) y en el cuadro 1 que el gap de los sistemas dopados con N, es apreciablemente reducido para una concentración de 10.4%. Esto corresponde a una disminución de

Sistema	Band gap (eV)
Anatasa puro	2.18
2.08 % F	2.13
6.25 % F	2.15
10.4 % F	2.05
2.08 % N	1.91
6.25 % N	2.04
10.4 % N	1.82
6.25 % N y F d_0	2.36
10.4 % N y F d_1	1.96
6.25 % N y F d_2	2.13

TABLA 1: *Band gap* para los diferentes sistemas de TiO_2 dopado en diferentes concentraciones.

17% respecto del sistema puro. Wu *et al* [17] ya habían reportado que el dopado con N a altas concentraciones ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, $x=0.3125$) produce variaciones significativas del VBM y CBM en TiO_2 , que inducen corrimiento al rojo en el borde del rango de absorción óptica. Nuestros resultados están en acuerdo con lo afirmado con Wu *et al*.

En la Figura 2 se aprecia el sistema codopado para elementos dopantes separados a una distancia de 7.2051 bohr, el gap es mayor comparado con los sistemas monodopados a la misma concentración. Esto último no está en concordancia con los estudios previos [10–12].

En el caso del dopado con F, como se puede observar en la Figura 3(a), la contribución de la impureza a la BV y la BC es extremadamente baja, comparada con O 2p y Ti 3d. En todas las concentraciones de monodopaje estudiadas, F solo introduce estados apreciables, con picos muy altos a una concentración de 2.08%, y localizados siempre por debajo de la BV en los tres sistemas monodopados. Para una concentración de 10.4% los estados de impureza de F forman una banda que hibridiza ligeramente con O 2p y Ti 3d, la separación de los estados F 2p con la parte inferior de la BV se hace menor conforme aumenta la concentración de F. Se observa además un ensanchamiento de la

BV para la concentración de 6.25 % comparada con el sistema a 2.08 % y TiO_2 puro.

A partir de la Figura 3(b) se observa que las impurezas de N introducen estados 2p en la parte superior de la banda de valencia (VBM). Hay hibridización de N 2p con Ti 3d y O 2p en la BV y la BC en un amplio rango de energías. En los tres casos de monodopado se observa un pico cerca de la energía de Fermi, correspondiente a estados de impureza N 2p. Para una concentración de 10.4 % esto induce una reducción apreciable del gap (cuadro 1). Nuestros resultados están en concordancia con los estudios previos para N. [13–15, 17].

Ya que el band gap de TiO_2 puro está 1.09 eV por debajo del band gap experimental (3.2 eV) para TiO_2 anatasa, se agregó una corrección *scissor* de 1.09 eV [20].

El coeficiente de absorción de los modelos puros y dopados a diferentes concentraciones de N y F se muestran en las Figuras 4(a) y 4(b).

En la Figura 4(a) se muestra el coeficiente de absorción de TiO_2 puro y para diferentes concentraciones de dopaje con N. TiO_2 dopado con N muestra absorción muy alta en la región UV (>3.30 eV) que corresponde a excitaciones desde estados O 2p en la banda de valencia a estados Ti 3d en la banda de conducción. El mismo patrón en la región UV es observado para TiO_2 dopado con F en la Figura 4(b). El incremento de la intensidad de absorción en la región visible con el aumento en la concentración de dopado con N o F se puede observar en la Figura 4(a) y 4(b), estos resultados coinciden con los resultados experimentales y cálculos teóricos previos [15, 17, 28]. Para los sistemas monodopados; todas las concentraciones de dopaje con N y F estudiadas muestran absorción, en la región UV como en la visible.

En la Figura 5 se aprecia la absorción óptica para las concentraciones más altas estudiadas de N y F, así como para el codopado NF con una separación entre N y F de $d_0=7.2051$ bohr. Se puede observar que la absorción es muy baja para este último caso, aunque hay un incremento de la absorción a partir 2.0 eV. El dopado con N con una concentración de 10.4 % presenta la absorción más alta en el espectro visible.

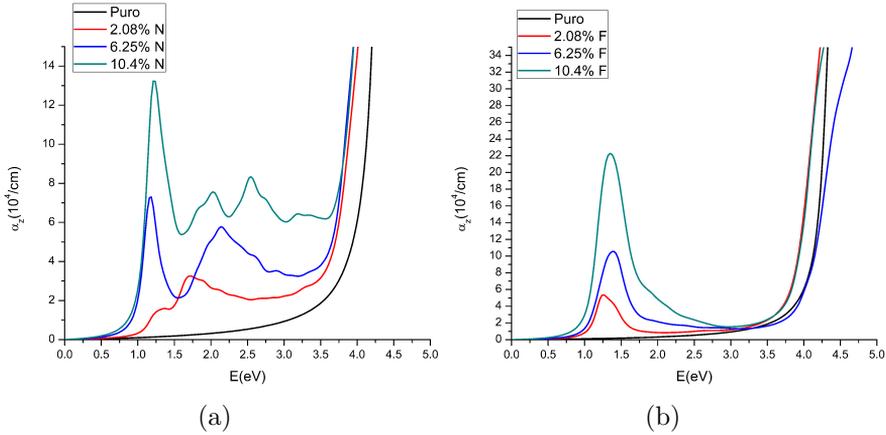


FIGURA 4: Coeficiente de absorción para TiO_2 a diferentes concentraciones (a) de N (b) de F.

Meili Guo y Jiulin Du [29] estudiaron el codopado con C y N en TiO_2 anatasa y señalan que el enlace covalente entre los átomos de C y O, que dificulta la transferencia de carga, se hace más intenso conforme se reduce la distancia entre C y N, y recomiendan que la distancia entre los átomos C y N debe ser lo más alta posible. Debido a esto, se analizó como afecta la distancia entre los átomos de N y F a la absorción, y se hizo el cálculo para el sistema codopado NF con dos separaciones adicionales.

En la Figura 5, d_1 corresponde a una separación entre los átomos de N y F de 10.2156 bohr y d_2 a 4.7292 bohr, y concentraciones de 10.4 % (donde hay 4 átomos de F y 1 de N) y 6.25 % (donde hay 2 átomos de F y 1 de N) respectivamente. Se aprecia que la absorción en la zona visible del espectro es notable para $d_1=10.2156$ bohr, que es la mayor separación de los sistemas estudiados para codopado, aunque baja comparada con los sistemas monodopados. Además la absorción se incrementa para energías más altas en la parte visible a partir de 2.0 eV, el codopado a 6.25 % tiene este mismo comportamiento. Así, se puede deducir que la mayor concentración de F (sistema d_1) y mayor separación de los átomos, está asociada a una mejor absorción en la zona visible para el sistema codopado NF. La absorción menos intensa del sistema codopado comparada con el monodopado no era esperada en este estudio, pues contradice los resultados previos de codopado hallados en la literatura [10–12].

Cabe resaltar que a partir de 3.14 eV el codopado a 10.4% presenta mayor absorción que el monodopado con N a 10.4% en la región violeta del espectro visible, y menor que el sistema codopado a 6.25% en la región energética comprendida entre 1.65 eV y 2.5 eV, aun así la absorción de los sistemas monodopados predomina en esta región.

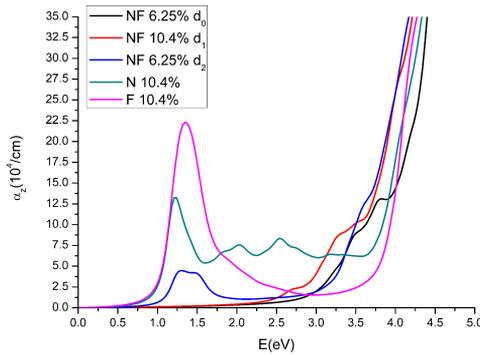


FIGURA 5: Coeficiente de absorción para TiO_2 dopado con N, dopado con F, y codopado con NF separados en 7.2051, 10.2156 y 4.7292 bohr.

Guo y Jiulin Du [29] argumentan que la gran disminución del gap para el sistema codopado se debe al efecto sinérgico; ya que el dopado C genera un mayor reducción del gap que N, y el dopado con N genera un absorción más intensa, el codopado con estos elementos presenta ambos beneficios. En nuestro estudio N presenta la mayor absorción óptica en la zona visible del espectro y también la mayor disminución del gap. No hubo mejora en la absorción para el caso codopado NF, tampoco se observa una mayor reducción del gap para este sistema comparado con el monodopado. Para comprender mejor lo que está sucediendo se calculó la densidad de estados parcial para los sistemas d_0 , d_1 y d_2 .

En la Figura 6 se observa el sistema codopado a 6.25% con una separación entre F y N de 7.2051 bohr, donde hay un átomo de Ti entre los átomos N y F. Aquí, los estados de impureza se ubican encima del VBM y están compuestos principalmente de estados N 2p, con una baja concentración de estados O 2p y Ti 3d.

En la Figura 7(a) se observa el sistema codopado a 10.4% con una separación entre F y N de 10.2156 bohr, donde no hay átomos

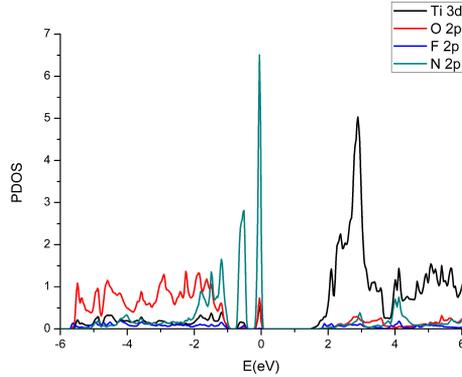


FIGURA 6: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_0=7.2051$ bohr entre N y F y una concentración 6.25 %.

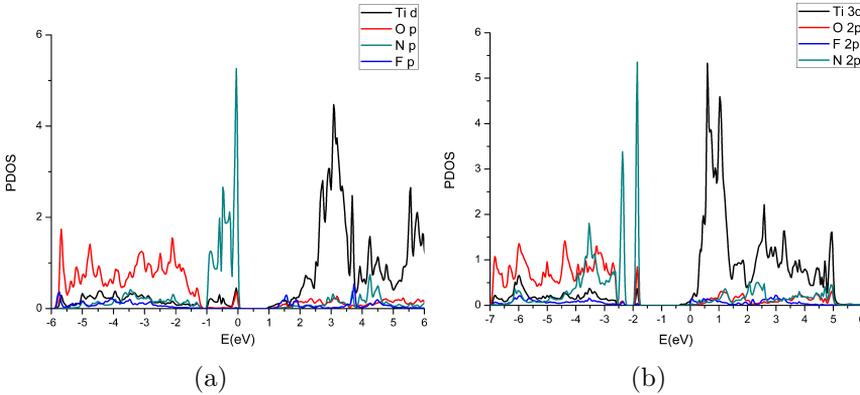


FIGURA 7: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación entre N y F de (a) $d_1=10.2156$ bohr, concentración de 10.4 % y (b) $d_2=4.7292$, concentración de 6.25 %.

de Ti u O entre los átomos de N y F. Aquí, los estados de impureza también se ubican encima del VBM y están compuestos principalmente de estados N 2p, O 2p y Ti 3d contribuyen muy poco pero abarcan un rango más amplio de energías que en el sistema previo, al igual que N 2p. La banda de conducción se desplaza hacia regiones menos energéticas.

De la Figura 7(b) se observa el sistema codopado a 6.25 % con una separación entre F y N de 4.7292 bohr, donde no hay átomos de Ti u O entre los átomos de N y F, los estados de impureza se ubican encima del VBM y están compuestos principalmente de estados N 2p. Los estados O 2p y Ti 3d contribuyen muy poco en esta zona.

Las transiciones a los niveles energéticos de impureza facilitan la excitación de los electrones al CBM por radiación electromagnética, en los tres sistemas.

Conclusiones

Se realizaron cálculos GGA, basados en primeros principios implementados en el código WIEN2k para el sistema TiO_2 anatasa dopado con F y N y se compararon con la literatura. Con una corrección *scissor* adecuada basada en resultados experimentales, se concluye que el codopaje con N y F reduce el band gap en 10.1 %, para una concentración de 10.4 % y una separación de 10.2156 bohr entre N y F, mientras que el monodopado con F y N en una concentración de 10.4 % lo reducen a 5.96 % y 17 % respectivamente. El corrimiento de la energía de Fermi para el dopado, muestra la naturaleza de dopaje tipo-n de F, y la tipo-p de N. Luego del análisis del coeficiente de absorción para todos los sistemas, se observó que TiO_2 dopado con N a 10.4 % muestra la más intensa absorción en la región visible debido a la disminución del gap provocada por la presencia de estados N 2p en la parte superior de la banda de valencia, sin embargo, el codopado a una concentración de 10.4 % de este estudio manifiesta una mayor absorción en la región visible del espectro que el monodopado con N a la misma concentración a partir de 3.14 eV. El espectro de absorción muestra también que los picos se mueven hacia regiones más energéticas conforme la concentración de dopado aumenta, lo cual implica que existe un límite en el beneficio de la concentración de dopado. El incremento de la distancia entre las impurezas de N y F en el sistema codopado y la mayor concentración de F, facilita la absorción en el espectro visible. Los resultados de esta investigación proveen una base teórica importante para futuro trabajo experimental y teórico.

Referencias

- [1] X. Chen and S. S. Mao, Chemical Reviews **107**, 2891 (2007).
- [2] U. Diebold, Surface Science Reports **48**, 53 (2003).

-
- [3] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, *Surface Science Reports* **63**, 515 (2008).
 - [4] K. Wilke and H. Breuer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **121**, 49 (1999).
 - [5] K. Swathy, P. Abraham, N. R. Panicker, N. Pramanik, and K. S. Jacob, *Procedia Technology* **24**, 767 (2016).
 - [6] L. Tim, H. Sandamali, T. Junguang, K. Alan, S. Eli, and B. Matthias, *Scientific Reports* **4**, 4043 EP (2014), article.
 - [7] R. Amraoui, M. Doghmane, S. Chettibi, and D. Laefer, *Chinese Journal of Physics* **55**, 2393 (2017).
 - [8] Z. Zongyan, Z. Xiang, Y. Juan, and L. Qingju, *Rare Metal Materials and Engineering* **44**, 1568 (2015).
 - [9] X. Li, J. Shi, H. Chen, R. Wan, C. Leng, and Y. Lei, *Chemical Physics* **477**, 52 (2016).
 - [10] S. Zhou, P. Peng, J. Liu, Y. Tang, B. Meng, and Y. Peng, *Physics Letters A* **380**, 1462 (2016).
 - [11] M. Khan, J. Xu, N. Chen, and W. Cao, *Journal of Alloys and Compounds* **513**, 539 (2012).
 - [12] H. Zhu and J. Liu, *Computational Materials Science* **85**, 164 (2014).
 - [13] J.-Y. Park, C.-S. Kim, K. Okuyama, H.-M. Lee, H.-D. Jang, S.-E. Lee, and T.-O. Kim, *Journal of Power Sources* **306**, 764 (2016).
 - [14] A. S. Ali, K. M. Mansoob, A. M. Omaish, and C. M. Hwan, *New J. Chem.* **40**, 3000 (2016).
 - [15] Y. Fang, D. Cheng, and W. Wu, *Computational Materials Science* **85**, 264 (2014).
 - [16] M. Salazar-Villanueva, A. B. Hernandez, J. Q. Briones, E. C. Anota, and F. S. Carrillo, *Current Applied Physics* **16**, 197 (2016).
 - [17] H.-C. Wu, S.-W. Lin, and J.-S. Wu, *Journal of Alloys and Compounds* **522**, 46 (2012).
 - [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, “An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties,” ((Vienna 2001).

<http://www.wien2k.at/>).

- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20] M. Khan, J. Xu, N. Chen, and W. Cao, *Physica B: Condensed Matter* **407**, 3610 (2012).
- [21] T. J. Giese and D. M. York, *J Chem Phys* **133**, 244107 (2010).
- [22] G. Sai and L. Bang-Gui, *Chinese Physics B* **21**, 057104 (2012).
- [23] D. P. Rai, Sandeep, A. Shankar, A. P. Sakhya, T. P. Sinha, R. Khenata, M. P. Ghimire, and R. K. Thapa, *Materials Research Express* **3**, 075022 (2016).
- [24] R. Zhang, J. Zhao, Y. Yang, Z. Lu, and W. Shi, *Computational Condensed Matter* **6**, 5 (2016).
- [25] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, 1972).
- [26] S. Baizae and N. Mousavi, *Physica B: Condensed Matter* **404**, 2111 (2009).
- [27] L. Mi, Y. Zhang, and P.-N. Wang, *Chemical Physics Letters* **458**, 341 (2008).
- [28] S. Shanmugasundaram, J. Marcin, and K. Horst, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19384 (2004).
- [29] G. Meili and D. Jiulin, *International Journal of Modern Physics B* **27**, 1350123 (2013).