

مطالعه اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه ۳d و نقص تهی جای اکسیژن روی TiO_2 آناتاز و روتیل

سید محمود اسفندفرد^۱، محمدرضا الهی فرد^۲، رضا بهجت منش اردکانی^۱ و هادی کارگر^۱

۱. گروه شیمی، بخش علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اردکان

پست الکترونیکی: mrelahifard@ardakan.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۹/۱۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵)

چکیده

در این کار، ابتدا انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن در ساختارهای TiO_2 آناتاز و روتیل، در اثر جایگزینی Ti با فلزهای ۳d، مورد بررسی قرار گرفت. سپس اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه ۳d و نقص تهی جای اکسیژن روی پایداری آناتاز نسبت به روتیل و همچنین ساختار الکترونی آنها مطالعه شد. محاسبه‌های سامانمند انرژی شکل‌گیری، پایداری بلوری، ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی نمونه‌های TiO_2 آناتاز و روتیل آلانیده به فلزهای واسطه ۳d همراه با نقص اکسیژن و نیز بدون نقص اکسیژن، با استفاده از FHI-aims، که یک بسته نرم‌افزاری بر پایه نظریه تابعی چگالی توسعه یافته است، انجام شده‌اند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که ناخالصی‌های کاتیونی جایگزین شده می‌توانند بر انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن اثر قابل ملاحظه‌ای بگذارند به گونه‌ای که همه ناخالصی‌ها به جز Zn و Mn انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را به گونه قابل توجهی کاهش دادند که خود عامل افزایش غلظت نقص و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیزگری است. همچنین محاسبه‌های این پژوهش نشان می‌دهند که از میان همه ناخالصی‌ها، تنها Fe می‌تواند در حضور نقص اکسیژن، از استحاله آناتاز به روتیل جلوگیری کند. تجزیه و تحلیل نتایج محاسبه‌های ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی ساختارها نشان می‌دهد که حضور نقص تهی جای اکسیژن در هر دو ساختار آناتاز و روتیل، علاوه بر ایجاد ترازهای پر در زیر نوار هدایت که منجر به بروز نیمه‌هادی از نوع n می‌شود، گاف انرژی را نیز افزایش می‌دهد. همچنین همزمان با نقص تهی جای اکسیژن، عناصر واسطه ۳d جایگزین شده، ترازهای ناخالصی ایجاد می‌کنند که با روند منظمی از نوار هدایت به سمت نوار ظرفیت با افزایش عدد اتمی ناخالصی جابه‌جا می‌شوند. در اینجا، با عناصر Fe, Ni, Co و Cu ترازهای ناخالصی در وسط گاف نواری ظاهر می‌شوند که باعث گسترش ناحیه برانگیختگی به سمت مرئی خواهند شد. آنالیز محاسبه‌های چگالی حالت‌های الکترونی جزئی نشان می‌دهد که اوربیتال‌های ۳d عناصر واسطه سهم اصلی را در ترازهای ناخالصی دارند.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیزگرهای مبتنی بر TiO_2 ، آناتاز و روتیل، نقص تهی جای اکسیژن، فلزهای واسطه، چگالی حالت‌های الکترونی

۱. مقدمه

نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن است. تیتانیا به دلیل

تیتانیم دی‌اکسید (تیتانیا) با فرمول شیمیایی TiO_2 ، یک ویژگی‌هایی مانند خاصیت فوتوکاتالیزگری، بهای پایین، خشتی

بودن از لحاظ شیمیایی، طبیعت آمفوتری سطح، غیرسمی و زیست سازگار بودن، در زمینه‌های گوناگونی مانند انرژی تجدید شدنی، ایجاد خاصیت خود تمیزشوندگی و حذف آلاینده‌های زیست محیطی، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. به خاطر سطوح انرژی نوارهای هدایت و ظرفیت آن، تیتانیا به عنوان یک کاتالیزگر نوری با عملکرد بالا معرفی می‌شود که قادر به تولید هیدروژن از فرایند شکافتگی آب (هیدروژن خورشیدی) و اکسید کردن انواع مولکول‌های آلی بر اثر نور خورشید است. تیتانیا مانند دیگر فوتوکاتالیزگرهای نیم‌رسانا، واکنش‌ها را از فرایند تولید جفت‌های الکترون-حفره (اکسایتون‌ها) با تابش فراتر از گاف انرژی نیمه رسانا، تسهیل می‌کند.

هدف اصلی فوتوکاتالیزگرهایی مانند تیتانیا، تجزیه مواد آلی است که برای سلامت انسان و محیط زیست زیان‌آور هستند. اکسایش فوتوکاتالیزگری قادر است جایگزین روش‌های مرسوم گندزدایی شود (به دلیل این‌که، این روش‌ها دارای فرآورده‌های جانبی سرطان‌زا و خطرناک‌اند) [۱-۵]. تیتانیا دارای سه بس‌ریخت اصلی آناتاز، روتیل و بروکیت است. تشکیل این سه نوع ساختار، به شدت وابسته به دما است. تیتانیا دارای پنج بس‌ریخت دیگر نیز هست که در فشار بالا و با شرایطی خاص سنتز می‌شوند که بسیار ناپایدار و دارای ساختار مکعبی هستند. از لحاظ ترمودینامیکی، روتیل فاز پایدار تیتانیا است، در حالی که دو فاز آناتاز و بروکیت شکل‌های نیم‌پایدار هستند و به گونه برگشت‌ناپذیر با گرما دادن به روتیل تبدیل می‌شوند. بروکیت با ساختار راست لوزی (ارتورومبیک) خواصی مشابه با روتیل دارد و خاصیت فوتوکاتالیزگری آن کمتر از آناتاز گزارش شده است. گاف نواری بروکیت در حدود ۳/۴ الکترون ولت گزارش شده است. افزون بر این، بروکیت به ندرت در غلظت‌های زیاد دیده شده است در نتیجه بیشتر فازهای آناتاز و روتیل مورد بررسی قرار می‌گیرند. هر دو ساختار بلوری آناتاز و روتیل دارای ساختار چهاروجهی (تتراگونال) می‌باشند. تفاوت این دو فاز در اتصال اکته‌درال‌های آنها به یکدیگر است که این امر سبب می‌شود، این دو فاز در کمیت‌هایی چون زیست‌شناختی

ذره‌ها و به تبع آن خواص فیزیکی و شیمیایی تفاوت داشته باشند. بخشی از این تفاوت‌ها، اختلاف در سطح ویژه، جدایش سطحی بارها و ترکیب آنها، تشکیل واسطه‌ها، جذب و دفع اکسیژن در اثر تابش و جذب گروه‌های آبی و هیدروکسیل هستند. تیتانیا به گونه معمول در دو فاز اصلی خود استفاده می‌شود، فاز تعدادی روتیل و فاز شبه پایدار آناتاز، که از راه فرایندهای گرمایی به روتیل تبدیل می‌شود. آناتاز، به جای روتیل، همیشه نخستین فاز بلوری تشکیل شده در بسیاری از روش‌های سنتز است و علت آن وجود یک مجموعه انعطاف‌پذیرتر از هشت وجهی TiO_6 بوده که چهار لبه به اشتراک می‌گذارد. از طرفی آناتاز به خاطر سطوح بالاتر ناحیه سطحی و بنابراین فعالیت بیشتر، عملکرد فوتوکاتالیزگری برتری را نشان می‌دهد. پژوهش‌های گسترده حاکی از برتری عملکرد فوتوکاتالیزگری فاز آناتاز به دلیل گاف انرژی غیرمستقیم (که باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد) در قیاس با گاف انرژی مستقیم روتیل، سطح ویژه بالاتر و اندازه دانه کوچک‌تر آن است. از طرفی، گاف انرژی بالا، در حدود ۳-۳/۲ الکترون ولت که تنها در اثر نور فرابنفش که سهم کوچکی (۵-۳/۵٪) را از انرژی خورشیدی دارد فعال می‌شود از معایب بزرگ تیتانیای خالص است. برای گسترش محدوده جذب تا منطقه مرئی دو روش کلی وجود دارد: ۱- کاهش درصد استوکیومتری اکسیژن نسبت به تیتانیم که با وارد کردن ترازهایی به محدوده گاف نواری تیتانیا، سبب افزایش جذب در محدوده مرئی می‌شود [۶ و ۷]. این روش همچنین برای بالا بردن زمان باز ترکیب الکترون-حفره از فرایند به دام انداختن اکسایتون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸].

۱- آلاینیدن TiO_2 از راه جایگزینی اتم‌های Ti با دیگر کاتیون‌ها مانند عنصرهای واسطه 3d که به دلیل شعاع یونی نزدیک به Ti آسان‌تر جایگزین می‌شوند. گزارش‌های نظری و تجربی متعدد نشان داده‌اند که ناخالصی‌ها می‌توانند فعالیت فوتوکاتالیزگری TiO_2 را از طریق وارد کردن تراز ناخالصی یا نازک‌سازی گاف انرژی بهبود بخشند [۹-۱۴].

هر دو فرایند، موجب بروز اثرهای زیر می‌شوند:

(۱) کاهش گاف انرژی، (۲) جدایش بارها و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره، (۳) ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف و در نتیجه گسترش ناحیه برانگیختگی از فرابنفش به مرئی [۱۵-۱۸].

در این میان، نقص تهی جای اکسیژن، در اکسیدهای فلزی اهمیت بسیار دارد. پان و همکاران گزارش کردند که ویژگی‌های TiO_2 وابسته به نقص تهی‌جای اکسیژن مانند ویژگی‌های کاهشی و جذب تجزیه‌ای، نوری، الکترونیکی و ساختاری، تأثیر شدیدی بر عملکرد فوتوکاتالیزگری TiO_2 دارند. حذف یک اتم اکسیژن خنثی در تیتانیا، دو الکترون اضافی در شبکه باقی می‌گذارد که به همین دلیل، TiO_2 به عنوان یک اکسید نیم‌رسانا قابل کاهش همراه با تشکیل گونه‌های Ti^{3+} شناخته می‌شود. به عنوان مثال، مشاهده شده است که پس از ایجاد جای خالی O، یک قله کوچک در طیف نشری الکترون از بلورهای یکتایی آناتاز در حدود انرژی پیوند ۱ الکترون ولت، پدیدار می‌شود که به گونه‌های Ti^{3+} اختصاص دارد [۱۹].

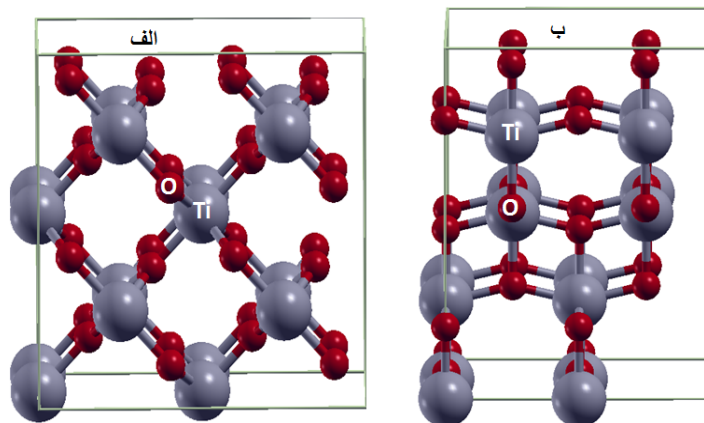
به طور کلی آلاینده‌گی و نقص تهی‌جای اکسیژن، هر دو می‌توانند بر ساختارهای بلوری و الکترونی و در نتیجه عملکرد دستگاه تأثیر بگذارند [۲۰]، هرچند مطالعات زیادی بر روی TiO_2 آلاینده شده با فلزهای واسطه به صورت تجربی و نظری انجام شده ولی وجود نتایج متناقض در مورد اثر این فلزهای جمع‌بندی راجع به سازوکار عملکرد آنها را به تعویق انداخته است. از آنجا که برتری عملکرد فاز آناتاز نسبت به روتیل و همچنین اثر مثبت وجود نقص تهی‌جای اکسیژن تأیید شده است. لذا در این کار به بررسی اثر فلزهای واسطه ردیف سوم (۳d) روی انرژی تشکیل نقص اکسیژن و پایداری آناتاز (همراه با نقص) نسبت به روتیل (همراه با نقص) با روش محاسبه‌های بر پایه نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. در ادامه به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی آناتاز و روتیل خالص و آلاینده در حضور یا عدم حضور نقص تهی‌جای اکسیژن پرداختیم. در این مطالعه دو اثر ناخالصی و نقص روی ساختار الکترونی آناتاز و روتیل یعنی ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری و همچنین انرژی گاف اصلی

مورد بررسی قرار گرفته است.

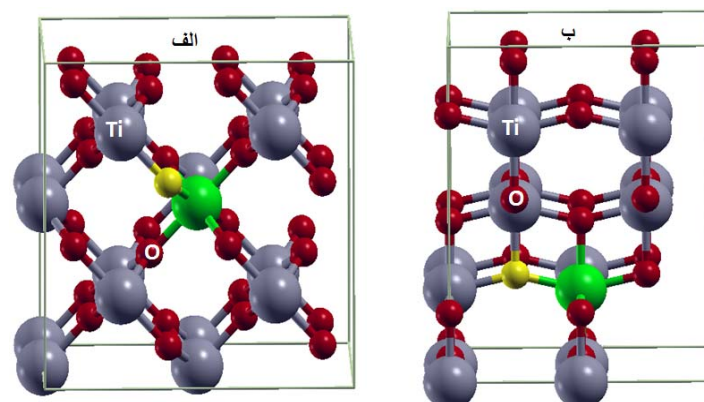
۲. محاسبات

نتیجه‌های محاسبه‌های این کار با استفاده از کد FHI-aims، که یک بسته نرم‌افزاری بر پایه نظریه تابعی چگالی توسعه یافته است به دست آمده‌اند [۲۱]. همه محاسبات با در نظر گرفتن اثر اسپین برای همه الکترون‌های دستگاه به عنوان روش پتانسیل کامل انجام شد. روش تقریبی (GGA) و با فرم (PBE) برای محاسبه انرژی همبستگی-تبادلی استفاده شد [۲۲]. معیارهای همگرایی انرژی کل و نیرو برای چرخه خودسازگار با دو کمیت sc_accuracy_etot و $\text{sc_accuracy_forces}$ به ترتیب بر روی $10^{-6} \times 5$ الکترون ولت و 0.01 الکترون ولت بر آنگستروم تنظیم شدند [۲۳].

یاخته واحد TiO_2 روتیل، چهاروجهی با $a=4.594 \text{ \AA}$ و $c=2.959 \text{ \AA}$ است که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. هر اتم Ti به چهار اکسیژن نزدیک‌ترین همسایه و دو اکسیژن دومین همسایه نزدیک متصل شده است. طول پیوند Ti-O متناظر با اتم‌های نزدیک‌ترین همسایه و دومین همسایه نزدیک اندکی متفاوت است (۱.۹۴۹ در برابر ۱.۹۸۰ آنگستروم). آناتاز یک شبکه چهاروجهی با چهار واحد TiO_2 بر یاخته واحد شامل زنجیره‌ای از هشت وجهی‌های TiO_6 کمی کشیده را تشکیل می‌دهد (شکل ۱ (ب)) پیوند Ti-O تا حد زیادی یونی با مقداری سهم کووالانسی است [۲۴]. برای بررسی اثر آلاینده‌گی، ما یک اتم Ti در ابریخته ۴۸ اتمی $2 \times 2 \times 2$ و ابریخته ۴۸ اتمی $2 \times 2 \times 1$ را با یک اتم فلز واسطه به ترتیب برای روتیل و آناتاز با سطح آلاینده‌گی ۶/۲۵٪ در مکان‌های شبکه Ti، جایگزین کردیم. سپس آرایش یونی ساختارها را در مش‌بندی بهینه اجرا و از آنجا انرژی‌های ابریخته آناتاز و روتیل را به دست آوردیم. در این مرحله ابتدا انرژی تشکیل نقص اکسیژن را در غلظت ۳/۱۲۵٪ با حذف یک اتم اکسیژن در ساختار ابریخته آناتاز و روتیل بررسی نمودیم و سپس با آلاینده آناتاز و روتیل از فرایند جایگزینی یک اتم Ti با عنصرهای فلزهای واسطه ردیف سوم یعنی عناصر Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni،



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار بلوری مدل محاسبه‌ای ابرباخته ۴۸ اتمی، (الف) روتیل و (ب) آناز. (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار بلوری مدل محاسبه‌ای ابرباخته ۴۸ اتمی آلییده با ناخالصی فلز واسطه همراه با نقص تهی جای اکسیژن برای (الف) روتیل و (ب) آناز. اتم ناخالصی و محل نقص تهی جای اکسیژن به ترتیب با دایره‌های سبز و زرد مشخص شده است.

نواری و چگالی حالت‌های الکترونی برای تمام ساختارها انجام شد. برای ساختار نواری مسیر زیر در نظر گرفته شد.

$$\Gamma (0/0/0) - X (0/0.5/0.5) - \Gamma - Z (0/0.5/0.5) - N (0/0.5/0.5) - P (0.25/0.25/0.25) - Z - X - P.$$

۳. نتیجه‌ها و بحث

۳.۱. TiO_2 (آناز و روتیل) خالص

ثابت‌های شبکه a و c برای آناز (روتیل) ۳٫۷۵ و ۹٫۶۱ (۴٫۵۷ و ۲٫۹۴) آنگستروم محاسبه شدند. همه این ضرایب در توافق خوبی با مشاهده‌های پیشین هستند و از مقادیر تجربی ۱٪ تفاوت دارند [۲۸-۳۰].

Cu , Zn میزان پایداری نسبی آناز به روتیل را با آلییدن هر یون بررسی نمودیم.

در مرحله بعد، همزمان با آلییدن فلزهای واسطه، نقص اکسیژن را اعمال کرده و میزان پایداری آناز و روتیل را محاسبه می‌نماییم. مطابق با نتایج تحقیق‌های نظری قبلی، پایدارترین ترتیب قرار گرفتن ناخالصی و نقص تهی جای اکسیژن نسبت به همدیگر در هر دو ساختار ابرباخته آناز و روتیل به صورتی است که ناخالصی و نقص در نزدیک‌ترین فاصله نسبت به هم قرار می‌گیرند که در این کار نیز لحاظ شده است [۲۷-۲۵]. شکل ۲ پایدارترین صورت را نمایش می‌دهد.

در نهایت با استفاده از ساختارهای بهینه، محاسبات ساختار

جدول ۱. کمیت‌های شبکه آنتاز و روتیل خالص و آلاینده همراه با نقص اکسیژن.

دستگاه (ساختار)	درصد تغییر حجم یاخته آلاینده	درصد تغییر حجم یاخته آلاینده	درصد تغییر حجم یاخته آلاینده	درصد تغییر حجم یاخته آلاینده
	دارای نقص نسبت به یاخته	دارای نقص نسبت به یاخته	دارای نقص نسبت به یاخته	دارای نقص نسبت به یاخته
	آلاینده بدون تهی جای	آلاینده بدون تهی جای	آلاینده بدون تهی جای	آلاینده بدون تهی جای
	اکسیژن در روتیل	اکسیژن در آنتاز	اکسیژن در روتیل	اکسیژن در آنتاز
TiO ₂ با تهی جای اکسیژن	۵,۷۷	۵,۴۹	۰	۰
TiO ₂ /Sc با تهی جای اکسیژن	۵,۸۵	۵,۶۸	۱,۳۹	-۳,۴۶
TiO ₂ /V با تهی جای اکسیژن	۵,۷۵	۵,۳۷	-۰,۳۴	-۲,۱۸
TiO ₂ /Cr با تهی جای اکسیژن	۵,۷۶	۵,۳۸	۰,۱۷	-۲
TiO ₂ /Mn با تهی جای اکسیژن	۵,۸۲	۵,۳۵	۰,۸۷	-۲,۵۵
TiO ₂ /Fe با تهی جای اکسیژن	۵,۸۲	۵,۳۴	۰,۸۷	-۲,۷۳
TiO ₂ /Co با تهی جای اکسیژن	۵,۷۴	۵,۳۶	-۰,۵۲	-۲,۷۳
TiO ₂ /Ni با تهی جای اکسیژن	۵,۷۲	۵,۳۵	-۰,۸۷	-۲,۵۵
TiO ₂ /Cu با تهی جای اکسیژن	۵,۷۷	۵,۵۳	۰	۰,۷۲
TiO ₂ /Zn با تهی جای اکسیژن	۵,۸۰	۵,۵۸	۰,۸۷	۱,۶۴

متصل است. ثابت‌های شبکه ابریاخته برای همه ساختارهای TiO₂ آلاینده شده محاسبه شد. برای TiO₂ خالص، ثابت‌های شبکه ابریاخته در آنتاز (روتیل) a و c به ترتیب ۷,۵۶۴ و ۹,۵۶۴ (۵,۹۲۰ و ۹,۲۱۰) آنگستروم هستند.

نقص تهی جای اکسیژن سبب انبساط ساختارهای آنتاز و روتیل خالص و همراه با ناخالصی می‌شود. جدول ۱ کمیت‌های شبکه آنتاز و روتیل خالص و آلاینده همراه با نقص اکسیژن را نشان می‌دهد. از بین تمام ساختارها فقط در ساختارهای آنتاز همراه با ناخالصی کبالت و روی، ایجاد ناخالصی باعث انقباض نسبی ساختار شده است. انبساط ساختار را می‌توان به تغییر حالت اکسایش Ti و اتم ناخالصی که نزدیک نقص اکسیژن واقع شدند مرتبط دانست، جایی که با کاهش حالت اکسایش در اثر حذف اکسیژن، شعاع یونی بزرگتر و در نتیجه حجم یاخته افزایش می‌یابد. این اثر در ساختار روتیل که فاصله بین اتم‌ها کمتر است مشهودتر است. نتایج این پژوهش نشان داد که

در این کار، ΔE به صورت $E(r\text{-TiO}_2) - E(a\text{-TiO}_2)$ تعریف می‌شود و بیانگر میزان پایداری فازی در TiO₂ است. ΔE مثبت اشاره به این دارد که از نگاه انرژی $a\text{-TiO}_2$ از $r\text{-TiO}_2$ مطلوب‌تر است. محاسبه‌های DFT ارائه شده نشان می‌دهند که $a\text{-TiO}_2$ به میزان ۱/۶۵ الکترون ولت برای ابریاخته ۴۸ اتمی از $r\text{-TiO}_2$ پایدارتر است که با نتیجه‌های نظری پیشین همخوانی دارد اما گزارش شده است که چنین حد کوچک پایداری، بسته به شرایط رشد بلور و حضور ناخالصی‌ها، امکان تثبیت $a\text{-TiO}_2$ را از میان برده و تبدیل فازی از $a\text{-TiO}_2$ به $r\text{-TiO}_2$ برگشت‌ناپذیر می‌شود [۳۱ و ۳۲].

۳.۲. محاسبه انرژی نقص تهی جای اکسیژن

اتم فلز واسطه (TM) در ساختارهای $\text{TMTi}_{15}\text{O}_{32}$ به شش اتم O مجاور متصل شده است و یک هشت وجهی مرکز حجمی را شکل می‌دهد اما در ساختارهای $\text{TMTi}_{15}\text{O}_{31}$ به پنج اتم O

درصد افزایش حجم یاخته روتیل نسبت به یاخته آنتاز بیشتر است.

انرژی‌های تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن در ساختارهای آنتاز و روتیل خالص و همراه با ناخالصی‌ها طبق رابطه زیر محاسبه شدند:

$$E_f = E(\mu) + E(\text{دستگاه بدون نقص}) - E(\text{دستگاه با نقص})$$

که در آن، E (دستگاه بدون نقص) و E (دستگاه با نقص) انرژی کل $a\text{-TiO}_2$ و $r\text{-TiO}_2$ خالص و همراه با ناخالصی‌ها به ترتیب بدون نقص تهی‌جای و با نقص تهی‌جای اکسیژن است پتانسیل‌های شیمیایی اتم‌های O و Ti باید معادله

$$\mu(\text{Ti}) + 2\mu(\text{O}) = \mu(\text{TiO}_2)$$

را برآورده سازند [۳۳].

در شرایط عادی $\mu(\text{O})$ پتانسیل شیمیایی اکسیژن برابر با نصف انرژی حالت پایه مولکول O_2 در نظر گرفته می‌شود [۳۴].

جدول ۲ انرژی تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن را در ساختارهای $a\text{-TiO}_2$ و $r\text{-TiO}_2$ خالص و همراه با ناخالصی‌ها بیان می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که انرژی تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن برای $a\text{-TiO}_2$ و $r\text{-TiO}_2$ به ترتیب برابر ۴/۷۰ و ۴/۲۵ الکترون ولت است که با محاسبه‌های قبلی همخوانی دارد [۳۵ و ۳۶]. همچنین نتایج نشان می‌دهند که تقریباً تمام ناخالصی‌ها، انرژی لازم برای تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن را کاهش می‌دهند که این خود می‌تواند عامل افزایش عملکرد آنها باشد در این میان عنصرهای اسکاندیوم، نیکل و کبالت در داخل ساختار تیتانیا، انرژی تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن را به ترتیب با ۱/۹۵، ۱/۳۸ و ۲/۳۶ الکترون ولت در ساختار روتیل و ۲/۲۲، ۱/۶۸ و ۲ الکترون ولت در ساختار آنتاز نسبت به سایر عنصرها به کمترین حد خود می‌رساند. از میان ناخالصی‌ها Zn ، Cu ، Ni ، Cr و Sc مشابه با حالت تیتانیای خالص، ایجاد نقص در فاز روتیل نسبت به آنتاز با انرژی کمتری را مقدور می‌سازد و مابقی عنصرها یعنی V، Fe و Mn باعث تسریع ایجاد نقص در آنتاز نسبت به روتیل می‌شوند (پایین‌تر بودن انرژی تشکیل نقص در آنتاز نسبت به روتیل) که می‌تواند عملکرد آنها را در شرایط عادی افزایش

دهد. نکته آخر آن که، تنها حضور همزمان ناخالصی آهن و نقص تهی‌جای اکسیژن استحاله آنتاز به روتیل را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. به طوری که اختلاف انرژی Fe-TiO_2 آنتاز و روتیل همراه با نقص اکسیژن ۱/۹ الکترون ولت است که از اختلاف میان آنتاز و روتیل خالص با ۱/۶۵ الکترون ولت بیشتر است.

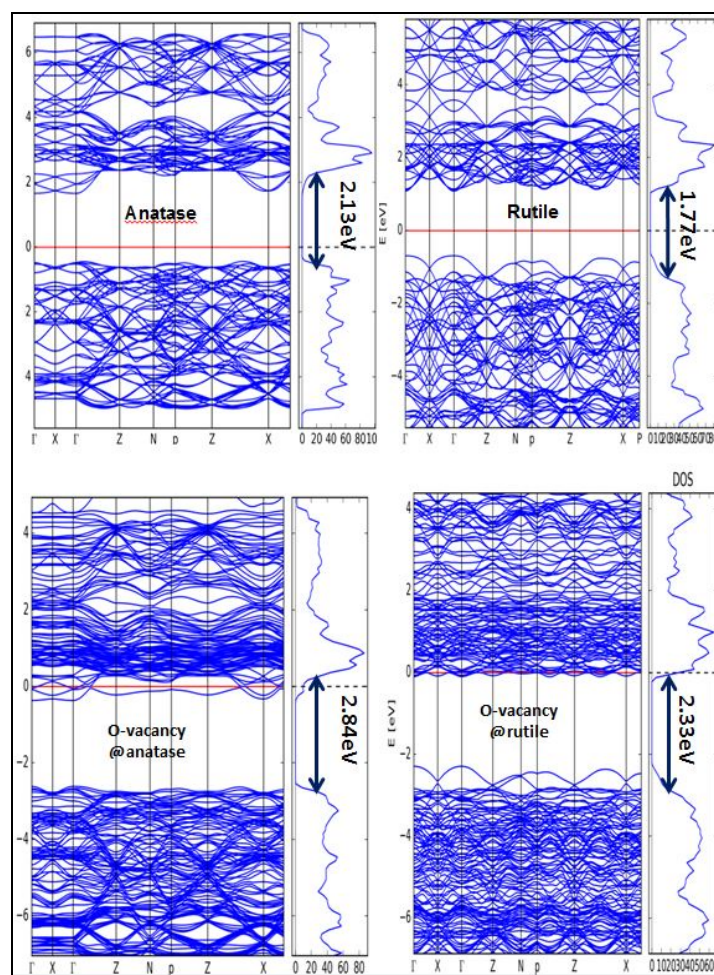
همان طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهند بیشتر ناخالصی‌ها سبب کاهش چشمگیر انرژی تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن شده که خود عامل مهمی در افزایش فعالیت نور کاتالیزگری است. در عین حال، حضور همزمان ناخالصی‌های Cd و نقص غالباً استحاله آنتاز به روتیل را افزایش داده که این امر درصد فاز روتیل در ترکیب نهایی تیتانیا را افزایش داده و در نتیجه می‌تواند باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیزگری شود. بنابراین دو ضریب مهم اثرگذار بر فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا یعنی تبدیل فازی آنتاز به روتیل و ایجاد نقص تهی‌جای اکسیژن که بسیار وابسته به شرایط سنتز است در تضاد با یکدیگر عمل می‌کنند که این خود می‌تواند دلیل وجود نتیجه‌های متناقض تجربی از اثر ناخالصی‌ها در تغییر فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا باشد. با این حال، از میان ناخالصی‌ها، آهن نه تنها انرژی تشکیل نقص تهی‌جای اکسیژن را کاهش می‌دهد (در توافق با نتایج نظری قبلی [۳۷])، بلکه همراه با نقص اکسیژن، سرعت استحاله آنتاز به روتیل را نیز کاهش می‌دهد که در اینجا به عنوان کاراترین ناخالصی برای بالاتر بردن فعالیت نورکاتالیزگری تیتانیا پیشنهاد می‌شود.

۳.۳. ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی

در این تحقیق دو تغییر، متأثر از حضور همزمان ناخالصی و نقص، یعنی ظهور ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری و مقدار انرژی گاف اصلی (فاصله بین نوار ظرفیت و نوار هدایت بدون در نظر گرفتن ترازهای ناخالصی) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی برای آنتاز و روتیل خالص و همراه با نقص تهی‌جای اکسیژن را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، برای هر دو ساختار آنتاز

جدول ۲. انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن در ساختارهای r -TiO_۲ و a -TiO_۲ خالص و همراه با ناخالصی‌ها.

دستگاه (ساختار)	انرژی تشکیل a -TiO _۲	انرژی تشکیل r -TiO _۲	$\Delta E(\text{eV}) \Delta^F(a\text{-TiO}_2) - \Delta^F(r\text{-TiO}_2)$
TiO _۲ با تهی جای اکسیژن	۴٫۷۰	۴٫۲۴	۱٫۲۰۲۵۸۷۸
Sc/TiO _۲ با تهی جای اکسیژن	۲٫۲۲	۱٫۹۵	۰٫۹۳۹۱۹۸۸
V/TiO _۲ با تهی جای اکسیژن	۴٫۵۷	۴٫۵۸	۱٫۴۹۵۹۲۸۷۵
TiO _۲ /Cr با تهی جای اکسیژن	۳٫۳۵	۳٫۱۴	۱٫۲۰۴۳۶۲۳۴
TiO _۲ /Mn با تهی جای اکسیژن	۴٫۹۱	۵٫۱۰	۱٫۵۲۳۹۳۲۶۰۵
TiO _۲ /Fe با تهی جای اکسیژن	۲٫۸۹	۳٫۳۲	۱٫۹۱۴۹۸۳۰۵
TiO _۲ /Co با تهی جای اکسیژن	۲	۲٫۳۶	۱٫۰۶۴۵۳۴۱۷
TiO _۲ /Ni با تهی جای اکسیژن	۱٫۶۸	۱٫۳۸	۰٫۹۷۰۳۰۷۵۴
TiO _۲ /Cu با تهی جای اکسیژن	۳٫۷۳	۳٫۸۷	۱٫۰۰۶۴۸۵۷۰۳
TiO _۲ /Zn با تهی جای اکسیژن	۴٫۸۲	۴٫۵۵	۱٫۰۱۳۲۶۹۷۰۸



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آناتاز و روتیل بدون و همراه با نقص تهی جای اکسیژن خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.

و روتیل، نقص تهی جای اکسیژن باعث ایجاد ترازهای ناخالصی پر در زیر نوار هدایت می شود که خصلت نیمه هادی نوع n را به تیتانیا می بخشد که با نتایج قبلی سازگار است [۳۵ و ۳۶]. همچنین نقص تهی جای اکسیژن انرژی گاف هر دو ساختار آنتاز و روتیل را حدود ۰/۶ الکترون ولت افزایش می دهد.

نتایج محاسبه های ساختار الکترونی برای آنتاز و روتیل آلیایده با فلزهای واسطه (شکل های ۴ و ۵) نشان می دهند که به غیر از Cu، Sc و Zn تمام ناخالصی ها باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری می شوند. انتقال بار بین ترازهای ناخالصی و نوارهای ظرفیت و هدایت موجب گسترش ناحیه برانگیختگی به سمت محدوده مرئی می شود که با نتایج تجربی و نظری گزارش شده مطابقت دارد [۳۸-۴۳]. مهمترین متغیر در نظر گرفته شده در کارهای قبلی یعنی محل ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری تطابق بسیار بالایی را با کار حاضر نشان می دهد [۴۳ و ۴۴]. در عین حال مقایسه انرژی گاف اصلی بین تیتانیای خالص و همراه با ناخالصی نشان می دهد که ناخالصی های ۳d تنها اثر ناچیزی حدود ۰/۱ تا ۰/۴ الکترون ولت روی انرژی گاف داشته که با نتایج تجربی حاصل از طیف جذبی حالت جامد مواد (DRS) همخوانی دارند، جایی که قله اصلی جذب در محدوده ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر برای ساختارهای آنتاز و روتیل خالص و آلیایده با عناصر ۳d قرار می گیرند [۳۸-۴۲].

نکته منحصر به فرد در این کار بررسی ساختار آنتاز و روتیل در حضور همزمان ناخالصی و نقص تهی جای اکسیژن است. شکل های ۶ و ۷ ساختار نواری و شکل های ۸ و ۹ چگالی حالت های الکترونی جزئی در بلورهای آنتاز و روتیل همراه با نقص و ناخالصی را نشان می دهند. نکته مشابه در تمام ساختارها این است که مقدار انرژی گاف اصلی با وجود نقص تهی جای اکسیژن افزایش یافته است. در ساختارهای روتیل، عناصر Co، Ni، Fe و Cu همراه با نقص موجب ایجاد ترازهای ناخالصی در وسط گاف نواری می شوند و عناصر V، Cr و Mn این ترازها را در نزدیکی نوار هدایت ایجاد می کنند. نتایج مشابهی در ساختارهای آنتاز تلفیق شده با عناصر ۳d و همراه با

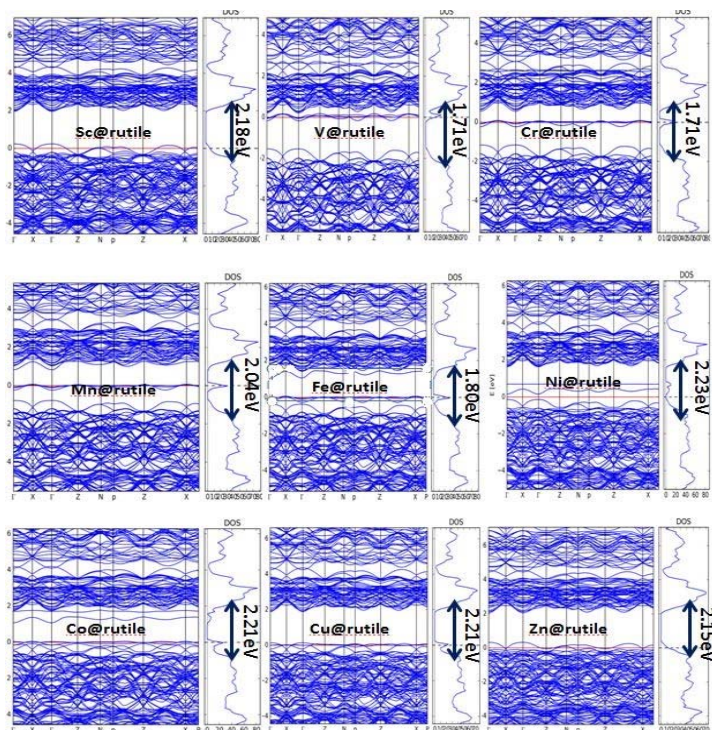
نقص تهی جای اکسیژن دیده می شوند.

دو نکته اصلی در مورد ترازهای ناخالصی حاصل از نتایج چگالی حالت های الکترونی جزئی مشهود است: (۱) با افزایش عدد اتمی ناخالصی جایگزین شده از اسکاندیوم تا روی، ترازهای ۳d مربوط به این عناصر به سمت انرژی های پایین تر جابه جا می شوند. در حالی که در حضور Sc این ترازها در ناحیه بالای نوار هدایت دیده می شوند، برای Cr و V در نزدیکی لبه پایینی نوار هدایت و برای Mn در زیر نوار هدایت قرار می گیرند. با عناصر Co، Ni، Fe و Cu این ترازها از نوار هدایت دور شده به سمت نوار ظرفیت جابه جا می شوند و در نهایت در حضور Zn در داخل نوار ظرفیت تیتانیا ظاهر می شوند. (۲) اوربیتال های d عناصر واسطه جایگزین شده، سهم اصلی را در ترازهای ناخالصی ایجاد شده در گاف نواری دارند که خود باعث ایجاد نوارهای ناخالصی تخت در داخل ساختار نواری می شوند، مشابه با ترازهای اتمی مجزا.

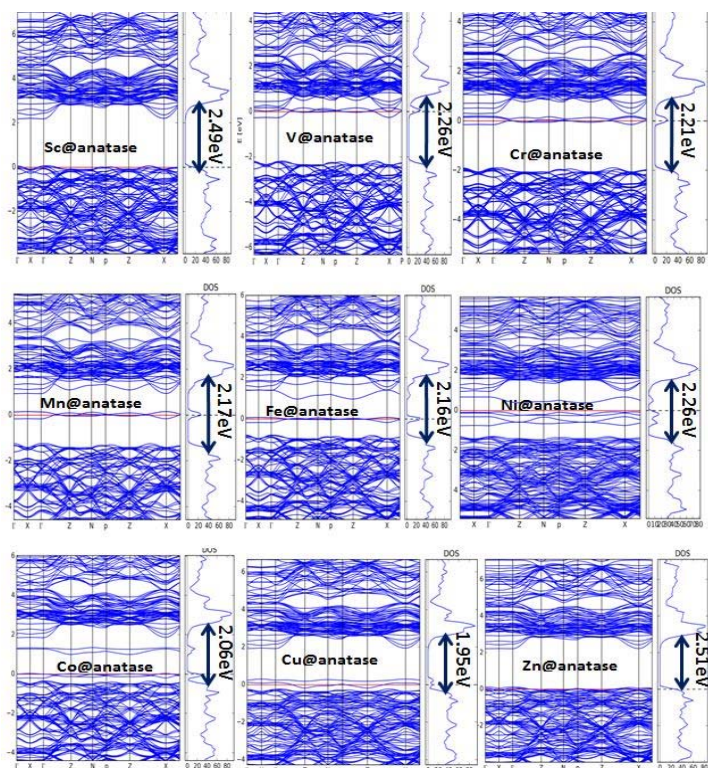
عناصر V، Cr و Mn با ایجاد ترازهای ناخالصی پر و نیمه پر در نزدیکی نوار هدایت، خاصیت نیمه هادی نوع n را به تیتانیا القاء می کنند. ظهور تراز فرمی میان ترازهای ناخالصی در حضور عناصر Co، Ni، Fe و Cu نشان دهنده وجود ترازهای ناخالصی نیمه پر در وسط گاف نواری است، که هم انتقال الکترون از نوار ظرفیت به این ترازها و هم انتقال از این ترازها به نوار هدایت را ممکن می سازد.

۴. نتایج

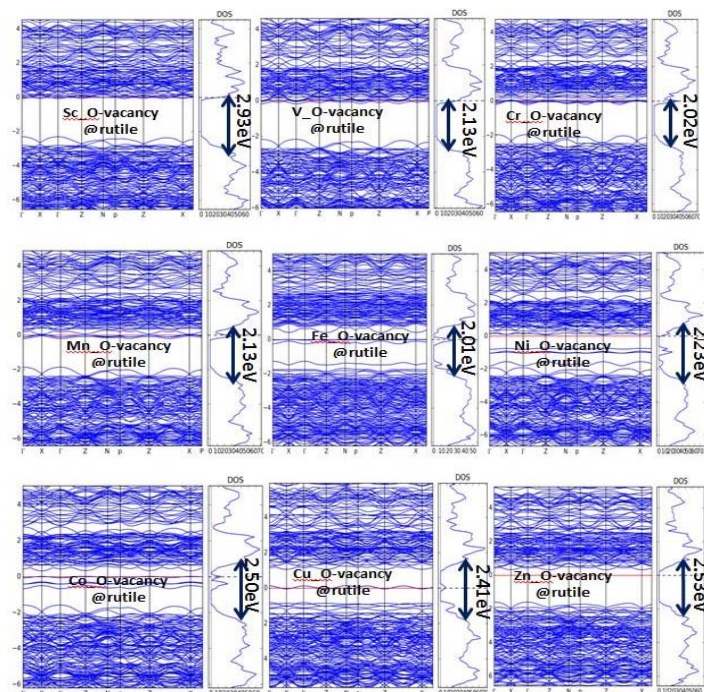
بررسی های نظری بر پایه نظریه تابعی چگالی با استفاده از یک روش پتانسیل کامل بر روی ساختارهای آنتاز و روتیل (تیتانیا) خالص و همراه با ناخالصی های عناصر ۳d که جایگزین اتم Ti در ساختار می شوند انجام شدند. مطالعات نشان می دهند که حضور ناخالصی، انرژی تشکیل نقص اکسیژن را به گونه قابل ملاحظه ای کاهش می دهد که بین آنها Co، Sc و Ni بیشترین اثر را در کاهش انرژی تشکیل دارند. همچنین عناصر V، Mn و Fe سبب تسریع ایجاد نقص در آنتاز نسبت به روتیل می شوند. در این کار، ناخالصی آهن به عنوان بهترین ناخالصی پیشنهاد



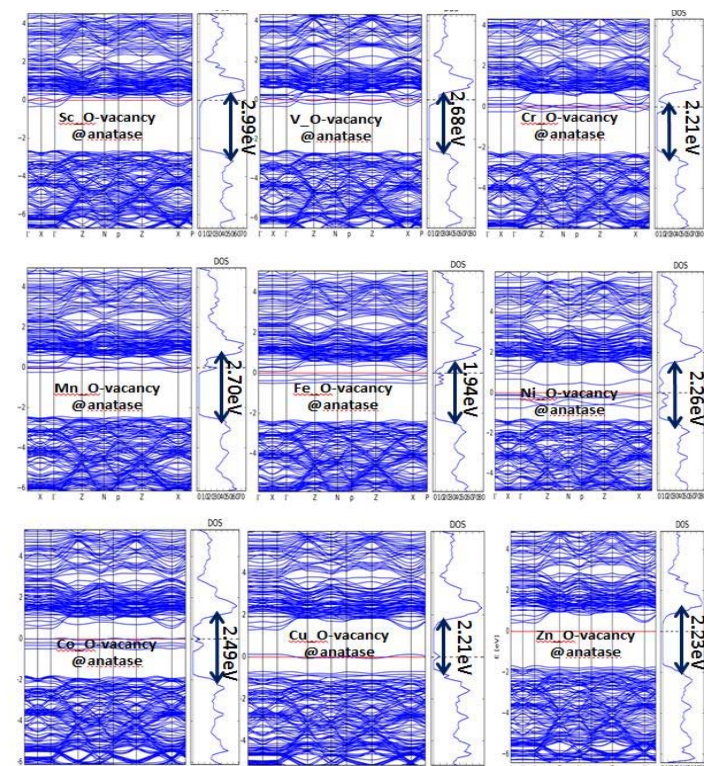
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری روتیل آلاینده با فلزهای واسطه. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.



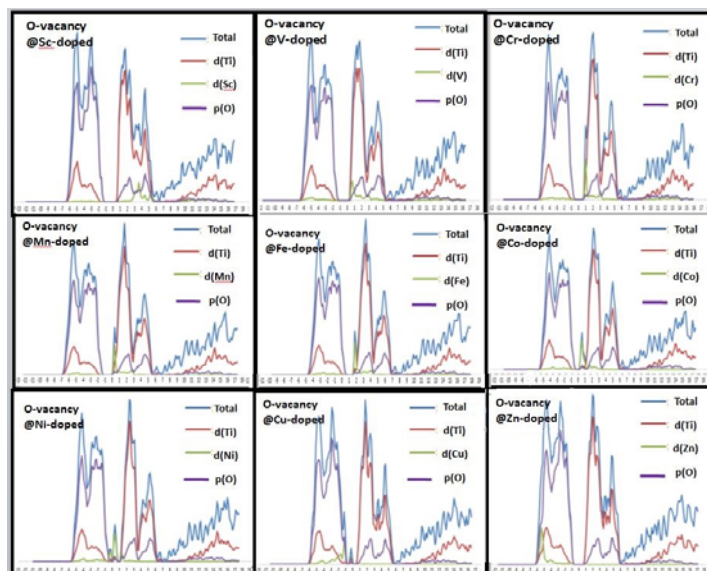
شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آناتاز آلاینده با فلزهای واسطه. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.



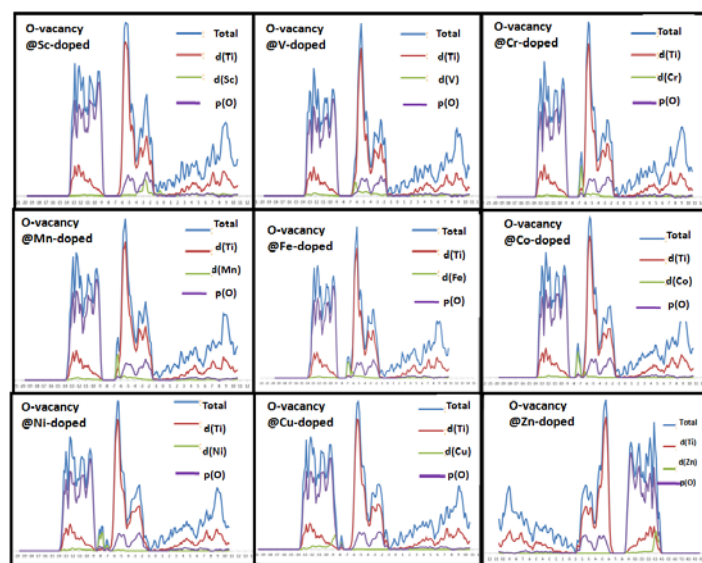
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری روتیل آلاینده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی‌جای اکسیژن. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آناتاز آلاینده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی‌جای اکسیژن. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی روتیل آلائیده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن.



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی آنتاز آلائیده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن.

گاف نواری در اثر حضور ناخالصی مشاهده می‌شود طوری که، با افزایش عدد اتمی عنصر جایگزین شده، انرژی ترازهای ناخالصی کمتر شده و همزمان با نقص تهی جای اکسیژن برای عناصر Ni، Co، Fe و Cu ترازهای ناخالصی نیمه پر در وسط گاف نواری مشاهده می‌شوند. انتقال بار بین این ترازها و نوارهای ظرفیت و هدایت باعث گسترش ناحیه برانگیختگی تیتانیا به سمت محدوده مرئی می‌شود.

شد، چون آهن همراه با نقص اکسیژن، افزون بر این که انرژی نقص تهی جای اکسیژن را کاهش می‌دهد بلکه استحاله آنتاز به روتیل را نیز کاهش می‌دهد که هر دو اثر سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا خواهد شد. در ادامه محاسبه‌های ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی ساختارها نشان دادند که نقص تهی جای اکسیژن باعث افزایش انرژی گاف اصلی می‌شود. همچنین روند منظمی در محل ترازهای ناخالصی در

مراجع

19. X Y Pan, M Q Yang, X Z Fu, N Zhang, and Y J Xu, *Nanoscale*. **9** (2013) 3601.
20. C Q Sun, "Springer Series in Chemical Physics", Heidelberg New York Dordrecht London Singapore, (2014) 805.
21. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
22. D R Hamann, M Schluter, and C Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
23. M D Segall, R Shah, C J Pickard, and M C Payne, *Phys. Rev.* **54** (1996) 16317.
24. C G Vande Walle and A Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 3851.
25. M Khan, J Li, W Cao, B Mansoor, and F Rehman, *Int. J. Mod. Phys. B* **28** (2014) 1450170.
26. K H He, G Zheng, G Chen, T Lü, M Wan, and G F Ji, *Solid State Commun.* **144** (2007) 54.
27. W Li, A Kuc, C F J Walther, and T Heine, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 5742.
28. H Zhang and J F Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073.
29. S J Smith, R Stevens, S Liu, G Li, A Navrotsky, and J Boerio-Goates, *Woodfield BF* **94** (2009) 236.
30. A Janotti and C G Vande Walle, *Nat. Mater.* **6** (2006) 44.
31. S J Smith, R Stevens, S Liu, G Li, and A Navrotsky, *Am. Mineral* **94** (2009) 236.
32. H Zhang and J F, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073.
33. J G Yu, P Zhou, and Q Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 12040.
34. X S Du, Q X Li, H B Su, and J L Yang, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 233201.
35. H Y Lee, S J Clark, and J Robertson, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 75209.
36. D X Li, R Q Li, Y Chen, J Yang, and X T Guo, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** (2017) 243.
37. J Chen, P Rulis, L Ouyang, and W Y Ching, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 235207.
38. I Stanciu, L Predoana, S Preda, J Calderon-Moreno, M Stoica, M Anastasescu, M Gartner, and M Zaharescu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **68** (2017) 118.
39. R Liu and A Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 17505.
40. M M Haque, W Raza, A Khan, and M Muneer, *J. Nanoeng. Nanomanufacturing* **4** (2014) 135.
41. D T Nguyen and S S Hong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** (2016) 1911.
42. Y Xu, M Zhou, L Wen, C Wang, H Zhao, Y Mi, L Liang, Q Fu, M Wu, and Y Lei, *Chem. Mater.* **27** (2015) 4274.
43. Y Matsumoto, M Murakami, T Shono, T Hasegawa, T Fukumura, M Kawasaki, P Ahmet, T Chikyow, S Koshihara, and H Koinuma, *Science* **291** (2001) 854.
44. H Peng, J Li, S S Li, and J B Xia, *J. Phys. Condens. Matter.* **20** (2008) 15207.
1. M R Elahifard, S Rahimnejad, S Haghighi, and MR Gholami, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9552.
2. M Azimzadehirani, M R Elahifard, S Haghighi, and M R Gholami, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* **12** (2013) 1787.
۳. ع بهاری، ک حسن زاده، م امیرصادقی و م رودباری، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۸** (۱۳۸۷) ۱.
3. A Bahari, K Hasanzadeh, M AmirSadeghi, and M Roodbari, *Iranian Journal of Physics Research* **8**, 1 (2008) 1.
۴. م سلیمانی تبار، ر رسولی، ر شیرسوار و س ملایی، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۸**، ۱ (۱۳۹۷) ۵۳.
4. M Soleimani Tabar, R Rasul, R Shirsavar, and S Mollaei, *Iranian Journal of Physics Research* **18**, 1 (2018) 53.
5. M R Elahifard and MR Gholami, *Environ. Prog. Sus. Energy.* **31** (2012) 371.
۶. ح میلانی مقدم و ش نصیریان، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۱**، ۴ (۱۳۹۰) ۴۱۱.
6. H MilaniMoghaddam and SH Nasirian, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 4 (2012).
۷. ن بیگ محمدی و م ه ملکی، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۳**، ۲ (۱۳۹۲) ۶.
7. N Beigmohammadi and MH Maleki, *Iranian Journal of Physics Research* **13**, 2 (2013) 6.
8. T Xia, N Li, Y L Zhang, M B Kruger, J Murowchick, A Selloni, and X B Chen, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 9883.
9. M R Elahifard, M Padervand, SYasini, and E Fazeli, *J. Electrocera.* **37** (2016) 4536.
10. J W Pan, C Li, Y F Zhao, R X Liu, YY Gong, L Y Niu, X J Liu, and B Q Chi, *Chem. Phys. Lett.* **628** (2015) 43.
11. M R Elahifard and R Vatan Meidanshahi, *Prog. React. Kinet. Mech.* **42** (2017) 244.
12. M R Elahifard, S Ahmadvand, and A Mirzanejad, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **84** (2018) 10.
13. L Samet, J B Nasseur, R Chtourou, K March, and O Stephan, *Mater. Charct.* **85** (2013) 59.
14. S M Esfandfard, M R Elahifard, R Behjatmanesh-Ardakani, and H Kargar, *Phys. Chem. Res.* **6** (2018) 547.
15. S S Liu, Q Li, C C Hou, X D Feng, and Z S Guan, *J. Alloy. Compd.* **575** (2013) 128.
16. Y M Wu, J L Zhang, L Xiao, and F Chen, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 4260.
۱۷. ف آهنگرانی فراهانی و م مرنندی، مجله پژوهش فیزیک ایران **۱۷**، ۳ (۱۳۹۶) ۴۹۹.
17. F Ahangarani Farahani and M Marandi, *Iranian Journal of Physics Research* **17**, 3 (2017) 499.
18. X P Cao, D Li, WH Jing, W H Xing, and Y Q Fan, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 15309.