

مرواری بر آلاینده‌های آنیونی، کاتیونی و آلاینده‌های اشتراکی در دی اکسید تیتانیوم (آناتاز) و تأثیر آن بر گاف نواری

محمدحسین سپهدار، شاهین خامنه اصل*، صفورا کریم زاده

گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده: دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) یک ماده نیمه هادی است که خواص نوری، الکترونیکی و فتوکاتالیستی بسیار عالی در کاربردهای مختلفی ایفا کرده است. اما گاف نواری پهن آناتاز ($eV2/3$) باعث کاهش خواص نوری و الکترونیکی آن تحت نور مرئی شده است. به همین دلیل این گاف نیاز به باریک سازی دارد که یکی از این روش‌ها آلاییدگی توسط عناصر مختلف است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر انواع آلاینده‌های کاتیونی، آنیونی و آلایش مشترک بر گاف نواری و خواص نوری آناتاز است. آلاییدگی از نوع جانشین در محل اتم‌های اکسیژن (آلاییدگی آنیونی) نشان داده که اضافه کردن عنصر کربن به ساختار علاوه بر کاهش گاف نواری منجر به ایجاد ترازهای میانی زیر سطح فرمی می‌شود و حضور این ترازها در بهبود جذب نور در ناحیه مرئی موثر عمل می‌کند. در مقابل افزودن اتم گوگرد به جای اکسیژن منجر به اختلاط حالت‌های O و $3p$ شده و با افزودن غلظت آلاینده گاف نواری به تدریج سیر نزولی دارد. نکته حائز اهمیت درباره غلظت آلاینده نیتروژن که از مهم‌ترین آلاینده‌های آنیونی است این بوده که در غلظت‌های بیشتر از $1/4\%$ منجر به ایجاد ترازهای میانی در گاف منوعه در نواحی نزولی دارد. نکته حائز اهمیت درباره غلظت آلاینده $1/4\%$ منجر به ایجاد ترازهای میانی در سایر آلایش‌های کاتیونی جایگزینی آلاینده در محل اتم تیتانیوم انجام می‌شود. آلایش عناصر واسطه باعث ایجاد ترازهای ناخالصی نیمه پر در منطقه منوعه شده و هم زمان گاف نواری را نیز کاهش داده است. علاوه بر این آلاینده‌آهن در حضور تهیی جای اکسیژن منجر به کاهش گاف به مقدار $1/49 eV$ شده است که در مقایسه با سایر آلاینده‌ها بیشترین تأثیر را دارد. آلاییدگی مشترک در آناتاز با هدف بهبود گاف نواری و کاهش بازتر کیب حامل‌های بار مورد توجه بوده و این مهم منجر به افزوده شدن ترازهای ناخالصی در بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانش می‌شود و در برخی کاربردها نظریه فتوکاتالیستی می‌تواند عملکرد بهینه‌ای ارائه کند.

کلمات کلیدی: آناتاز، نظریه تابع چگالی، آلایش، گاف نواری، نوار رسانش، نوار ظرفیت.

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1



نویسنده مسئول:
دکتر شاهین خامنه اصل
دانشگاه تبریز
نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۵۴ تا ۴۴
شایا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شایا کالکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترسی پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:
۱۴۰۰/۰۶/۱۴
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۰/۰۷/۲۸

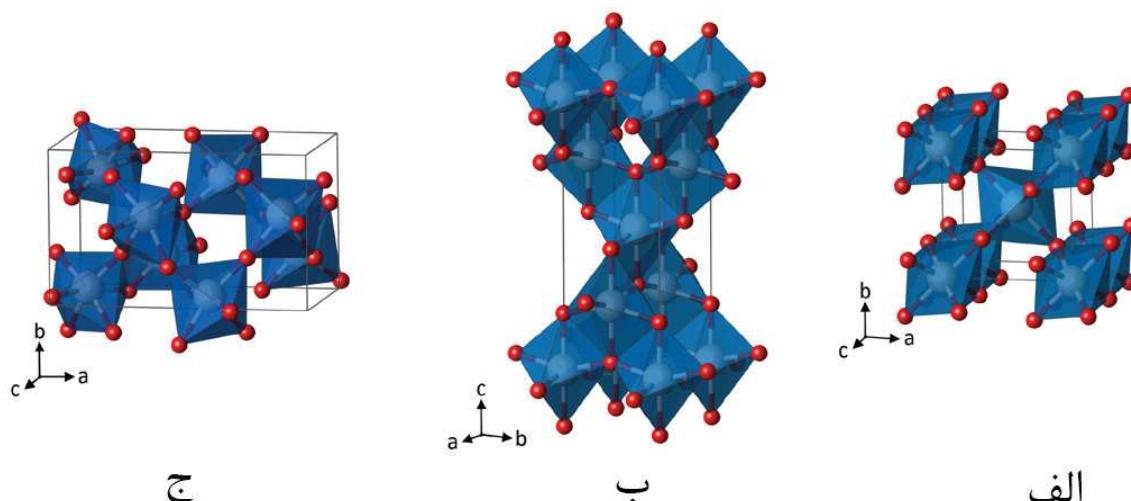
دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) دارای سه دگر شکل شناخته شده آناتاز^۲، روتیل^۳ و بروکیت^۴ است. ساختار هر سه این فازها را می‌توان به صورت زنجیره هشت وجهی در نظر گرفت که در آن هر یون Ti^{4+} توسط شش یون O^{2-} احاطه شده است (شکل ۱). تفاوت‌ها در ساختار شبکه همانند نحوه اتصال هشت وجهی‌ها و ابعاد سلول واحد در آنها موجب اختلاف در چگالی جرمی و ساختارهای نوار الکترونیکی TiO_2 می‌شود به طوری که چگالی فاز آناتاز و روتیل به ترتیب $4/250 g/cm^3$ ، $3/498 g/cm^3$ و گاف نواری آنها نیز به ترتیب برابر با $3/2 eV$ و $3/7 eV$ گزارش شده است [۱]. فاز بروکیت در شرایط سختی سنتز شده و به همین دلیل از اهمیت کمتری برخوردار است.

¹ Recombination

² Anatase

³ Rutile

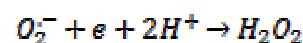
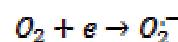
⁴ Brookite



شکل ۱. ساختار کریستالی (الف) روتیل (ب) بروکیت (گوی های قرمز و سفید به ترتیب نشان دهنده عناصر اکسیژن و تیتانیوم هستند) [۱].

هنگامی که یک فوتون با انرژی که بزرگتر یا مساوی با گاف نواری است، با یک نیمهرسانا برخورد می‌کند، نور جذب شده و در نتیجه تولید یک جفت الکترون-حفره رخ می‌کند.

پس برای تولید حامل‌های بار در یک نیمهرسانای خاص، طول موج تابش برخورده، باید کمتر از یک مقدار ویژه به نام طول موج قطع (λc) برای آن ماده باشد. توانایی مواد برای جذب نور به پارامتر دیگری به نام ضریب جذب (α) وابسته است. برای نیمه‌رساناهای با گاف نواری غیرمستقیم، مقدار α در یک انرژی فوتونی خاص، کمتر از نیمه‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم است [۲-۴]. به بیان دیگر وقتی یک ماده نیمه‌رسانا با نور دارای انرژی بیشتر از انرژی گاف نواری خودش، مورد تابش قرار گیرد جداسازی الکترون-حفره اتفاق می‌افتد و الکترون نوار ظرفیت با جذب فوتون و افزایش انرژی به نوار هدایت منتقل می‌شود و جای خالی آن در نوار ظرفیت به صورت حفره باقی می‌ماند [۵-۶]. در کاربردهای فتوکاتالیستی با جدا شدن الکترون از نوار هدایت و حفره در نوار ظرفیت واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء اتفاق می‌افتد. حفرات نوار ظرفیت طی واکنش (۱) منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل ($\cdot OH$) می‌شود که رادیکال مذبور طی واکنش‌های دیگری منجر به تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. در نوار هدایت نیز با توجه به واکنش (۲) اکسیژن مولکولی احیا شده و به رادیکال سوپراکسید تبدیل می‌شود که این رادیکال نیز با توجه به واکنش (۳) و (۴) در تولید رادیکال هیدروکسیل نقش دارد و بدین ترتیب واکنش‌های فتوکاتالیستی تکمیل می‌شوند [۷].



واکنش (۱)

واکنش (۲)

واکنش (۳)

واکنش (۴)

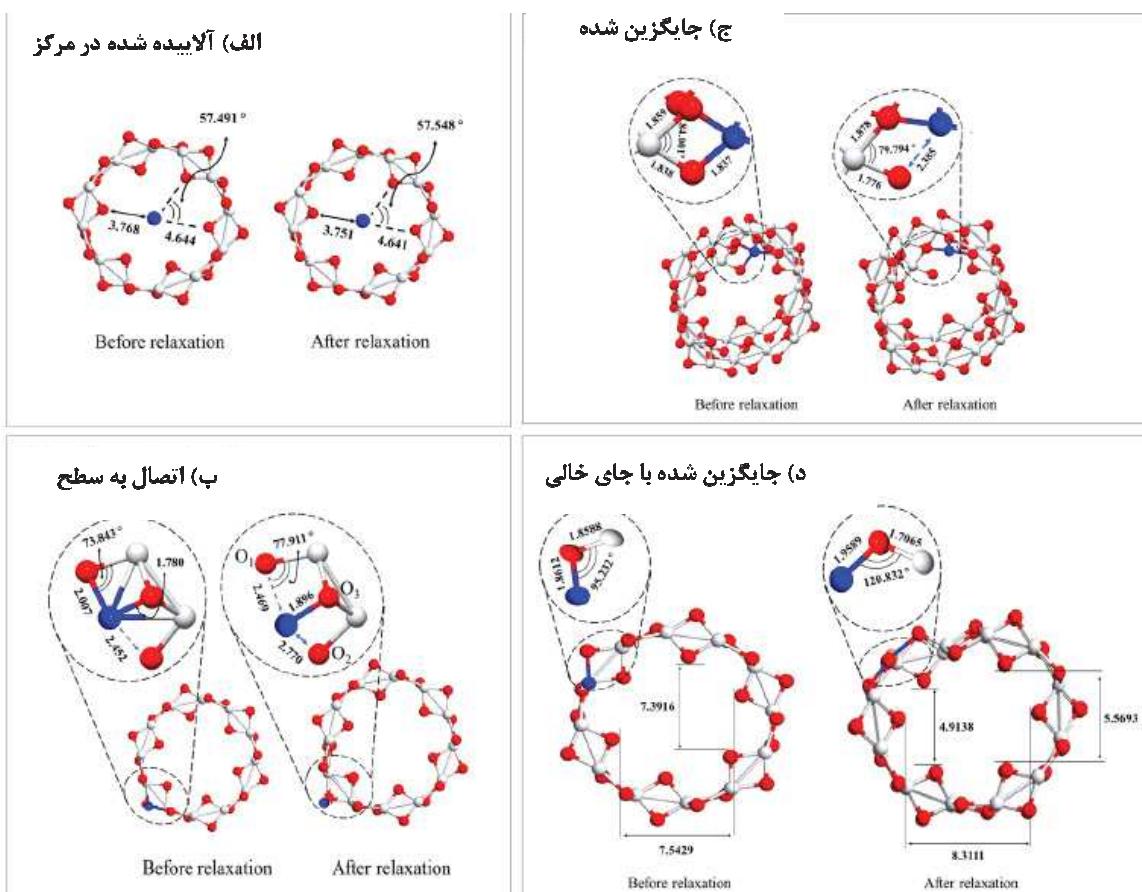
آناتاز بین سه حالت دیگر TiO_2 بیشترین سهم فعالیت فتوکاتالیستی را دارد. علت افزایش فعالیت فتوکاتالیستی انتقال الکترون بین فازهای کریستالی است که منجر به کاهش ترکیب مجدد الکترون-حفره در فاز دهنده الکترون شده و در نتیجه حفرات بیشتری از فاز دهنده الکترون می‌توانند به سطح کریستال نفوذ کرده و در مرحله تولید رادیکال شرکت کنند. خروج گروههای هیدروکسیل از صفحات (۱۰۱) و (۱۰۰) راحت‌تر از صفحه (۱۱۰) روتیل است. از آنجایی که اتصال گروههای هیدروکسیل در فاز آناتاز در مقایسه با فاز روتیل ضعیفتر هستند، افزایش تعداد حفرات نفوذ کننده به سطح آناتاز احتمالاً باعث افزایش تعداد گروههای هیدروکسیلی خواهد شد که به رادیکال هیدروکسیل تبدیل خواهد شد. سرعت تولید الکترون-حفره در روتیل به دلیل پایین تر بودن شکاف انرژی در مقایسه با آناتاز بیشتر است، اما فاز آناتاز در مقایسه با روتیل الکترون‌های بیشتری را به دام می‌اندازند، بنابراین ترکیب مجدد الکترون و حفره در فاز آناتاز نسبت به روتیل کمتر صورت می‌گیرد [۸].

۲- گاف نواری آناتاز

فاز آناتاز در TiO_2 یک ماده نیمه هادی است که به علت خواصی نظیر پایداری شیمیایی، زیست سازگاری و در دسترس بودن مورد توجه محققان قرار گرفته است. گاف نواری آناتاز در روش‌های تجربی $3/2\text{ eV}$ اندازه گیری شده است و این مهم در روش‌های تئوری نظیر نظریه تابعی چگالی¹ (DFT) با مقدار متفاوتی محاسبه شده است. گاف انرژی مورد نظر برای کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوولتائیکی² عریض بوده و فقط طیف فرابنفش نور خورشید توانایی تهییج الکترون‌های نوار ظرفیت به نوار هدایت را دارد و بخش مرئی طیف نور خورشید بلا استفاده باقی می‌ماند. به همین دلیل روش‌های مختلفی برای باریک سازی گاف نواری آناتاز انجام می‌شود که در ذیل به آنها اشاره شده و میزان کاهش گاف نواری و افزایش جذب نوری مقایسه شده است.

۲-۱-آلایش کاتیونی

یکی از روش‌های کاهش گاف نواری در آناتاز اضافه کردن یک کاتیون به ساختار آن است. مطابق این نوع از آلایش، ترازهای میانی در منطقه ممنوعه نیمه هادی به وجود می‌آیند که به افزایش جذب نوری کمک می‌کنند برهمین اساس مطالعات مختلفی در حوزه‌های نظری و آزمایشگاهی در باره آلاینده‌های کاتیونی صورت گرفته است. خواجهی و همکاران^[۹] برای مدل‌سازی آلایش مس (Cu)، چهار احتمال را در نظر گرفته‌اند؛ (الف) جذب یک اتم Cu در مرکز نanolوله (آلاید شده در مرکز)، (ب) آلایش Cu در سطح نanolوله (اتصال به سطح)، (ج) جایگزینی یک Cu در محل Ti بدون جای خالی (جایگزینی) و (د) جایگزینی یک Cu در محل Ti با جای خالی اکسیژن (جایگزین شده با جای خالی). شکل ۲ ساختار آناتاز و مکان‌های آلاید شده توسط اتم مس را نشان می‌دهد.



شکل ۲. ساختار آناتاز آلاید شده با مس گوی‌های سفید، قرمز و آبی به ترتیب نشان دهنده تیتانیوم، اکسیژن و مس هستند^[۹].

¹ Density Functional Theory

² Photovoltaic

آن‌ها با استفاده از روش DFT+U و با در نظر گرفتن پارامتر هابارد^۱ $E_U = 4/2 \text{ eV}$ و حالت اسپین قطبی^۲ گاف نواری ساختار مورد نظر را برابر $3/16 \text{ eV}$ محاسبه کردند. مطابق جدول ۱. برای همه موارد آلایندگی آلایش Cu باعث ایجاد سطوح ناخالصی در گاف نواری و کاهش گاف نواری شده است. مطابق نتایج حاصل از محاسبه در نوع (الف)، نوار هدایت تا تماس با سطح فرمی پایین می‌آید و رفتار نیمه هادی نوع n ایجاد می‌کند. به علاوه حالت (الف) به علت قرارگیری مناسب ترازهای میانی به عنوان بهینه‌ترین در عملکرد فتوکاتالیستی معرفی برای گسترش محدوده جذب تا منطقه مرئی دو روش عمده وجود دارد (الف) وارد کردن ترازهایی به محدوده گاف نواری TiO_2 توسط آلایندگی غیر فلزات [۱۰] (ب) آلایش TiO_2 از راه جایگزینی اتم‌های Ti با دیگر کاتیون‌ها مانند عنصرهای واسطه $3d$ ، که هر دو فرایند موجب کاهش گاف انرژی، جدایش بارها و باعث کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره و ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف و در نتیجه گسترش ناحیه برانگیختگی از فرابخش به مرئی شده‌اند [۱۱-۱۲]. علاوه بر دور روش قبلی نقص تهی جای اکسیژن، در اکسیدهای فلزی اهمیت بسیار دارد، زیرا حذف یک اتم خنثی در TiO_2 ، دو الکترون اضافی در شبکه باقی می‌گذارد و با ایجاد حالت‌های Ti^{3+} منجر به ایجاد ترازهای میانی می‌شود.

جدول ۱. مقادیر بالاترین نوار اشغال شده و پایین‌ترین نوار خالی TiO_2 آلاییده شده با مس [۹]

E _g (eV)		پایین‌ترین نوار اشغال شده (eV)		بالاترین نوار خالی (eV)		ساختار
اسپین پایین	اسپین بالا	اسپین پایین	اسپین بالا	اسپین پایین	اسپین بالا	
۳/۱۶		۰/۳۴		-۲/۸۲		نانولوله (۰,۰,۳) اولیه
۲/۶۰		۰/۴۴		-۲/۱۶		(الف) آلاییده شده در مرکز
۱/۶۹	۲/۴۷	۰/۵۵	۰/۵۵	-۱/۱۴	-۱/۹۲	(ب) آلاییده شده در سطح
۰/۸۲	۱/۳۱	-۱/۶۷	-۱/۳۳	-۲/۴۳	-۲/۶۴	(ج) جایگزین شده

اسفندفر و همکاران [۱۳] اثر آلایندگی ابتدا انرژی تشکیل نقص اکسیژن را با حذف یک اتم اکسیژن در ساختار ابریاخته آناتاز بررسی کرده و سپس با آلاتی دین آناتاز با استفاده از فرایند جایگزینی یک اتم Ti با عنصرهای فلزهای واسطه ردیف سوم تعییرات انرژی تشکیل را مقایسه کردند. نتایج نشان می‌داد حضور ناخالصی از فلزات واسطه، انرژی لازم برای تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را کاهش می‌دهد که در این میان Co, Sc و Ni بیشترین تأثیر را داشته‌اند. محاسبه‌های ساختار الکترونی برای آناتاز آلاییده شده با فلزات واسطه نشان می‌دهند، به غیر از Sc, Cu و Zn تمام ناخالصی‌ها باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری شده‌اند. جدول ۲ مقایسه‌ای بر تعییرات گاف نواری با اضافه شدن آلاینده با و بدون تهی جای اکسیژن را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود آلاینده آهن در حضور تهی جای اکسیژن گاف نواری را به کمترین مقدار خود ($1/94 \text{ eV}$) در مقایسه با سایر آلاینده‌های فلزی رسانده است.

جدول ۲. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با فلزات واسطه $3d$ با نقص تهی جای اکسیژن و بدون نقص تهی جای اکسیژن بازترسیم شده از [۱۳]

گاف نواری همراه با نقص تهی جای اکسیژن (eV)	گاف نواری بدون نقص تهی جای اکسیژن (eV)	ساختار
۲/۸۴	۲/۱۳	آناتاز خالص
۲/۹۹	۲/۴۹	آلاییده شده با Sc
۲/۶۸	۲/۲۶	آلاییده شده با V
۲/۲۱	۲/۲۱	آلاییده شده با Cr
۲/۱۷	۲/۷۰	آلاییده شده با Mn
۲/۱۶	۱/۹۴	آلاییده شده با Fe
۲/۲۶	۲/۲۶	آلاییده شده با Ni
۲/۰۶	۲/۴۹	آلاییده شده با Co
۱/۹۵	۲/۲۱	آلاییده شده با Cu
۲/۵۱	۲/۲۳	آلاییده شده با Zn

¹ Hubbard

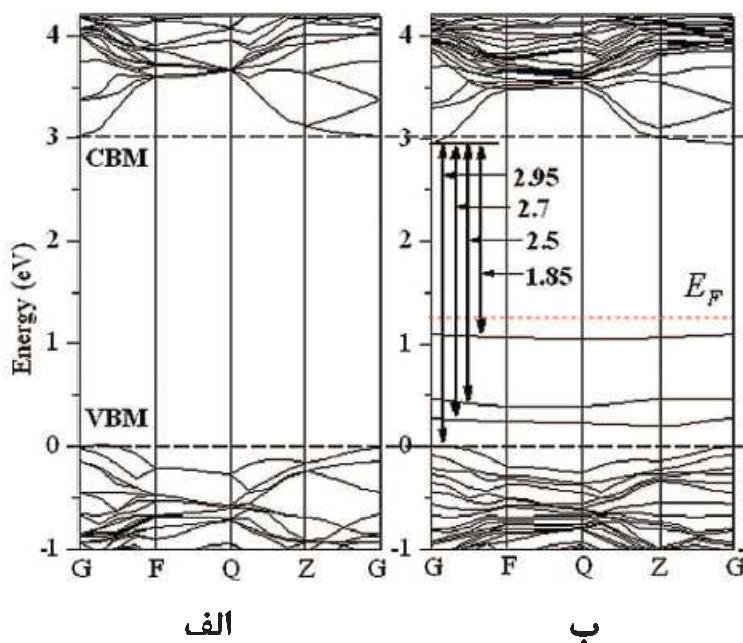
² Spin Polarized



خوان^۱ و همکاران [۱۴] نیز ساختار توده ای آناتاز را از تقریب GGA بررسی کرده و مشاهده کردند که با افزودن اتم نقره آلاینده جابجایی در پایین‌ترین نقطه نوار رسانش (CBM) و بالاترین نقطه نوار ظرفیت (VBM) اتفاق می‌افتد و گاف نواری کاهش می‌یابد. به علاوه آنها گزارش کردند ترازهای میانی نیز در گاف ممنوعه پدید می‌آید به طوریکه بخشی از اوربیتال 4d نقره در نوار ظرفیت بوده و بخش دیگر آن بالای نوار ظرفیت است و این سبب انتقال لبه جذب به سمت طول موج‌های مرئی می‌شود.

۲-۲-آلایش آنیونی

آلایدن یون غیرفلزی، فعالیت TiO_2 را در منطقه نور مرئی بهبود می‌بخشد. عناصر غیرفلزی مختلفی نظری؛ کربن، نیتروژن، گوگرد... با موفقیت برای آلایدن TiO_2 استفاده شده است. مطالعات اخیر نشان دهنده این است که آلایش کربن می‌تواند جذب نور در منطقه‌ی نور مرئی را افزایش دهد [۱۵-۱۶]. یانگ^۲ و همکاران [۱۶] مطالعاتشان را بر روی ابرسلول آناتاز ۴۸ اتمی آلاید شده با C-که یون O-با اتم C- جایگزین شده است را انجام دادند. در آناتاز آلاید شده گاف نواری کوچکتر (0.08 eV) از آناتاز خالص است که بیشتر به دلیل تغییر در ابعاد سلول است. علاوه بر این در ساختار نواری آناتاز سه تراز میانی توسط اوربیتال‌های 2P ایجاد می‌شود. در نتیجه فاصله حالت‌های میانی تا نوار رسانش 2.7 eV ، 2.5 eV و 1.85 eV (مطابق شکل ۳) است که کوچکتر از انرژی جذب نوری در مقایسه با آناتاز بدون آلایندگی است.



شکل ۳. ساختار نواری توده آناتاز برای (الف) آناتاز خالص و (ب) آلاید با کربن [۱۶].

محققان نشان داده‌اند [۱۷] که اختلاط میان حالت 3p و 2p O در بالای نوار ظرفیت باعث فعال شدن ماده تحت تابش نور مرئی می‌گردد. تیان^۳ و همکاران [۱۸] آلایش آنیون گوگرد را مورد بررسی قرار دادند. آنها غلظت آلاینده را مطابق جدول ۳ در سه سطح تغییر دادند و تغییرات گاف نواری را مطالعه کردند.

نتایج نشان دهنده افزایش عرض نوار ظرفیت با افزایش غلظت آلایندگی است [۱۹]. تجزیه و تحلیل نتایج آلایش S با غلظت متفاوت نشان دهنده کاهش گاف نواری با افزایش غلظت آلاینده است.

¹ Khan

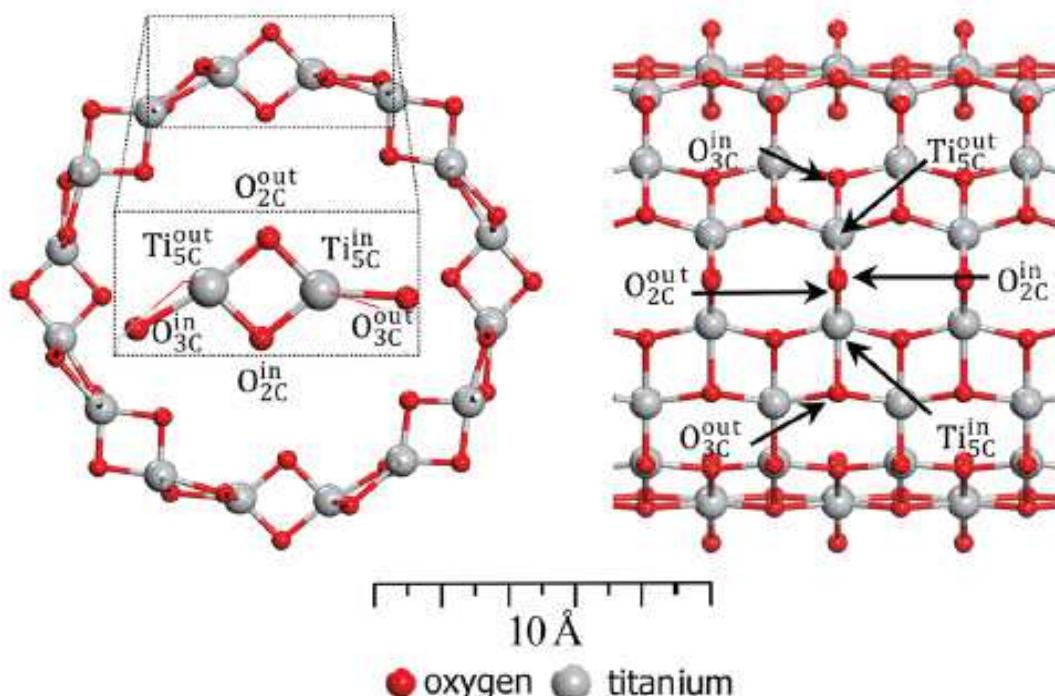
² Yang

³ Tian

جدول ۳. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با گوگرد بارترسیم شده از [۱۸]

E_g (eV)	غلظت آلایندگی	ساختار
۳/۲۰۳	۰/۰۰۰۰	الاکال خالص TiO_2
۲/۷۵۳	۰/۰۱۳۹۰	۷۷ اتمی آلاییده شده با S (ب)
۲/۶۶۹	۰/۰۲۰۸	۴۸ اتمی آلاییده شده با S (ج)
۲/۵۴۵	۰/۰۴۱۷	۲۴ اتمی آلاییده شده با S (د)

انریکوز^۱ و همکاران^[۲۰] به عنوان اتم جانشین در نانولوله های (۰,۴) آناتاز استفاده کرده اند و مکان اتم آلاینده را با توجه به تعداد پیوندهای اتم اکسیژن میزبان و همچنین درونی یا بیرونی بودن اکسیژن مورد مطالعه قرار داده اند. شکل ۴ مovid این مطلب است. غلظت بهینه نیتروژن در محل دو پیوندی جهت بهبود خاصیت فتوکاتالیستی ۱/۴٪ و در محل سه پیوندی ۲/۰۸٪ و حداقل کاهش گاف نواری ۰/۶ eV گزارش شده است زیرا زمانی که درصد آلاینده بیشتر از این مقدار است ترازهای میانی نزدیک به سطح فرمی^۲ تشکیل شده و باعث افزایش بازترکیب الکترون - حفره می شود.



شکل ۴. ساختار نانولوله های (۰,۴) و مکان اتم آلاینده با توجه به اتم اکسیژن میزبان [۲۰].

۳-۲- آلایش مشترک آنیون و کاتیون

اخیرا آلایش دوگانه TiO_2 با هدف بهبود گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل های بار مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این گونه از نوع آلایش عنصر فلزی (کاتیون) با Ti و عنصر نافلز (آنیون) با O آلاییده شده اند. کانگ^۳ و همکاران^[۲۱] کشف کردن آلایش مشترک N و Fe باعث افزایش فعالیت نوار طرفیت و نوار هدایت شده است. آنها فرض کردند آلایش یون N و Fe^{3+} باعث ایجاد ترازهای جدید در نزدیکی نوار طرفیت و نوار هدایت شده است. آلایش مشترک می تواند باعث جداسازی حامل های بار (الکترون ها و حفرات) شده و منجر به ایجاد شتاب در انتقال حامل جریان نوری شود. Fe^{3+} می تواند

¹ Enriquez

² Fermi level

³ Kang



حفرات تولید شده را به دام بیندازد زیرا سطح انرژی TiO_2 با لایش $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ است و حفرات ایجاد شده توسط نور به سطح منتقل شده و یون هیدروکسیل را جذب می کنند تا رادیکال هیدروکسید تولید کرده و به طور همزمان Fe^{3+} الکترون های تولید شده با نور را نیز به دام اندازد، زیرا سطح انرژی $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ TiO_2 است [۲۲]. سو^۱ و همکاران [۲۳] آلایش مشترک N و Fe بر روی TiO_2 را مورد بررسی قرار دادند. آلایش نیتروژن و آهن باعث افزایش جذب نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیستی در مقایسه با TiO_2 خالص و صرفا آلاییده شده با N شده است. آلایش Fe^{3+} می تواند از ترکیب مجدد حامل های بار جلوگیری کرده و فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود داده و با کاهش گاف نواری فعالیت فتوکاتالیستی را در منطقه نور مرئی افزایش دهد. جدول ۴ مقادیر گاف نواری TiO_2 آلاییده شده با Fe، آلاییده شده با N و آلایش مشترک Fe و N را نشان می دهد به طوری که نوار هدایت TiO_2 خالص عمدتا از اوربیتال های Ti 3d و نوار ظرفیت از اوربیتال های O 2p و آلاییده شده با Fe، آلاییده شده با N و آلایش مشترک Fe و N را تشکیل شده اند. برای TiO_2 آلاییده شده با آهن سهم غالب در نوار ظرفیت 2p O است که با اوربیتال های Fe 2p و Ti 3d ترکیب شده اند و سهم غالب در نوار هدایت اوربیتال های Ti 3d، O 2p و Fe 2p است. برهمکنش قوی بین الکترون های نزدیک به سطح نوار فرمی در اوربیتال های Fe 2p و اوربیتال های Ti 3d وجود دارد و از طرف دیگر الکترون های موجود در اوربیتال های Fe 2p تقریباً برابر با O 2p هستند. بخشی از عملکرد الکترون ها در اوربیتال های O 2p توسط الکترون هایی که در اوربیتال های Fe 2p قرار دارند، جایگزین شده و منجر به کاهش گاف نواری و ایجاد حالات جدید شده است. مولفه مشابه اوربیتال های الکترونی را می توان در TiO_2 آلاییده شده با N و آلایش مشترک Fe و N یافت، در حالی که پیوند قوی تر در TiO_2 آلایش مشترک Fe و N است. آلایش N و یون Fe^{3+} باعث کاهش گاف نواری شده و فعالیت فتوکاتالیستی را تحت نور مرئی بهبود می بخشد.

جدول ۴. مقادیر گاف نواری TiO_2 آلاییده شده با Fe، N و آلایش مشترک [23]

E _g (eV)	ساختمان
۲/۲۲	TiO_2 خالص
۲/۳۶	آلاییده شده با Fe
۱/۸۸	آلاییده شده با N
۱/۷۳	آلایش مشترک Fe و N

یائو^۲ و همکاران [۲۴] آلایش مشترک N و Zr را مورد بررسی قرار دادند. در بین آلاینده های غیرفلزی، N عنصر امیدوار کننده تری نسبت به بقیه عناصر است. اما فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 آلاییده شده به دلیل حالات 2p N موجود در بالای نوار ظرفیت محدود بوده و تاثیر چندانی در کاهش گاف نواری ندارد. برای رفع این عیب از عنصر دیگری مثل (Zr) برای آلایش مشترک استفاده شده است. آلایش هردو N و Zr در نانولوله TiO_2 دارای اثر همازیاری در بهبود کارایی فتوکاتالیستی است. چگالی حالات TiO_2 خالص نشان دهنده حالات 2p O در نوار ظرفیت و حالات Ti 3d در نوار هدایت است. از آنجا که N دارای انرژی اوربیتال اتمی p متفاوتی نسبت به O بوده و Zr دارای اوربیتال اتمی d متفاوتی در برابر Ti است و به دلیل تعامل بین حالات ناخالصی N 2p و N و میتواند در حدود ۰/۰۶ eV و نوار ظرفیت در حدود ۰/۰۵ eV افزایش یافته است. بنابراین گاف نواری (Error! TiO_2 ، نوار هدایت در حدود ۰/۰۲ eV) در حدود ۰/۰۲ eV کاهش یافته و فعالیت فتوکاتالیستی بهبود می باید. حالات گاف N 2p به عنوان لایه انتقالی عمل کرده و الکترون های موجود در نوار ظرفیت می توانند به این حالات برانگیخته شده و متعاقباً توسط جذب نور مرئی به نوار هدایت منتقل شوند. با این حال از آنجا که الکترون گاتیوی N³⁻ نسبت به O²⁻ کمتر است، حالات 2p N خالی شده که در گاف نواری قرار دارند تله هایی برای الکترون های برانگیخته شده عمل کرده و در نتیجه سرعت بازترکیب جاهای خالی الکترون را افزایش می دهند. ماکریم نوار ظرفیت در آناتاز آلاییده شده با N و Zr، عمدتا از حالات 2p N و حالات 2p O و مینیمم نوار رسانش آن از Ti 3d و Zr 4d تشکیل شده است. وجود حالات Zr 4d سطح Zr 2p را افزایش می دهد و سطح N 2p به اندازه ۰/۰۴۲ eV افزایش می یابد. درنتیجه آلایش مشترک N و Zr در نانولوله TiO_2 باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 در منطقه فرابنفش و

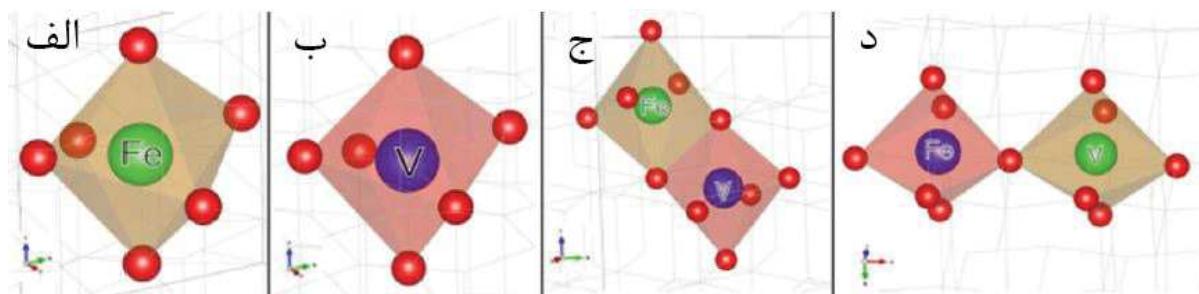
¹ Su
² Yao

مرئی شده است.

جدول ۵. مقادیر بالاترین نوار اشغال شده و پایینترین نوار خالی TiO_2 آلاییده شده با نیتروژن و آلایش مشترک N و Zr [25].

E_g (eV)	(eV)	پایینترین نوار اشغال شده	بالاترین نوار خالی (eV)	ساختار نواری
۳/۱۴	۳/۰۴	-۰/۱۰		TiO_2 خالص
۲/۹۴	۳/۱۰	۰/۱۵		آلاییده شده با N
۲/۸۶	۳/۱۸	۰/۳۲		آلایش مشترک N و Zr

لیئو^۱ و همکاران [۲۵] آلایش مشترک Fe و V را در ساختار آناتاز (شکل ۵) مورد بررسی قرار داده‌اند به طوریکه ابرسلول آناتاز دارای ۱۰۸ اتم است. آلایش مشترک Fe و V با اکتاهدرال VO_6 و اکتاهدرال FeO_6 یک لبه یا یک اکسیژن موجود در گوشه را به اشتراک می‌گذارند. مقادیر گاف نواری پس از آلاییدگی در Error! Reference source not found. خلاصه شده است. آلایش مشترک در مقایسه با آلایش Fe و V یک نوار جذب اضافی تولید می‌کند و انتقال الکترون از تراز میانی اشغال شده به نوار رسانش و از نوار ظرفیت به تراز میانی خالی می‌تواند منجر به فعالیت فتوکاتالیستی شود. اگر الکترون‌ها از نوار ظرفیت به گاف‌های میانی برانگیخته شوند، نمی‌توانند به O انتقال یافته و واکنش‌های فتوکاتالیستی را القا کنند و فقط به فرایند بازترکیب می‌رسند.



شکل ۵. آناتاز آلاییده شده: (الف) تک اتم آهن (ب) تک اتم وانادیوم (ج) آلایش مشترک آهن و وانادیوم با اشتراک از لبه ساختار (د) آلایش آهن و وانادیوم با اشتراک از طریق یک اتم اکسیژن [25].

جدول ۶. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با وانادیم و آهن [25]

E_g (eV)	ساختار
۳/۰۴	TiO_2 خالص
۲/۷۲	آلایش
۲/۸	آلایش مشترک Fe و V و بصورت اشتراک گوشه
۳/۱۶	آلایش V
۳/۱۳	آلایش مشترک Fe و V و بصورت اشتراک لبه

۳- نتیجه گیری

هدف از این مقاله مروری بر انواع مختلف عناصر آلاینده در ساختار TiO_2 به منظور کاهش گاف نواری است. در برخی موارد گاف نواری پهن آناتاز (۳/۲۶V) عامل افت خواص نوری و الکترونی همانند خاصیت فتوکاتالیستی است، به همین دلیل توجه زیادی بر آلایش این فاز با هدف بهبود گاف شده است. در ذیل به برخی از مهم‌ترین یافته‌ها درباره آلاینده‌های آئیونی، کاتیونی و آلایندگی مشترک اشاره شده است:

¹ Liu



- (۱) آلاییدگی کاتیونی فاز آناتاز شامل حضور و عدم حضور جای خالی اکسیژن بوده و مورد دوم بر کاهش گاف نواری تأثیر بیشتری دارد به طوریکه آلاییدگی با اتم آهن و حضور تهی جای اکسیژن گاف نواری را به میزان 7.9 eV کاهش داده است.
- (۲) آلاییدگی کاتیونی توسط اتم مس منجر به ایجاد رفتار نیمه هادی نوع n و بهترین عملکرد فتوکاتالیستی در نانولوله‌های آناتاز شده است.
- (۳) غلظت عنصر آلایینده به عنوان فاکتور موثر معرفی شده به طوریکه با افزایش غلظت آلایینده آنیونی نیتروژن از $1/4\%$ ترازهای میانی در گاف ممنوعه نزدیک سطح فرمی ایجاد شده‌اند که می‌توانند سرعت بازترکیب حامل‌های بار (الکترون-حفره) را افزایش داده و منجر به افت خاصیت فتوکاتالیستی شوند.
- (۴) با حضور آلایینده گوگرد در ساختار آناتاز به علت اختلاط حالت‌های p_3^3 گوگرد و p_2^2 در اکسیژن لبه بالای نوار ظرفیت می‌تواند افزایش بیشتر و بالاخره کاهش گاف قابل ملاحظه‌تری داشته باشد.
- (۵) آلاییدگی مشترک آنیونی و کاتیونی با هدف کاهش بیشتر گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل‌های بار توسط یک اتم آلایینده آنیونی و یک اتم آلایینده کاتیونی صورت گرفت. آلایش نیتروژن و زیرکونیوم به طور هم زمان در ساختار آناتاز باعث کاهش گاف نواری به 2.86 eV شد که در مقایسه با آلایش نیتروژن خالص (2.94 eV) مقدار کمتری است.
- (۶) آلایش اشتراکی آهن و نیتروژن باعث ایجاد ترازهای جدید در نزدیکی نوار ظرفیت و نوار هدایت شده است به طوریکه انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به ترازهای میانی و از ترازهای میانی به نوار رسانش با سهولت بیشتری انجام گرفته و سبب بهبود خواص فتوکاتالیستی در ناحیه نور مرئی و فرابنفش می‌شود.

مراجع

- [1] Hezam, Mahmoud, et al. "Synthesis of pure brookite nanorods in a nonaqueous growth environment." *Crystals* 9.11 (2019): 562.
- [2] Fonash, Stephen J. "Material properties and device physics basic to photovoltaics." *Solar Cell Device Physics* (second ed., pp. 9–65). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374774-7.00002-9> (2010).
- [3]. Würfel, P. "Physics of Solar Cells-From principles to new concepts, 2005."
- [4] DasGupta, Nandita, and Amitava DasGupta. *Semiconductor devices: modelling and technology*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2004.
- [۵] . مددی، قربانپور. "خاصیت ضد میکروبی و فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت بتونیت/دی‌اکسید تیتانیوم دوب شده با نقره." *فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست* ۲۰(۲۰): ۲۲۸-۲۸۱.
- [6]. López-Muñoz, María-José, et al. "Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts." *Catalysis Today* 101.3-4 (2005): 307-314.
- [7]. K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012
- [8] Nalwa, Hari Singh, ed. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ten-Volume Set. Vol. 1. Academic Press, 2000.
- [9] Gharaei, S. Khajoei, M. Abbasnejad, and Ryo Maezono. "Bandgap reduction of photocatalytic TiO₂ nanotube by Cu doping." *Scientific reports* 8.1 (2018): 1-10.
- [10] Moghaddam, H. Milani, and S. H. Nasirian. "Decreasing of the activation energy of TiO₂ nanoparticles by applying ultrasound waves using the sol-gel method." *Iranian Journal of Physics Research* 11.4 (2011).
- [11]. Liu, Shishuai, et al. "Hierarchical nitrogen and cobalt co-doped TiO₂ prepared by an interface-controlled self-aggregation process." *Journal of alloys and compounds* 575 (2013): 128-136.
- [12]. Cao, Xue Ping, et al. "Synthesis of visible-light responsive C, N and Ce co-doped TiO₂ mesoporous membranes via weak alkaline sol-gel process." *Journal of Materials Chemistry* 22.30 (2012): 15309-15315.
- [۱۳] [۱۳] اسفندفرد و همکاران. "مطالعه اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه d^3 و نقص تهی جای اکسیژن روی TiO₂ آناتاز و روتیل." *مجله پژوهش فیزیک ایران* ۱۹(۲۰): ۱۹-۳۰.
- [14] Khan, Shahed UM, Mofareh Al-Shahry, and William B. Ingler. "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂." *science* 297.5590 (2002): 2243-2245.
- [15] Xu, Chengkun, et al. "Enhanced carbon doping of n-TiO₂ thin films for photoelectron chemical water splitting." *Electrochemistry communications* 8.10 (2006): 1650-1654.
- [16]. Yang, Kesong, et al. "Density functional characterization of the visible-light absorption in substitutional C-anion-and C-cation-doped TiO₂." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.6 (2009): 2624-2629.
- [17] Umebayashi, T., et al. "Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping." *Applied Physics Letters* 81.3 (2002): 454-456.
- [18] Tian, FengHui, and ChengBu Liu. "DFT description on electronic structure and optical absorption properties



- of anionic S-doped anatase TiO₂." *The Journal of Physical Chemistry B* 110.36 (2006): 17866-17871.
- [19] Yamamoto, Tomoyuki, et al. "Electronic states of sulfur doped TiO₂ by first principles calculations." *Materials transactions* 45.7 (2004): 1987-1990.
- [20] Enriquez, John Isaac G., et al. "DFT Investigation on the Electronic and Water Adsorption Properties of Pristine and N-Doped TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic Water Splitting Applications." *Journal of Electronic Materials* 46.6 (2017): 3592-3602.
- [21] Liu, Chao, et al. "Characterization and activity of visible-light-driven TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cerium." *Journal of Solid State Chemistry* 181.4 (2008): 913-919.
- [22] Choi, Wonyong, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann. "Effects of metal-ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum-sized TiO₂ particles." *Angewandte Chemie International Edition in English* 33.10 (1994): 1091-1092.
- [23] Su, Yaling, et al. "Preparation, photocatalytic performance and electronic structures of visible-light-driven Fe-N-codoped TiO₂ nanoparticles." *Materials Chemistry and Physics* 126.3 (2011): 761-768.
- [24] Yao, Xiaojie, et al. "Band structure and photocatalytic properties of N/Zr co-doped anatase TiO₂ from first-principles study." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 351 (2011): 11-16.
- [25] Liu, Baoshun, and Xujian Zhao. "The synergistic effect of V and Fe-co-doping in TiO₂ studied from the DFT+ U first-principle calculation." *Applied Surface Science* 399 (2017): 654-662.



A Review of Anionic, Cationic and Co-Dopants in Titanium Dioxide (Anatase) and Its Effect on Band Gap

Mohammad Hossein Sepahdar, Shahin Khameneh Asl*, Safoura Karimzadeh

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanics, University of Tabriz, Tabriz

* khameneh@tabrizu.ac.ir

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor material that has excellent optical, electronic and photocatalytic properties in various applications. But the wide band gap of anatase (3.2 eV) has reduced its optical and electronic properties under visible light. For this reason, this gap needs to be narrowed, and one of these methods is contamination by various elements. The aim of this study was to investigate the effect of various cationic, anionic and common contaminants on the band gap and optical properties of anatase. Alternative type contamination at the site of oxygen atoms (anionic contamination) has shown that the addition of carbon to the structure in addition to reducing the band gap leads to the formation of intermediate levels below the Fermi surface and the presence of these levels in improving light absorption in the visible area he does. In contrast, the addition of sulfur atoms instead of oxygen leads to the mixing of O 2p and S 3p states, and with the addition of contaminant concentrations, the band gap gradually decreases. The important point about the concentration of nitrogen pollutants, which is one of the most important anionic pollutants, is that at concentrations higher than 1.4%, it leads to the creation of intermediate levels in the forbidden gap in areas close to the Fermi surface and increases the recombination of charge carriers. Be. In cationic contaminants, the contaminant is replaced at the site of the titanium atom. Contamination of intermediate elements has created semi-solid impurity levels in the restricted area and at the same time has reduced the band gap. In addition, iron pollutants in the presence of oxygen depletion have reduced the gap to 1.94 eV, which is the most effective compared to other pollutants. Common contamination in anatase is considered to improve the band gap and reduce the recombination of charge carriers, and this leads to the addition of impurity levels above the capacity strip and below the conduction band, and in some applications such as photocatalytic processes can provide optimal performance.

Keywords: Anatase, density function theory, doping, band gap, conduction band, capacity band.