



مروری بر آلاینده های آنیونی، کاتیونی و آلاینده های اشتراکی در دی اکسید تیتانیوم (آناناز) و تأثیر آن بر گاف نواری

محمدحسین سپهدار، شاهین خامنه اصل^{*}، صفورا کریم زاده

گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز



نویسنده مسئول:

دکتر شاهین خامنه اصل

دانشگاه تبریز

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۴۴ تا ۵۴

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۶/۱۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۷/۲۸

khameneh@tabrizu.ac.ir

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1

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 آناناز ($eV2/3$) 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 آلایندگی توسط عناصر مختلف است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر انواع آلاینده های کاتیونی، آنیونی و آلایش مشترک بر گاف نواری و خواص نوری آناناز است. آلایندگی از نوع جانشین در محل اتم های اکسیژن (آلایندگی آنیونی) نشان داده که اضافه کردن عنصر کربن به ساختار علاوه بر کاهش گاف نواری منجر به ایجاد ترازهای میانی زیر سطح فرمی می شود و حضور این ترازها در بهبود جذب نور در ناحیه مرئی موثر عمل می کند. در مقابل افزودن اتم گوگرد به جای اکسیژن منجر به اختلاط حالت های $2p$ و $3p$ شده و با افزودن غلظت آلاینده گاف نواری به تدریج سیر نزولی دارد. نکته حائز اهمیت درباره غلظت آلاینده نیتروژن که از مهم ترین آلاینده های آنیونی است این بوده که در غلظت های بیشتر از $1/4\%$ منجر به ایجاد ترازهای میانی در گاف ممنوعه در نواحی نزدیک به سطح فرمی شده و افزایش بازترکیب^۱ حامل های بار را سبب می شود. در آلایش های کاتیونی جایگزینی آلاینده در محل اتم تیتانیوم انجام می شود. آلایش عناصر واسطه باعث ایجاد ترازهای ناخالصی نیمه پر در منطقه ممنوعه شده و هم زمان گاف نواری را نیز کاهش داده است. علاوه بر این آلاینده آهن در حضور تهی جای اکسیژن منجر به کاهش گاف به مقدار $1/49\text{ eV}$ شده است که در مقایسه با سایر آلاینده ها بیشترین تأثیر را دارد. آلایندگی مشترک در آناناز با هدف بهبود گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل های بار مورد توجه بوده و این مهم منجر به افزوده شدن ترازهای ناخالصی در بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانش می شود و در برخی کاربردها نظیر فرآیندهای فتوکاتالیستی می تواند عملکرد بهینه ای ارائه کند.

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

۱- مقدمه

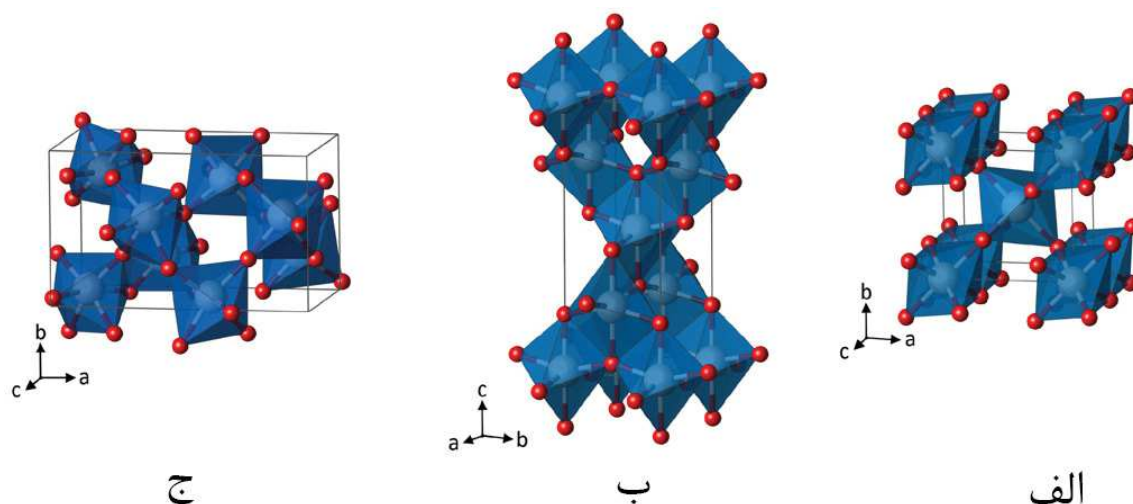
دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) دارای سه دگر شکل شناخته شده آناناز^۲، روتیل^۳ و بروکیت^۴ است. ساختار هر سه این فازها را می توان به صورت زنجیره هشت وجهی در نظر گرفت که در آن هر یون Ti^{4+} توسط شش یون O^{2-} احاطه شده است (شکل ۱). تفاوت ها در ساختار شبکه همانند نحوه اتصال هشت وجهی ها و ابعاد سلول واحد در آنها موجب اختلاف در چگالی جرمی و ساختارهای نوار الکترونیکی TiO_2 می شود به طوری که چگالی فاز آناناز و روتیل به ترتیب $3/498\text{ g/cm}^3$ ، $4/250\text{ g/cm}^3$ و گاف نواری آنها نیز به ترتیب برابر با $3/2\text{ eV}$ و 3 eV گزارش شده است [۸]. 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) آناتاز و (ج) 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.

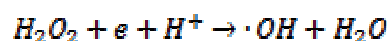
پس برای تولید حامل‌های بار در یک نیمه‌رسانای خاص، طول موج تابش برخوردی، باید کمتر از یک مقدار ویژه به نام طول موج قطع (λ_c) برای آن ماده باشد. توانایی مواد برای جذب نور به پارامتر دیگری به نام ضریب جذب (α) وابسته است. برای نیمه‌رساناهای با گاف نواری غیرمستقیم، مقدار α در یک انرژی فوتونی خاص، کمتر از 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 مذکور 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-های (۳) و (۴) در تولید رادیکال هیدروکسیل نقش دارند و بدین ترتیب واکنش‌های فتوکاتالیستی تکمیل می‌شوند [۷].

واکنش (۱)

واکنش (۲)

واکنش (۳)

واکنش (۴)



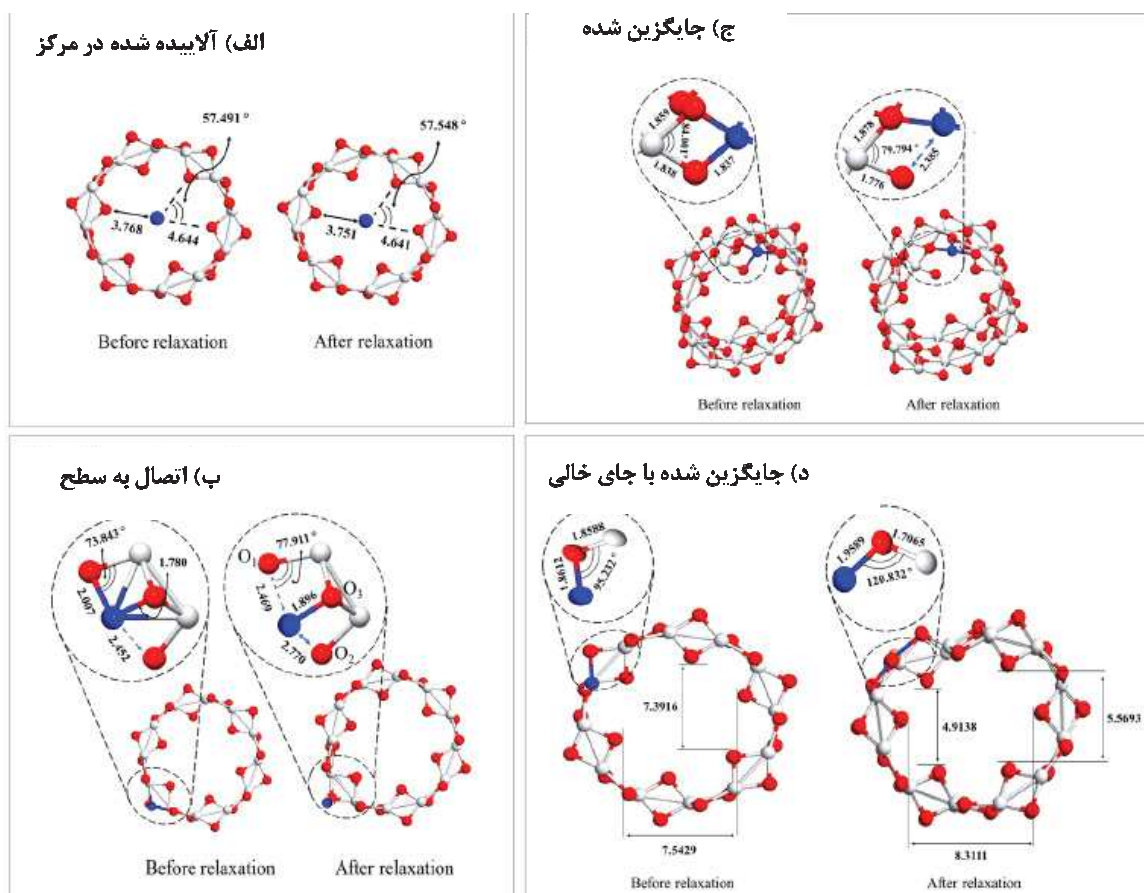
آناتاز بین سه حالت دیگر TiO_2 بیش‌ترین سهم فعالیت فتوکاتالیستی را دارد. علت افزایش فعالیت فتوکاتالیستی انتقال الکترون بین فازهای کریستالی است که منجر به کاهش ترکیب مجدد الکترون-حفره در فاز دهنده الکترون شده و در نتیجه حفرات بیشتری از فاز دهنده الکترون می‌توانند به سطح کریستال نفوذ کرده و در مرحله تولید 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 خواهند شد. سرعت تولید الکترون-حفره در روتیل به دلیل پایین‌تر 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 آاناتاز

فاز آاناتاز 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 آاناتاز در روشهای تجربی $3/2 \text{ eV}$ اندازه گیری شده است و این مهم در روش های تئوری نظیر نظریه تابعی چگالی^۱ (DFT) با مقادیر متفاوتی محاسبه شده است. گاف انرژی مورد نظر برای کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوولتائیکی^۲ عریض بوده و فقط طیف فرابنفش نور خورشید توانایی تهییج الکترون های نوار ظرفیت به نوار هدایت را دارد و بخش مرئی طیف نور خورشید بلا استفاده باقی می ماند. به همین دلیل روش های مختلفی برای باریک سازی گاف نواری آاناتاز انجام می شود که در ذیل به آنها اشاره شده و میزان کاهش گاف نواری و افزایش جذب نوری مقایسه شده است.

۲-۱- آلاینش کاتیونی

یکی از روش های کاهش گاف نواری در آاناتاز اضافه کردن یک کاتیون به ساختار آن است. مطابق این نوع از آلاینش، ترازهای میانی در منطقه ممنوعه نیمه هادی به وجود می آیند که به افزایش جذب نوری کمک می کنند بر همین اساس مطالعات مختلفی در حوزه های نظری و آزمایشگاهی در باره آلاینده های کاتیونی صورت گرفته است. خواجویی و همکاران [۹] برای مدل سازی آلاینش مس (Cu)، چهار احتمال را در نظر گرفتند؛ الف) جذب یک اتم Cu در مرکز نانولوله (آلاینده شده در مرکز)، ب) آلاینش Cu در سطح نانولوله (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 آاناتاز و مکان های آلاینده شده توسط اتم مس را نشان می دهد.



شکل ۲. ساختار آاناتاز آلاینده شده با مس گوی های 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 پارمتر هابارد^۱ $U = 4/2 \text{ eV}$ 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 اتم های Ti با دیگر کاتیون‌ها مانند عنصرهای واسطه^۳ d، 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 فرابنفش 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]

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

اسفندفر و همکاران [۱۳] اثر آلایندگی ابتدا انرژی تشکیل نقص اکسیژن را با حذف یک اتم اکسیژن در ساختار ابریاخته آنتاز بررسی کرده و سپس با آلاییدن آنتاز با استفاده از فرایند جایگزینی یک اتم Ti با عنصرهای فلزهای واسطه ردیف سوم تغییرات 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، Ni و Sc بیشترین تأثیر را داشته‌اند. محاسبه‌های ساختار الکترونی برای آنتاز آلاییده شده با فلزات واسطه نشان می‌دهند، به غیر از Cu و Zn تمام ناخالصی‌ها باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری شده‌اند. جدول ۲ مقایسه‌ای بر تغییرات 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 آنتاز آلاییده شده با فلزات واسطه ۳d با نقص تهی جای اکسیژن و بدون نقص تهی جای اکسیژن بازترسیم شده از [۱۳]

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

^۱ Hubbard

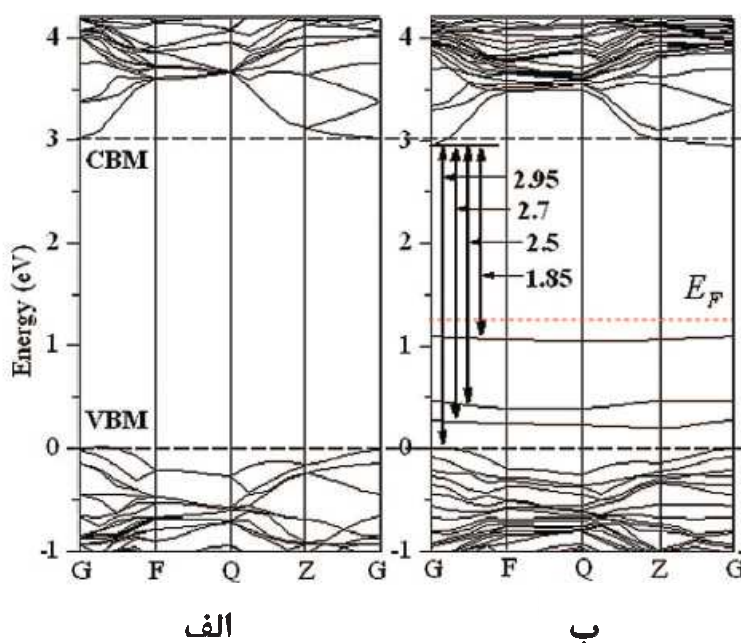
^۲ Spin Polarized

خوان^۱ و همکاران [۱۴] نیز ساختار توده ای آاناتاز را از تقریب GGA بررسی کرده و مشاهده کردند که با افزودن اتم نقره آلاینده جابجایی در پایین ترین نقطه نوار رسانش (CBM) و بالاترین نقطه نوار ظرفیت (VBM) اتفاق می افتد و گاف نواری کاهش می یابد. به علاوه آنها گزارش کردند ترازهای میانی نیز در گاف ممنوعه پدید می آید 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 موج های مرئی می شود.

۲-۲- آرایش آنیونی

آلاییدن یون غیرفلزی، فعالیت TiO_2 را در منطقه نور مرئی بهبود می بخشد. عناصر غیرفلزی مختلفی نظیر: کربن، نیتروژن، گوگرد و... با موفقیت برای آلاییدن TiO_2 استفاده شده است.

مطالعات اخیر نشان دهنده ای این است که آرایش کربن می تواند جذب نور در منطقه ی نور مرئی را افزایش دهد [۱۴-۱۵]. یانگ^۲ و همکاران [۱۶] مطالعاتشان را بر روی ابرسلول آاناتاز ۴۸ اتمی آلاینده شده با C- که یون C- با اتم O جایگزین شده است را انجام دادند. در آاناتاز آلاینده شده گاف نواری کوچکتر (۰/۰۸ eV) از آاناتاز خالص است که بیشتر به دلیل تغییر در ابعاد سلول است. علاوه بر این در ساختار نواری آاناتاز سه تراز میانی توسط اوربیتال های C 2P ایجاد می شود. در نتیجه فاصله حالت های میانی تا نوار رسانش ۲/۷ eV، ۲/۵ eV و ۱/۸۵ eV (مطابق شکل ۳) است که کوچکتر از انرژی جذب نوری در مقایسه با آاناتاز بدون آلاینده گی است.



شکل ۳. ساختار نواری توده آاناتاز برای الف) آاناتاز خالص و ب) آلاینده با کربن [۱۶].

محققان نشان داده اند [۱۷] که اختلاط میان حالات S 3p و O 2p در بالای نوار ظرفیت باعث فعال شدن ماده تحت تابش نور مرئی می گردد. تیان^۳ و همکاران [۱۸] آرایش 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 ای افزایش عرض نوار ظرفیت با افزایش غلظت آلاینده گی است [۱۹] تجزیه و تحلیل نتایج آرایش S با غلظت متفاوت نشان دهنده ای کاهش گاف نواری با افزایش غلظت آلاینده است.

¹ Khan

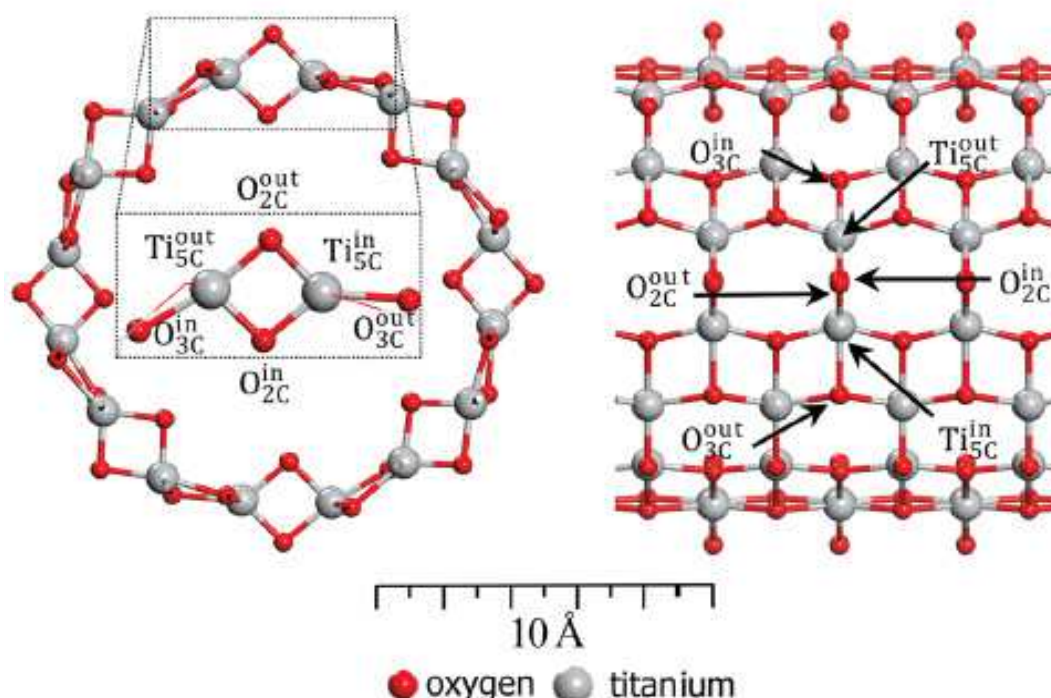
² Yang

³ Tian

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

ساختر	غلظت آلایندگی	E_g (eV)
TiO ₂ خالص (الف)	۰/۰۰۰۰	۳/۲۰۳
TiO ₂ ۷۲ اتمی آلاییده شده با S (ب)	۰/۰۱۳۹۰	۲/۷۵۳
TiO ₂ ۴۸ اتمی آلاییده شده با S (ج)	۰/۰۲۰۸	۲/۶۶۹
TiO ₂ ۲۴ اتمی آلاییده شده با S (د)	۰/۰۴۱۷	۲/۵۴۵

انریکوز^۱ و همکاران [۲۰] از نیتروژن به عنوان اتم جانشین در نانو لوله های (0,4) 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 مویید 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 (0,4) و مکان اتم آلاینده با توجه به اتم اکسیژن میزبان [20].

۲-۳- آلایش مشترک آنیون و کاتیون

اخیرا آلایش دوگانه TiO₂ 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 کردند آلایش مشترک N و Fe باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی شده است. آنها فرض کردند آلایش یون N و Fe³⁺ باعث ایجاد ترازهای جدید در نزدیکی نوار ظرفیت 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. Fe³⁺ می تواند

¹ Enriquez

² Fermi level

³ Kang



حفرات تولید شده را به دام بیندازد زیرا سطح انرژی Fe^{4+}/Fe^{3+} بالاتر از نوار ظرفیت TiO_2 است و حفرات ایجاد شده توسط نور به سطح منتقل شده و یون هیدروکسیل را جذب می‌کنند تا رادیکال هیدرواکسید تولید کرده و به طور همزمان Fe^{3+} الکترون‌های تولید شده با نور را نیز به دام اندازد، زیرا سطح انرژی Fe^{4+}/Fe^{3+} زیر لبه نوار هدایت 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 فوتوکاتالیستی در مقایسه با TiO_2 خالص و صرفاً آلاییده شده با N شده است. آلایش Fe^{3+} می‌تواند از ترکیب مجدد حامل‌های بار جلوگیری کرده و فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود داده و با کاهش گاف نواری فعالیت فوتوکاتالیستی 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 می‌دهد به طوری که نوار هدایت TiO_2 خالص عمدتاً از اوربیتال‌های Ti 3d و نوار ظرفیت از اوربیتال‌های O 2p و Ti 3d تشکیل شده‌اند. برای TiO_2 آلاییده شده با آهن سهم غالب در نوار ظرفیت O 2p است که با اوربیتال‌های Fe 2p و Ti 3d ترکیب شده‌اند و سهم غالب در نوار هدایت اوربیتال‌های Ti 3d، O 2p و Fe 2p است. برهمکنش قوی بین الکترون‌های نزدیک به سطح نوار فرمی در اوربیتال‌های Fe 2p و اوربیتال‌های Ti 3d وجود دارد و از طرف دیگر الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های Fe 2p تقریباً برابر با O 2p هستند. بخشی از عملکرد الکترون‌ها در اوربیتال‌های O 2p توسط الکترون‌هایی که در اوربیتال‌های Fe 2p قرار دارند، جایگزین شده و منجر به کاهش گاف نواری و ایجاد حالات جدید شده است. مولفه مشابه اوربیتال‌های الکترونی را می‌توان در TiO_2 آلاییده شده با N و آلایش مشترک Fe و N یافت، در حالی که پیوند قوی‌تر در TiO_2 آلایش مشترک Fe و N است. آلایش N و یون Fe^{3+} باعث کاهش گاف نواری شده و فعالیت فوتوکاتالیستی را تحت نور مرئی بهبود می‌بخشد.

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

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

یائو^۲ و همکاران [۲۴] آلایش مشترک N و Zr را مورد بررسی قرار دادند. در بین آلاینده‌های غیرفلزی، N عنصر امیدوارکننده‌تری نسبت به بقیه عناصر است. اما فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 آلاییده شده به دلیل حالات N 2p 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 هم‌افزایی در بهبود کارایی فوتوکاتالیستی است. چگالی حالات TiO_2 خالص نشان دهنده‌ی حالات O 2p 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 حالات Ti 3d، نوار هدایت در حدود ۰/۰۶ eV و نوار ظرفیت در حدود ۰/۲۵ eV افزایش یافته است. بنابراین گاف نواری (Error! Reference source not found.) در حدود ۰/۲۰ eV کاهش یافته و فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. حالات گاف N 2p به عنوان لایه انتقالی عمل کرده و الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت می‌توانند به این حالات برانگیخته شده و متعاقباً توسط جذب نور مرئی به نوار هدایت منتقل شوند. با این حال از آنجا که الکترونگاتیوی N^{3-} نسبت به O^{2-} کمتر است، حالات N 2p خالی شده که در گاف نواری قرار دارند مانند تله‌هایی برای الکترون‌های برانگیخته شده عمل کرده و در نتیجه سرعت بازترکیب جاهای خالی الکترون را افزایش می‌دهند. ماکزیمم نوار ظرفیت در آنتاز آلاییده شده با N و Zr، عمدتاً از حالات N 2p و حالات O 2p و مینیمم نوار رسانش آن از Ti 3d و Zr 4d تشکیل شده است. وجود حالات Zr 4d سطح N 2p را افزایش می‌دهند و سطح N 2p به اندازه ۰/۴۲ eV افزایش می‌یابد. در نتیجه آلایش مشترک N و Zr در نانولوله TiO_2 باعث بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 در منطقه فرابنفش و

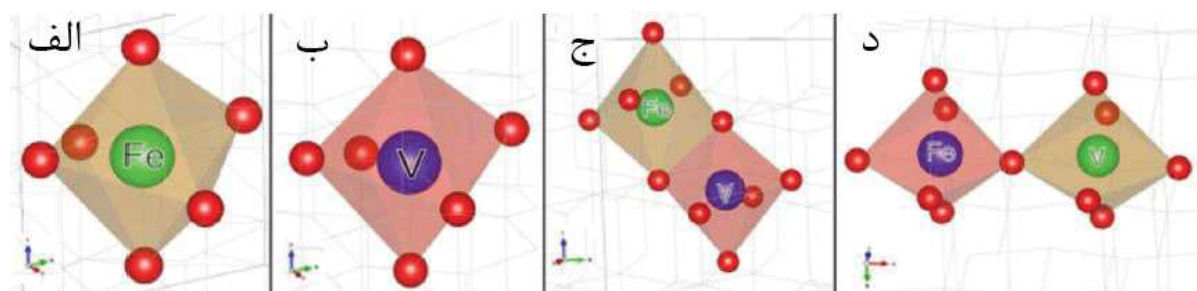
¹ Su
² Yao

مرئی شده است.

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

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

لیتو^۱ و همکاران [۲۵] آلایش مشترک Fe و V را در ساختار آنتاز (شکل ۵) مورد بررسی قرار داده‌اند به طوریکه ابرسلول آنتاز دارای ۱۰۸ اتم است. آلایش مشترک Fe و V با اکتاهدرال FeO_6 و اکتاهدرال VO_6 یک لبه یا یک اکسیژن موجود در گوشه را به اشتراک می‌گذارند. مقادیر گاف نواری پس از آلاینده‌گی 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 فوتوکاتالیستی شود. اگر الکترون‌ها از نوار ظرفیت به گاف‌های میانی برانگیخته شوند، نمی‌توانند به O انتقال یافته و واکنش‌های فوتوکاتالیستی را القا کنند و فقط به فرایند بازترکیب می‌رسند.



شکل ۵. آنتاز آلاینده شده: الف) تک اتم آهن ب) تک اتم واندیوم ج) آلایش مشترک آهن و واندیوم با اشتراک از لبه ساختار د) آلایش آهن و واندیوم با اشتراک از طریق یک اتم اکسیژن [25].

جدول ۶. گاف نواری آنتاز آلاینده شده با واندیم و آهن [25].

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

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 آنتاز (۳/۲eV) عامل افت خواص نوری و الکترونی همانند خاصیت فوتوکاتالیستی 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 آنیونی، کاتیونی و آلاینده‌گی مشترک اشاره شده است:

¹ Liu



(۱) آلاینده‌گی کاتیونی فاز آناتاز شامل حضور و عدم حضور جای خالی اکسیژن بوده و مورد دوم بر کاهش گاف نواری تأثیر بیشتری دارد به طوریکه آلاینده‌گی با اتم آهن و حضور تهی جای اکسیژن گاف نواری را به میزان 0.9 eV کاهش داده است.

(۲) آلاینده‌گی کاتیونی توسط اتم مس منجر به ایجاد رفتار نیمه هادی نوع n و بهترین عملکرد فتوکاتالیستی در نانولوله‌های آناتاز شده است.

(۳) غلظت عنصر آلاینده به عنوان فاکتور موثر معرفی شده به طوریکه با افزایش غلظت آلاینده 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 آلاینده گوگرد در ساختار آناتاز به علت اختلاط حالت‌های p^3 گوگرد و p^2 در اکسیژن لبه بالایی نوار ظرفیت می‌تواند افزایش بیشتر و بالاخره کاهش گاف قابل ملاحظه‌تری داشته باشد.

(۵) آلاینده‌گی مشترک آنیونی و کاتیونی با هدف کاهش بیشتر گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل‌های بار توسط یک اتم آلاینده آنیونی و یک اتم آلاینده کاتیونی صورت گرفت. آرایش نیتروژن و زیرکونیوم به طور هم‌زمان در ساختار آناتاز باعث کاهش گاف نواری به 2.16 eV شد که در مقایسه با آرایش نیتروژن خالص (2.94 eV) مقدار کم‌تری است.

(۶) آرایش 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 دوپ شده با نقره." فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست ۲۲، ۸ (۲۰۲۰): ۲۸۱–۲۹۴.
- [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] اسفندفرد و همکاران. "مطالعه اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه d^3 و نقص تهی‌جای اکسیژن روی TiO₂ آناتاز و روتیل." *مجله پژوهش فیزیک ایران* ۱۹، ۱ (۲۰۱۹): 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 Xiujian Zhao. "The synergetic 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.