فصلنامه سرامیک ایران

مروری بر آلاینده های آنیونی، کاتیونی و آلاینده های 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

نویسنده مسئول:
دکتر شاهین خامنه اصل
دانشگاه تبریز
khameneh@tabrizu.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۴۴ تا ۵۴
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir

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

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 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 تاثیر انواع آلاینده های کاتیونی، آنیونی و آلایش مشترک بر گاف نواری و خواص نوری آناتاز است. آلاییدگی از نوع جانشین در محل اتم های 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 2p و S 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 غلظت های بیشتر از ۱/۴٪ منجر به ایجاد ترازهای میانی در گاف ممنوعه در نواحی نزدیک به سطح فرمی شده و افزایش بازترکیب [1] حامل های بار را سبب می‌شود. در آلایش های کاتیونی جایگزینی آلاینده در محل اتم تیتانیوم انجام می‌شود. 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 eV ۱/۴۹ شده است که در مقایسه با سایر آلاینده ها بیشترین تأثیر را دارد. آلاییدگی مشترک در آناتاز با هدف بهبود گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل‌های 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 می‌تواند عملکرد بهینه‌ای ارائه کند.

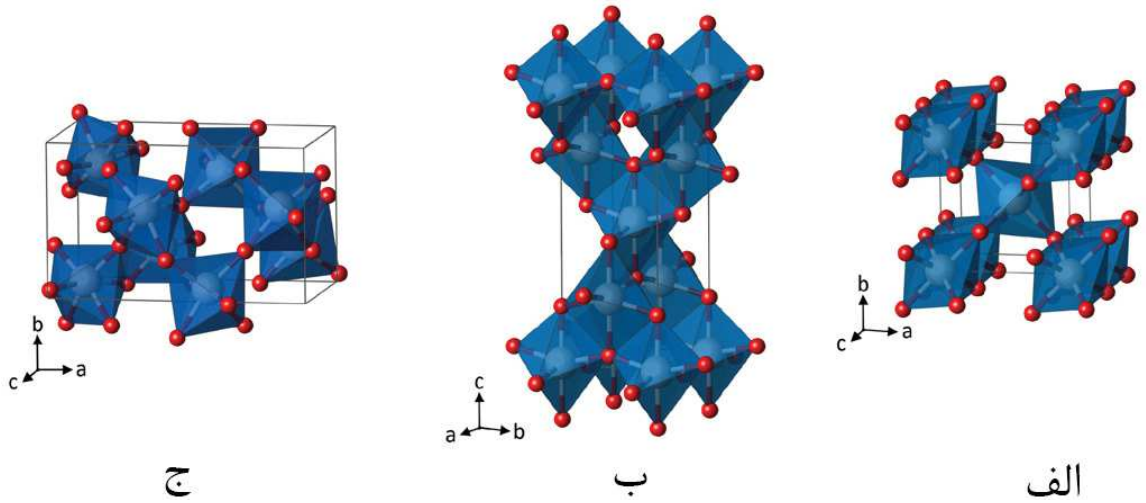
کلمات کلیدی: آناتاز، نظریه تابع چگالی، آلایش، گاف نواری، نوار رسانش، نوار ظرفیت.

۱- مقدمه

دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) دارای سه دگر شکل شناخته شده آناتاز[2]، روتیل [3] و بروکیت [4] 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 وجهی ها 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 ۳/۴۹۸ g/cm³ ، ۴/۲۵۰ g/cm³ و گاف نواری آنها نیز به ترتیب برابر با ۳/۲ eV و ۳ 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]



شکل۱. ساختار کریستالی الف) روتیل ب) آناتاز و ج) بروکیت (گوی های قرمز و سفید به ترتیب نشان دهنده عناصر اکسیژن و تیتانیوم هستند)[۱].

هنگامی‌که 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 نیمه رساناهای با گاف نواری غیرمستقیم، مقدار α در یک انرژی فوتونی خاص، کمتر از نیمه‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم است[۲-۳-۴]. 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-های (۳) و (۴) در تولید رادیکال هیدروکسیل نقش دارند و بدین ترتیب واکنش‌های فتوکاتالیستی تکمیل می‌شوند[۷].

$$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + \cdot OH$$ واکنش (۱)

$$O_2 + e \rightarrow O_2^-$$ واکنش (۲)

$$O_2^- + e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$$ واکنش (۳)

$$H_2O_2 + e + H^+ \rightarrow \cdot OH + H_2O$$ واکنش (۴)

آناتاز بین سه حالت دیگر TiO_2 بیش‌ترین سهم فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد. علت افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی 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 احتمالا 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].

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

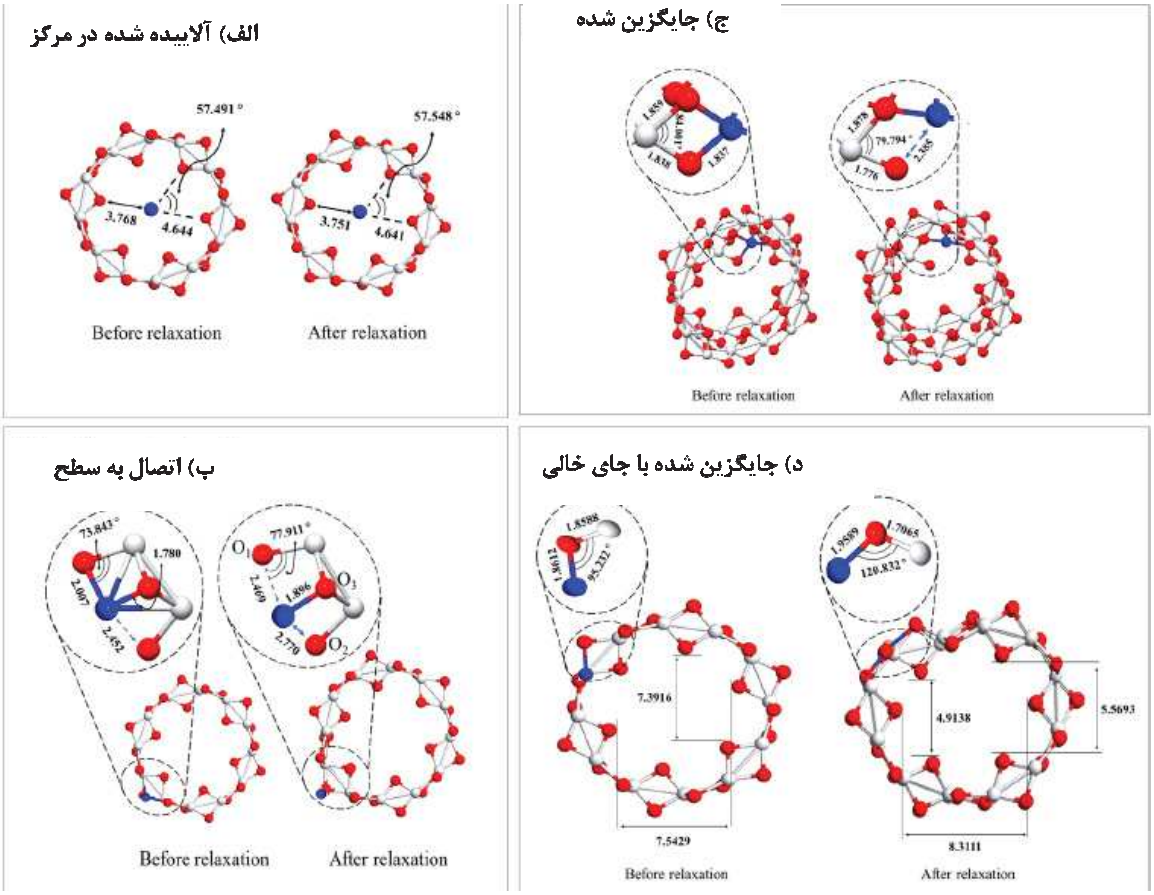
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

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 ۳/۲ eV اندازه گیری شده است و این مهم در روش‌های تئوری نظیر نظریه تابعی چگالی (DFT)[1] با مقادیر متفاوتی محاسبه شده است. گاف انرژی مورد نظر برای کاربردهای فتوکاتالیستی و فتوولتائیکی[2] 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 حوزه های نظری و آزمایشگاهی در باره آلاینده‌های کاتیونی صورت گرفته است. خواجویی و همکاران[۹] برای مدل‌سازی آلایش مس (Cu)، چهار احتمال را در نظر گرفتند؛ الف) جذب یک اتمCu در مرکز نانولوله (آلاییده شده در مرکز)، ب) آلایش 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 Tiبا جای خالی اکسیژن (جایگزین شده با جای خالی). شکل۲ ساختار آناتاز و مکان‌های آلاییده شده توسط اتم مس را نشان می‌دهد.



شکل ۲. ساختار آناتاز آلاییده 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

آن‌ها با استفاده از روش DFT+U و با در نظر گرفتن پارمتر هابارد[1] U = ۴/۲ eV و حالت اسپین قطبی[2] گاف نواری ساختار مورد نظر را برابر ۳/۱۶ 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 نوعn 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 آلاییدگی غیر فلزات[۱۰] ب) آلایش TiO_2 از راه جایگزینی اتم های Ti با دیگر کاتیون‌ها مانند عنصرهای واسطهٔ ۳d، 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.

جدول۱. مقادیر بالاترین نوار اشغال شده و پایینترین نوار خالی TiO2 آلاییده شده با مس[۹]

ساختار	بالاترین نوار اشغال شده (eV)		پایین‌ترین نوار خالی (eV)		E_g (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 آلاییدگی ابتدا انرژی تشکیل نقص اکسیژن را با حذف یک اتم اکسیژن در ساختار ابریاخته آناتاز بررسی کرده و سپس با آلائیدن آناتاز 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، 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 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 (۱/۹۴ eV) در مقایسه با سایر آلاینده‌های فلزی رسانده است.

جدول۲. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با فلزات واسطه ۳d با نقص تهی جای اکسیژن و بدون نقص تهی جای اکسیژن بازترسیم شده از [۱۳].

ساختار	گاف نواری همراه با نقص تهی جای اکسیژن (eV)	گاف نواری بدون نقص تهی جای اکسیژن (eV)
آناتاز 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

[1] Hubbard
[2] Spin Polarized

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

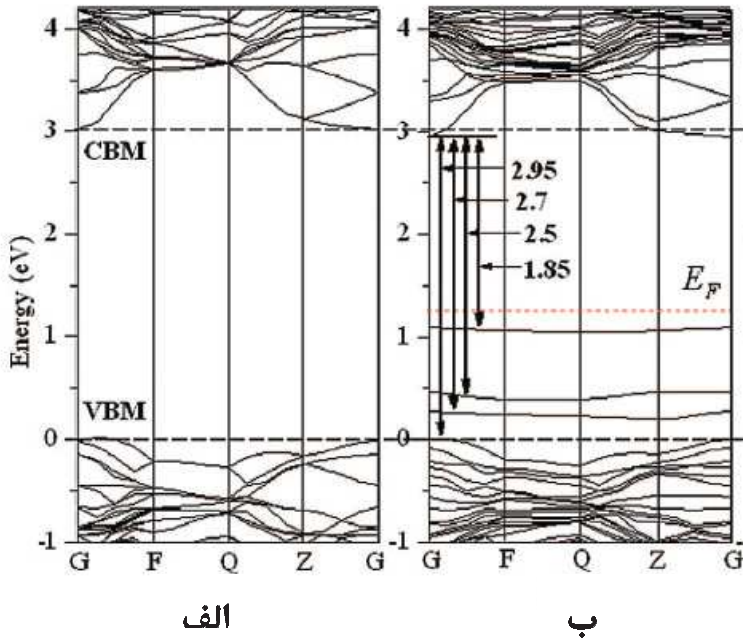
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

خوان [1] 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

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

مطالعات اخیر نشان دهنده‌ی این است که آلایش کربن می‌تواند جذب نور در منطقه‌ی نور مرئی را افزایش دهد[۱۴-۱۵]. یانگ [2] و همکاران[۱۶] مطالعاتشان را بر روی ابرسلول آناتاز ۴۸ اتمی آلاییده شده با C- که یون C- با اتم O جایگزین شده است را انجام دادند. در آناتاز آلاییده شده گاف نواری کوچکتر (۰/۰۸ 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 C 2P ایجاد می‌شود. در نتیجه فاصله حالت‌های میانی تا نوار رسانش ۲/۷ eV ، ۲/۵ eV و ۱/۸۵ eV (مطابق شکل۳) است که کوچکتر از انرژی جذب نوری در مقایسه با آناتاز بدون آلاییدگی است.



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

محققان نشان داده‌اند[۱۷] که اختلاط میان حالات S 3p و O 2p در بالای نوار ظرفیت باعث فعال شدن ماده تحت تابش نور مرئی می‌گردد. تیان [3] 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 دهنده‌ی افزایش عرض نوار ظرفیت با افزایش غلظت آلایندگی است[۱۹] تجزیه و تحلیل نتایج آلایش S با غلظت متفاوت نشان دهنده‌ی کاهش گاف نواری با افزایش غلظت آلاینده است.

[1] Khan
[2] Yang
[3] Tian

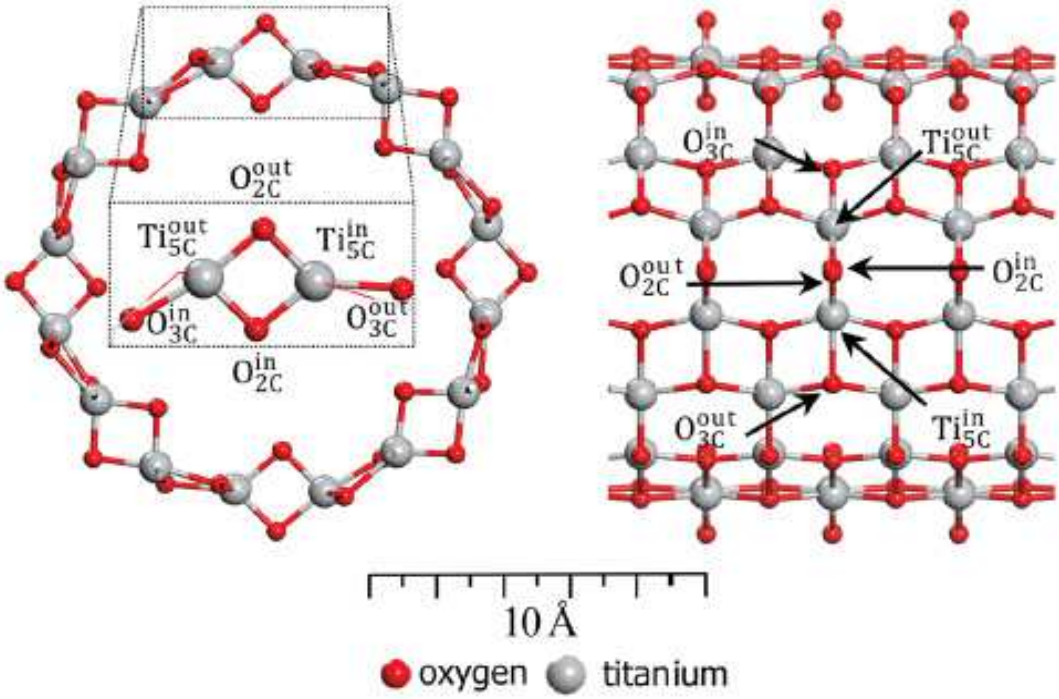
[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

جدول۳. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با گوگرد بارترسیم شده از [۱۸].

ساختار	غلظت آلایندگی	E_g (eV)
TiO_2خالص (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[1] و همکاران[۲۰] از نیتروژن به عنوان اتم جانشین در نانو لوله های (0,4) آناتاز استفاده کرده‌اند 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 موید 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[2] تشکیل شده و باعث افزایش بازترکیب الکترون- حفره می‌شود.



شکل ۴. ساختار نانولوله‌های (0,4) و مکان اتم آلاینده با توجه به اتم اکسیژن میزبان [20].

۲-۳- آلایش مشترک آنیون و کاتیون

اخیرا آلایش دوگانه TiO_2 با هدف بهبود گاف نواری و کاهش بازترکیب حامل‌های 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 شده‌اند.

کانگ[3] و همکاران[۲۱] کشف کردند آلایش مشترک N و Fe باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی شده است. آنها فرض کردند آلایش یون N وFe^{3+} باعث ایجاد ترازهای جدید در نزدیکی نوار ظرفیت و نوار هدایت شده است. آلایش مشترک می‌تواند باعث جداسازی حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفرات) شده و منجر به ایجاد شتاب در انتقال حامل جریان نوری شود. Fe^{3+} می‌تواند

[1] Enriquez
[2] Fermi level
[3] Kang

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

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 [1] 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+} 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. جدول۴ مقادیر گاف نواری TiO_2آلاییده شده با Fe، آلاییده شده با N و آلایش مشترک Fe و N را نشان می‌دهد به طوری که نوار هدایت TiO_2خالص عمدتا 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 2pاست 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 اوربیتال‌هایFe 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.

جدول۴. مقادیر گاف نواری TiO_2 آلاییده شده با Fe ، N و آلایش مشترک Fe – N [23]

ساختار	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[2] 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 حالاتN 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.**) درحدود 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 آناتاز آلاییده شده با N و Zr، عمدتا 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 eV ۰/۴۲ افزایش می‌یابد. درنتیجه آلایش مشترک N و Zr در نانولوله TiO_2 باعث بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 در منطقه فرابنفش و

[1] Su
[2] Yao

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

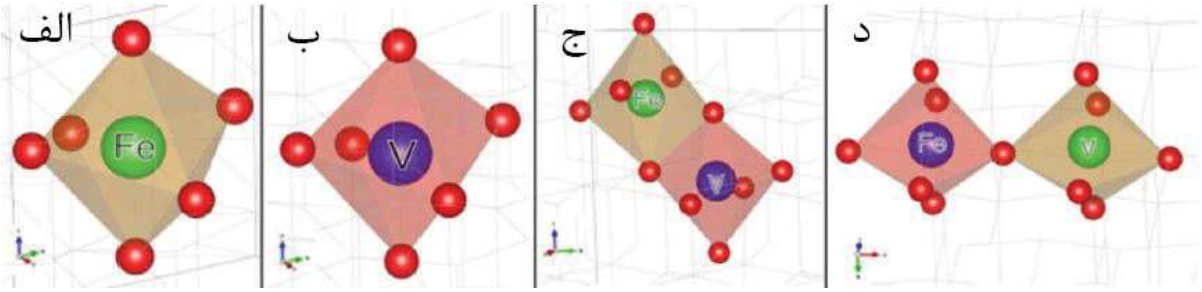
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

مرئی شده است.

جدول۵. مقادیر بالاترین نوار اشغال شده و پایینترین نوار خالی TiO_2 آلاییده شده با نیتروژن و آلایش مشترک N و Zr [25].

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

لیئو[1] و همکاران[۲۵] آلایش مشترک Fe وV 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 FeO_6 و اکتاهدرال VO_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 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. 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].

جدول۶. گاف نواری آناتاز آلاییده شده با وانادیم و آهن[25].

ساختار	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 آناتاز (۳/۲eV) 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 آنیونی، کاتیونی و آلایندگی مشترک اشاره شده است:

[1] Liu

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

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 ۰/۹ 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 آلاینده به عنوان فاکتور موثر معرفی شده به طوریکه با افزایش غلظت آلاینده آنیونی نیتروژن از ٪ ۱/۴ ترازهای میانی در گاف ممنوعه نزدیک سطح فرمی ایجاد شده‌اند که می توانند سرعت بازترکیب حامل های 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 p۳ گوگرد و p۲ در اکسیژن لبه بالایی 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 حامل های بار توسط یک اتم آلاینده آنیونی و یک اتم آلاینده کاتیونی صورت گرفت. آلایش نیتروژن و زیرکونیوم به طور هم زمان در ساختار آناتاز باعث کاهش گاف نواری به ۲/۸۶ eV شد که در مقایسه با آلایش نیتروژن خالص (۲/۹۴ 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 بنتونیت/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 TiO_2 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 TiO 2 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 TiO 2 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 ۳d و نقص تهی‌جای اکسیژن روی TiO2 آناتاز و روتیل." مجلهٔ 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

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 TiO_2 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]

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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.2.1]