

خواص ساختاری و الکترونی دی اکسید تیتانیوم آلیپده با اتم‌های نئوبیوم

سیده سمانه عطائی^۱

* دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

بر اساس مطالعات تجربی و آزمایشگاهی برای ساختارهای دی اکسید تیتانیوم آلیپده با اتم‌های نئوبیوم (Nb) افزایش جذب نور در انرژی‌های کم و به ویژه در ناحیه مرئی و نیز رسانندگی قابل توجهی در غلظت‌های کم از این نوع ناخالصی (حدود سه درصد) گزارش شده است. در این پژوهش خواص الکترونی و ساختاری دی اکسید تیتانیوم در حضور دو اتم ناخالصی نئوبیوم (با مقدار غلظت سه درصد) با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر حل معادلات کوهن شم در چارچوب نظریه تابعی چگالی محاسبه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جایگزینی اتم‌های نئوبیوم در جایگاه اتم‌های تیتانیوم منجر به اعوجاج شبکه بلوری در اطراف ناخالصی و افزایش فاصله بین اتم‌ها و همچنین ایجاد حالات الکترونی جایگزیده در اتم‌های تیتانیوم مجاور به ناخالصی شده است. محاسبات مربوط به چگالی حالات ساختارهای آلیپده نشان دهنده‌ی حضور حالات الکترونی میانی در گاف نواری است که در انرژی‌های حدود 1 eV بالاتر از لبه‌ی نوار ظرفیت قرار گرفته است. حضور این حالات الکترونی میانی در گاف نواری ساختارهای آلیپده نشان دهنده‌ی افزایش میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در نواحی با انرژی کمتر از مقدار انرژی گاف نواری (مثلاً در نواحی مرئی) در طیف جذب نوری این ساختارهاست. در نهایت با توجه به اینکه اثرات الکترونی در توصیف بسیاری از خواص و ویژگی‌های اکسیدهای فلزی نقش مهمی بازی می‌کند می‌توان از نتایج پژوهش حاضر برای کاربرد این نوع از مواد در حوزه انرژی (مانند اثرات فوتوکاتالیستی) و ترابرد الکترونی استفاده کرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۲۸

تاریخ چاپ: ۱۴۰۵/۰۳/۱۰

شاپای چاپی: 2588-493x
شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول

samaneh.ataci@khu.ac.ir



واژگان کلیدی: دی اکسید تیتانیوم، ناخالصی، خواص الکترونی، نظریه تابعی چگالی

مقدمه

نیمه رسانایی با گاف انرژی حدود 3 eV است. بزرگی مقدار گاف انرژی این ترکیب بازدهی آن را در جذب نور مرئی و رسانندگی الکتریکی کاهش می‌دهد [3,4]. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که آلیپس دی اکسید تیتانیوم با اتم‌های ناخالصی باعث افزایش بازدهی و بهبود خواص فوتوکاتالیستی و رسانندگی آن می‌شود [5-7]. استفاده از اتم‌های نئوبیوم

اکسیدهای فلزی کاربردهای فراوانی در حوزه‌ی انرژی، فوتوکاتالیست‌ها و فوتولتاییک‌ها دارند [1,2]. در این میان دی اکسید تیتانیوم به دلیل فراوانی و همچنین ساختاری پایدار مورد توجه محققان قرار گرفته است. دی اکسید تیتانیوم در فاز روتایل

الکترون‌های ظرفیت بر حسب بسط مجموعه پایه امواج تخت با بیشینه انرژی جنبشی 100 Ry (بر اساس نتایج مربوط به تست‌های همگرایی انرژی قطع) و حالت‌های مغزه با استفاده از شبه پتانسیل‌های بار پایسته توصیف می‌شوند. محاسبات انجام شده با در نظر گرفتن مغناطش اسپینی انجام شده است. با توجه به نتایج اندازه‌گیری‌های تجربی مبنی بر قرار گرفتن اتم‌های نئوبیوم در جایگاه اتم‌های تیتانیوم [16] و به منظور توصیف ساختارهای آلاییده با اتم‌های ناخالصی از ابر سلول $3 \times 3 \times 4$ شامل ۲۱۶ اتم که در آن دو اتم نئوبیوم در جایگاه مربوط به دو اتم تیتانیوم جایگزیده شده است استفاده شده است. لازم به ذکر است به منظور جلوگیری از برهمکنش ناخالصی در ابر سلول‌های مجاور در محاسبات اندازه ابر سلول به اندازه کافی بزرگ انتخاب شده است. همچنین با در نظر گرفتن نسبت تعداد اتم‌های ناخالصی به تعداد اتم‌های تیتانیوم در ابر سلول مورد نظر این تعداد اتم ناخالصی متناظر با غلظتی حدود 3% است. تعداد $2 \times 2 \times 2$ K نقطه برای محاسبات در فضای معکوس در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه ساختارهای مورد نظر دارای اوربیتال‌های جایگزیده قوی است برای توصیف بهتری از همبستگی‌های الکترونی و اثرات خود برهمکنش از تصحیحات هابارد استفاده می‌شود. به این منظور از مقدار $U = 3.5$ eV برای اوربیتال‌های 3d اتم تیتانیوم استفاده شده است.

۲- یافته‌ها

در شکل ۱ ساختار بلوری و چگالی حالات مربوط به ابر سلول ساختار دی اکسید تیتانیوم خالص نشان داده شده است. پارامترهای شبکه بهینه محاسبه شده برای این ساختار عبارتند از: $a = 4.64$ Å و $c = 3.01$ Å که در تطابق بسیار خوبی با مقادیر تجربی است [17].

به عنوان ناخالصی در آلایش دی اکسید تیتانیوم از روش‌های معمول و رایج در این زمینه محسوب می‌شود [8,9]. جایگزینی اتم نئوبیوم در جایگاه اتم تیتانیوم منجر به ایجاد الکترون‌های اضافی در ساختار می‌شود. حضور این الکترون‌های اضافی باعث افزایش رسانندگی الکترونیکی دی اکسید تیتانیوم می‌شود. مطالعات و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی که اخیراً انجام شده است نشان می‌دهد که رسانندگی الکترونیکی دی اکسید تیتانیوم (در فاز روتایل) آلاییده با اتم‌های نئوبیوم با افزایش غلظت ناخالصی تا مقدار بهینه 3% افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت ناخالصی رسانندگی کاهش می‌یابد [10]. همچنین افزایش جذب این ماده در نواحی مربوط به نور مرئی و حتی انرژی‌های کمتر مشاهده و گزارش شده است [10]. بر اساس شواهد تجربی و مطالعات نظری در این زمینه انتظار می‌رود که الکترون‌های اضافی در اطراف اتم‌های تیتانیوم مجاور جایگزیده شود و یون‌های Ti^{3+} به وجود آید [11,12].

هدف ما در این پژوهش مطالعه نظری خواص ساختاری و الکترونیکی دی اکسید تیتانیوم در فاز روتایل آلاییده با دو اتم نئوبیوم با غلظت حدود 3% است. با توجه به اینکه در مطالعات نظری قبلی از تک اتم نئوبیوم در غلظت‌های مختلف (حدود 4-6%) در ساختار دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است [13,14] استفاده از دو اتم ناخالصی و در عین حال با غلظت ناخالصی کم (شرایطی شبیه به شرایط موجود در اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی [10]) به منظور مطالعه رفتار اتم‌های ناخالصی و ارتباط آن‌ها با ساختار الکترونی ماده و به ویژه اثر حضور ناخالصی دوم بر رفتار الکترونی سیستم از اهمیت زیادی برخوردار است.

۱- روش تحقیق

در این پژوهش محاسبات حالت پایه و خواص الکترونی ساختار دی اکسید تیتانیوم (در فاز روتایل) آلاییده با اتم‌های نئوبیوم بر مبنای محاسبات اصول اولیه و حل معادلات کوهن-شم در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته نرم‌افزاری محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است [15]. همچنین از تقریب PBE برای توصیف تابعی تبدالی-همبستگی استفاده شده است. توابع موج

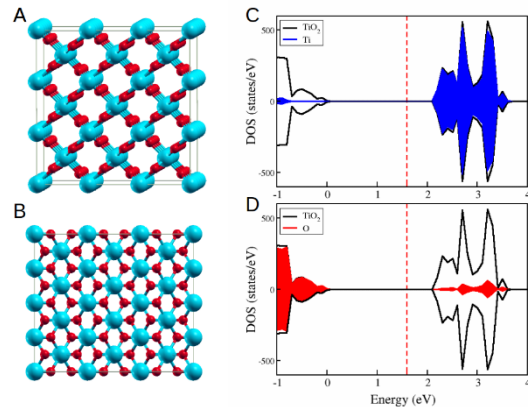
در جدول بالا مشاهده می شود که مکان های اتمی بهینه شده در ساختارهای آلاینده منجر به اعوجاج شبکه بلوری در اطراف ناخالصی و در نتیجه افزایش فاصله بین دو اتم ناخالصی در دو ساختاری می شود که اتم های تیتانیوم در فاصله ی کمتری از یکدیگر قرار دارند. در حالی که در فواصل بیشتر (حالت دوم) فاصله بین دو اتم ناخالصی نسبت به فاصله دو اتم تیتانیوم تغییر چندانی نداشته است. همچنین انرژی تشکیل مربوط به ساختار دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاینده با استفاده از روابط زیر محاسبه می شود:

$$E^f = E_{tot}(TiO_2) - E_{tot}(Ti) - E_{tot}(O_2)$$

$$E^f = E_{tot}(Doped:TiO_2) - E_{tot}(TiO_2) - \Delta n E_{tot}(Nb) + \Delta n E_{tot}(Ti)$$

که در آن E_{tot} نمایش دهنده ی انرژی کل محاسبه شده در ساختار آلاینده و خالص است. انرژی تشکیل محاسبه شده برای ساختار دی اکسید تیتانیوم خالص مقدار 9.38 eV است که تطابق خوبی با مقادیر تجربی و محاسبات قبلی دارد. انرژی های تشکیل به دست آمده برای ساختارهای آلاینده در حالت های اول تا سوم به ترتیب عبارتند از: 3.29 eV و 3.39 eV و 3.14 eV . از مقایسه ی انرژی های تشکیل به دست آمده متوجه می شویم که حالت سوم نسبت به دو حالت قبلی پایدارتر است.

در شکل ۲ چگالی اسپینی مربوط به ساختارهای دی اکسید تیتانیوم (با مکان های اتمی بهینه شده) آلاینده با دو اتم نئوبیوم در سه حالت مختلف رسم شده است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود الکترون با توزیع بارهای متفاوت در اتم های تیتانیوم مجاور جایگزیده شده است. این الکترون های اضافی در اثر جایگزینی اتم های نئوبیوم در جایگاه اتم های تیتانیوم به وجود می آید که عمدتاً اوربیتال های $3d$ در اتم های تیتانیوم مجاور را اشغال می کنند. این



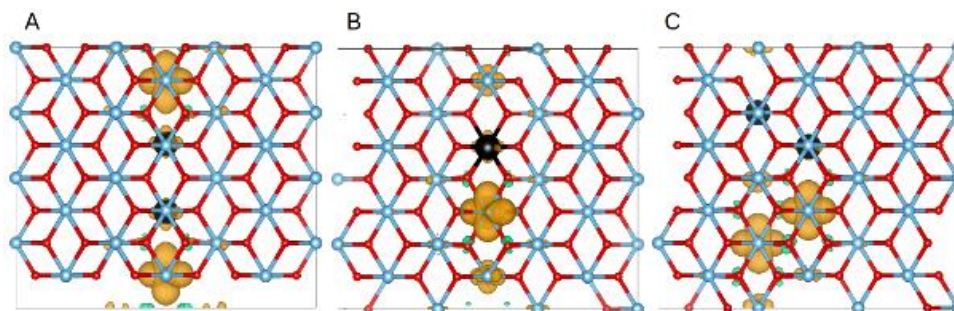
شکل ۱: ساختار بلوری (A,B) و چگالی حالات کل و جزئی محاسبه شده (C,D) برای دی اکسید تیتانیوم خالص.

چگالی حالات محاسبه شده در شکل ۱ نشان می دهد که دی اکسید تیتانیوم خالص نیمه رسانایی با مقدار گاف انرژی 2.2 eV است. همچنین با توجه به تصویر چگالی حالات بر اتم های تشکیل دهنده ی ساختار دی اکسید تیتانیوم مشاهده می شود که حالات الکترونی با انرژی کمتر از انرژی فرمی (مربوط به لبه نوار ظرفیت) عمدتاً ناشی از اتم اکسیژن و حالات با انرژی بیشتر از انرژی فرمی (مربوط به لبه نوار رسانش) عمدتاً ناشی از الکترون های مربوط به اتم تیتانیوم است.

به منظور مطالعه ی ساختارهای آلاینده با اتم های ناخالصی، دو اتم نئوبیوم در سه حالت گوناگون (با توجه به فاصله ی بین دو اتم تیتانیوم به طوری که حالت اول، دوم و سوم به ترتیب متناظرند با ساختارهای رسم شده در شکل 3A, 3B, 3C) جایگزین دو اتم تیتانیوم می شوند. در جدول ۱ فاصله بین دو اتم تیتانیوم در ساختار خالص و فاصله بین اتم های نئوبیوم جایگزین شده در ساختارهای آلاینده گزارش شده است.

جدول ۱: فاصله ی بهینه شده (بر حسب آنگستروم) برای دو اتم تیتانیوم در ساختار بدون ناخالصی (ردیف اول) و اتم های ناخالصی نئوبیوم (ردیف دوم) در ساختار آلاینده برای سه حالت موردنظر

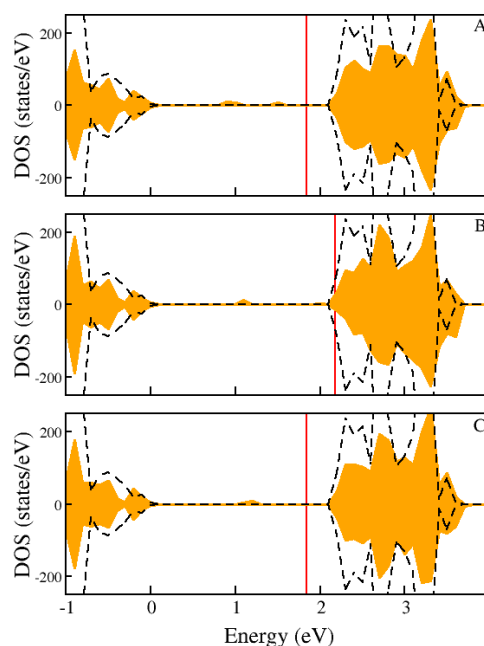
اتم های موردنظر	فاصله در حالت اول		فاصله در حالت دوم
	در حالت سوم	در حالت دوم	در حالت اول
Ti-Ti	۳.۶۱	۴.۶۴	۳.۰۱
Nb-Nb	۳.۷۰	۴.۶۳	۳.۱۶



شکل ۲: ساختارهای واهلش یافته (بهینه شده) دی اکسید تیتانیوم آلیایده با اتم های نئوبیوم در حالت اول (A) و حالت دوم (B) و حالت سوم (C). چگالی الکترونی اسپینی جایگزیده روی اتم های تیتانیوم در مجاورت اتم های ناخالصی (به رنگ سیاه) در شکل با رنگ قهوه ای مشخص شده است.

همچنین به منظور مقایسه چگالی حالات مربوط به ساختار خالص نیز رسم شده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که در حالت اول (شکل 3A) افزودن اتم های ناخالصی منجر به ایجاد حالات میانی در گاف نواری در انرژی های 1 eV و 2 eV بالاتر از بیشینه ی نوار ظرفیت می شود. در حالت سوم (شکل 3C) حالات میانی در گاف نواری در انرژی 1 eV بالاتر از بیشینه ی نوار ظرفیت قرار دارد. اما در حالت دوم (شکل 3B) علاوه بر حالات میانی در گاف نواری، حالت های الکترونی به وجود آمده در اثر حضور ناخالصی ها به لبه ی نوار رسانش چسبیده است و انرژی فرمی بالاتر از این حالت ها قرار گرفته است. بنابراین با توجه به افزایش احتمال گذار الکترونی از حالات میانی اشغال شده به حالات خالی در نوار رسانش حضور حالات میانی در گاف نواری ساختارهای آلیایده نشان دهنده ی افزایش میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در نواحی با انرژی های کمتر از مقدار انرژی گاف نواری (مثلا در نواحی مربوط به نور مرئی) در طیف جذب نوری مربوط به این ساختارها است. نتیجه به دست آمده از محاسبات ما در تطابق بسیار خوبی با مشاهده ی افزایش جذب نور در نواحی با انرژی حدود 1 eV در نتایج آزمایشگاهی اندازه گیری شده برای ساختارهای دی اکسید تیتانیوم با غلظت های کم از این نوع ناخالصی می باشد [10]. در نهایت برای مقایسه ی میزان مشارکت اتم ها در چگالی حالات مربوط به حالات میانی، چگالی حالات تصویر شده برای هر کدام از اتم های تشکیل دهنده ی ساختار آلیایده در حالت سوم (به عنوان پایدارترین

نتیجه نشان دهنده ی حضور یون های Ti^{3+} در ساختارهای آلیایده است. به منظور محاسبه ی ترازهای انرژی حالات الکترونی مربوط به افزودن اتم های ناخالصی در گاف نواری، چگالی حالات محاسبه و در شکل ۳ رسم شده است. با توجه به تغییر ناچیز بیشینه ی نوار ظرفیت (لبه ی نوار ظرفیت) در اثر افزودن ناخالصی، مرجع انرژی در رسم چگالی حالات در شکل ۳ بیشینه ی نوار ظرفیت است.



شکل ۳: چگالی حالات کل محاسبه شده برای ساختارهای دی اکسید تیتانیوم آلیایده با اتم های نئوبیوم (رنگ نارنجی) در حالت اول، دوم و سوم (به ترتیب از بالا به پایین). چگالی حالات کل محاسبه شده مربوط به ساختار خالص (خط چین) به عنوان مرجع رسم شده است.

دی اکسید تیتانیوم در حوزه انرژی (مانند اثرات فوتوکاتالیستی) و ترابرد الکترونی بسیار با اهمیت است.

ساختار) در شکل 4 رسم شده است. با توجه به شکل 4 مشاهده می شود که چگالی حالات میانی در گاف نواری عمدتاً ناشی از اتم های تیتانیوم است که در تطابق با حالات رسم شده در شکل 2 است.

منابع

[1] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* 238, 37, 1972.

[2] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz and H. J. Scheel, "Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single crystal of anatase", *J. Am. Chem. Soc* 118, 6716, 1996.

[3] M. Gratzel, "Photoelectrochemical Cells", *Nature* 414, 338, 2001.

[4] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide", *Surf. Sci. Rep.* 48, 53, 2003.

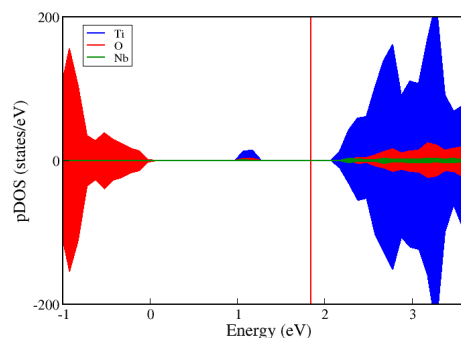
[5] X. B. Chen, L. Liu, P. Y. Yu and S. S. Mao, "Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals", *Science* 331, 746, 2011.

[6] Z. Wang, C. Yang, T. Lin, H. Yin, P. Chen, D. Wan, et al, "H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance", *Adv. Funct. Mater* 23, 5444, 2013.

[7] S. S. Ataei, S. J. Hashemifar and M. Mohammadzadeh, "First principles insights into role of hydrogen atom in black titania", *Computational Materials Science* 139, 84, 2017.

[8] T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, et al, "Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO_2 ", *Applied Physics Express* 1, 111203, 2008.

[9] P. M. Weiser, W. Zimmermann, J.



شکل 4: چگالی حالات جزئی (مربوط به اتم های تیتانیوم و اکسیژن و نیوبوم به ترتیب با رنگ آبی، قرمز و سبز) محاسبه شده برای ساختار آلاییده در حالت سوم.

۳- نتیجه گیری

دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک اکسید فلزی پر کاربرد در حوزه ی انرژی و فوتو ولتاییک شناخته شده است و آرایش آن با اتم های ناخالصی به منظور افزایش بازدهی و جذب در نواحی با انرژی کمتر از روش های رایجی است که مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این پژوهش خواص ساختاری و الکترونی دی اکسید تیتانیوم آلاییده با اتم های نیوبوم با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که جایگزینی اتم های نیوبوم در جایگاه اتم های تیتانیوم منجر به اعوجاج شبکه بلوری در اطراف ناخالصی و افزایش فاصله بین اتم ها و همچنین ایجاد حالات الکترونی جایگزیده در اتم های تیتانیوم مجاور به ناخالصی شده است. محاسبات مربوط به چگالی حالات ساختارهای آلاییده نشان دهنده ی حضور حالات الکترونی میانی در گاف نواری است که در انرژی های حدود 1 eV بالاتر از لبه ی نوار ظرفیت قرار گرفته است. حضور این حالات الکترونی میانی در گاف نواری ساختارهای آلاییده نشان دهنده ی افزایش میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در نواحی با انرژی کمتر از مقدار انرژی گاف نواری (مثلاً در نواحی مرئی) در طیف جذب نوری این ساختارهاست. نتایج پژوهش حاضر برای کاربردهای تکنولوژیکی

- conducting properties in pentavalent ion doped anatase and rutile TiO_2 ", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 275101, 2014.
- [15] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al, "QUANTUM ESPRESSO, a modular and open source software project for quantum simulation of materials", *J. Phys. Condens. Matter* 21, 395502, 2009.
- [16] S. X. Zhang, D. C. Kundaliya, W. Yu, S. Dhar, S. Y. Young, L. G. Salamanca-Riba, et al, *J. Appl. Phys.* 102, 013701, 2007.
- [17] D. T. Cromer and K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4708, 1955.
- Bonkerud, L. Vines and E. V. Monakhov, "Donors and polaronic absorption in rutile TiO_2 single crystals", *J. Appl. Phys.* 128, 145701, 2020.
- [10] G. Sahasrabudhe, J. Krizan, S. L. Bergman, R. J. Cava and J. Schwartz, "Million fold increase of the conductivity in TiO_2 rutile through 3% Niobium incorporation", *Chem. Mater* 28, 3630, 2016.
- [11] B. Morgan, D. O. Scanlon and G. W. Watson, "Small polarons in Nb and Ta doped rutile and anatase TiO_2 ", *J. Mater. Chem.* 19, 5175, 2009.
- [12] K. C. L. Bauerfeind, J. Laun, M. Frisch, R. Kraehnert and T. Bredow, "Metal substitution in rutile TiO_2 : segregation energy and conductivity", *Journal of Electronic Materials* 51, 609, 2022.
- [13] H. Y. Lee and J. Robertson, "Doping and compensation in Nb-doped anatase and rutile TiO_2 ", *J. Appl. Phys.* 113, 213706, 2013.
- [14] K. Yang, Y. Dai, B. Huang and Y. P. Feng, "First principles GGA+U study of the different

Structural and electronic properties of TiO₂ doped with Nb atoms

¹ S. Samaneh Ataei

^{1*} Physics Department, Kharazmi University, Karaj, Iran

Article details

Received: 2026/04/21

Accepted: 2026/05/18

Published: 2026/05/31

ISSN: 2588-493x

eISSN: 2588-4821

Correspondence email:
samaneh.ataei@khu.ac.ir



Abstract

The experimental measurements show a considerable increase of photoabsorption in the visible region and the conductivity in TiO₂ through 3% Niobium incorporation. In the present work, we theoretically study the electronic and structural properties of Niobium doped TiO₂ (at a concentration of about 3% with 2 Nb atoms) using ab-initio calculations based on solving the Kohn-Sham equations in the framework of Density Functional Theory. Our results show that substitutional Nb create a distortion of the crystal lattice around the defect and leads to increasing the distance between atoms and introducing electronic states localized mainly on adjacent Ti atoms. The calculated results related to the electronic density of states of the doped systems show the presence of electronic midgap states located at about 1 eV above the valence band edge. These electronic midgap states may result in an enhanced photoabsorption in low energy regions (e.g. in the visible light region). As the electronic properties play an important role in describing the material features our results would be used in electronic transport and energy applications.

Keywords: TiO₂, impurity, electronic properties, DFT