

خواص ساختاری و الکترونی دی اکسید تیتانیوم آلائیده با اتم‌های نئوبیوم

سیده سمانه عطائی^۱

^{۱*} دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

بر اساس مطالعات تجربی و آزمایشگاهی برای ساختارهای دی اکسید تیتانیوم آلائیده با اتم‌های نئوبیوم (Nb)، افزایش جذب نور در انرژی‌های کم 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 آلائیده نشان‌دهنده 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 آلائیده نشان‌دهنده 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.

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

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.ataei@khu.ac.ir



مقدمه

اکسیدهای فلزی کاربردهای فراوانی در حوزه‌ی انرژی، فوتوکاتالیست‌ها و فوتوولتاییک‌ها 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

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 آلایش دی اکسید تیتانیوم با اتم‌های ناخالصی باعث افزایش بازدهی و بهبود خواص فوتوکاتالیستی و رسانندگی آن می‌شود [5-7]. استفاده از اتم‌های نئوبیوم، به

عنوان ناخالصی، در آرایش دی‌اکسید 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 الکتریکی دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود. مطالعات و اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی که اخیراً انجام شده نشان می‌دهد که رسانندگی الکتریکی دی‌اکسید تیتانیوم (در فاز روتایل) آلائیده با اتم‌های نئوبیوم با افزایش غلظت ناخالصی تا مقدار بهینه‌ی 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 الکترونی دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتایل آلائیده 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 دی‌اکسید 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 مطالعه‌ی 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 دی‌اکسید تیتانیوم (در فاز روتایل) آلائیده 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 تبدیلی-همبستگی استفاده شده است. توابع موج

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 آلائیده با اتم‌های ناخالصی از ابرسلول $3 \times 3 \times 4$ شامل ۲۱۶ اتم که در آن دو اتم نئوبیوم در جایگاه مربوط به دو اتم تیتانیوم جایگزیده شده استفاده شده است. لازم به ذکر است به منظور جلوگیری از برهمکنش ناخالصی در ابرسلول‌های مجاور در محاسبات، اندازه ابرسلول به اندازه کافی بزرگ انتخاب شده است. همچنین با در نظر گرفتن نسبت تعداد اتم‌های ناخالصی به تعداد اتم‌های تیتانیوم در ابرسلول 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. این مقدار برای پارامتر هابارد بسیار نزدیک به مقداری است که از نظریه‌ی پاسخ خطی به‌دست آمده است [17].

۲- یافته‌ها

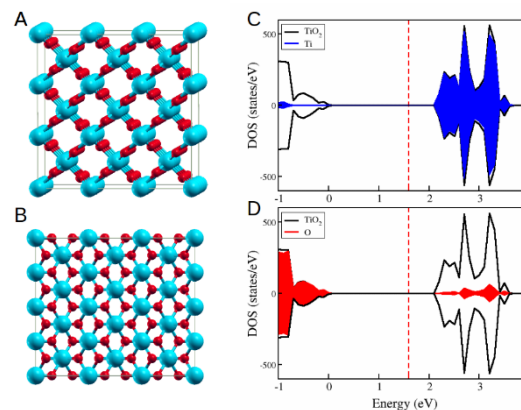
در شکل ۱ ساختار بلوری و چگالی حالات مربوط به ابرسلول ساختار دی‌اکسید تیتانیوم خالص نشان داده شده است. پارامترهای شبکه بهینه محاسبه شده برای این ساختار عبارتند از: $a = 4.64$ Å و $c = 3.01$ Å که در تطابق بسیار خوبی با مقادیر تجربی است [18].

در جدول بالا مشاهده می‌شود که مکان‌های اتمی بهینه شده در ساختارهای آلاییده منجر به اعوجاج شبکه بلوری در اطراف ناخالصی و در نتیجه افزایش فاصله بین دو اتم ناخالصی در دو ساختاری می‌شود که اتم‌های تیتانیوم در فاصله‌ی کمتری از یکدیگر قرار دارند. درحالی‌که 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 دی‌اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود:

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

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

که در آن E_{tot} نمایش دهنده‌ی انرژی کل محاسبه شده در ساختار آلاییده و خالص است. انرژی تشکیل محاسبه شده برای ساختار دی‌اکسید تیتانیوم خالص مقدار 9.38 eV است که تطابق خوبی با مقادیر تجربی و محاسبات قبلی دارد. مقدار منفی انرژی تشکیل به دست آمده نشان‌دهنده‌ی پایداری ترمودینامیکی ساختار دی‌اکسید تیتانیوم خالص است. همچنین انرژی‌های تشکیل به دست آمده برای ساختارهای آلاییده در حالت‌های اول تا سوم به ترتیب عبارتند از: 3.29 eV و 3.39 eV و 3.14 eV. این مقادیر مثبت انرژی تشکیل نشان‌دهنده‌ی پایداری بیشتر ساختار خالص نسبت به ساختارهای آلاییده است. از مقایسه‌ی انرژی‌های تشکیل به دست آمده برای ساختارهای آلاییده متوجه می‌شویم که حالت سوم نسبت به دو حالت قبلی پایدارتر است. در شکل ۲ چگالی اسپینی مربوط به ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم (با مکان‌های اتمی بهینه شده) آلاییده با دو اتم نئوبیوم در سه حالت مختلف رسم شده است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، الکترون با توزیع بارهای متفاوت در اتم‌های تیتانیوم مجاور جایگزیده شده است.



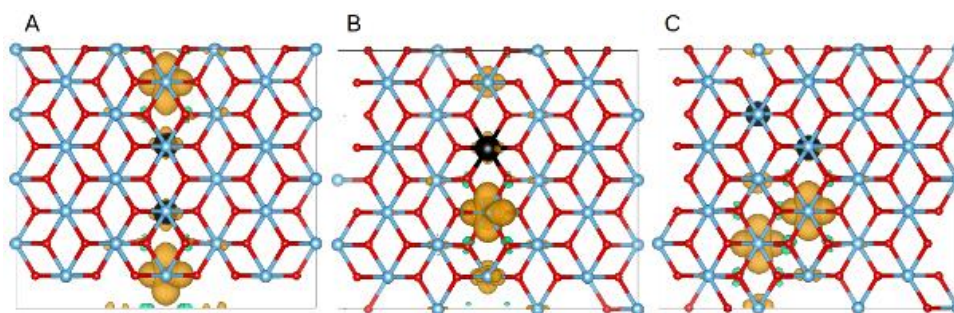
شکل ۱: ساختار بلوری (A,B) و چگالی حالات کل و جزئی محاسبه شده (C,D) برای دی‌اکسید تیتانیوم خالص.

چگالی حالات محاسبه شده در شکل ۱ نشان می‌دهد که دی‌اکسید تیتانیوم خالص نیمه رسانایی با مقدار گاف انرژی 2.2 eV است. همچنین با توجه به تصویر چگالی حالات بر اتم‌های تشکیل‌دهنده‌ی ساختار دی‌اکسید تیتانیوم مشاهده می‌شود 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 الکترون‌های مربوط به اتم تیتانیوم است.

به منظور مطالعه‌ی ساختارهای آلاییده با اتم‌های ناخالصی، دو اتم نئوبیوم در سه حالت گوناگون (با توجه به فاصله‌ی بین دو اتم تیتانیوم، به طوری که حالت اول، دوم و سوم به ترتیب متناظرند با ساختارهای رسم شده در شکل 2A, 2B, 2C) جایگزین دو اتم تیتانیوم می‌شوند. در جدول ۱ فاصله بین دو اتم تیتانیوم در ساختار خالص و فاصله بین اتم‌های نئوبیوم جایگزین شده در ساختارهای آلاییده گزارش شده است.

جدول ۱: فاصله‌ی بهینه شده (بر حسب آنگستروم) برای دو اتم تیتانیوم در ساختار بدون ناخالصی (ردیف اول) و اتم‌های ناخالصی نئوبیوم (ردیف دوم) در ساختار آلاییده برای سه حالت موردنظر

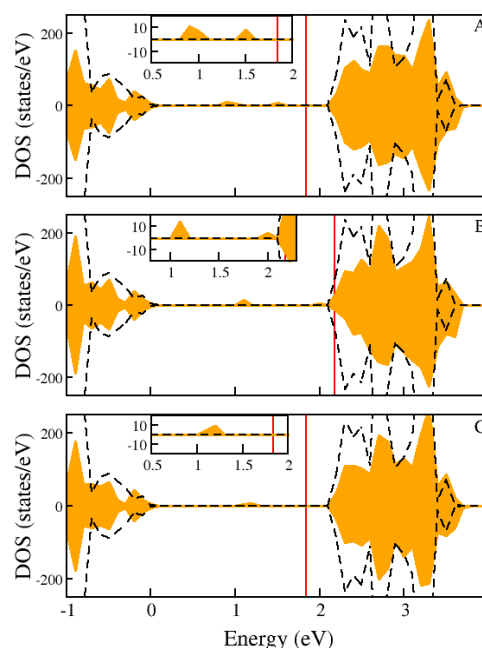
اتم‌های موردنظر	فاصله		
	فاصله در حالت اول	فاصله در حالت دوم	فاصله در حالت سوم
Ti-Ti	۳.۰۱	۴.۶۴	۳.۶۱
Nb-Nb	۳.۱۶	۴.۶۳	۳.۷۰



شکل ۲: ساختارهای واهلش یافته (بهینه شده) دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با اتم‌های نئوبیوم در حالت اول (A) و حالت دوم (B) و حالت سوم (C). چگالی الکترونی اسپینی جایگزیده روی اتم‌های تیتانیوم در مجاورت اتم‌های ناخالصی (به رنگ سیاه) در شکل با رنگ قهوه‌ای مشخص شده است.

با توجه به تغییر ناچیز بیشینه‌ی نوار ظرفیت (لبه‌ی نوار ظرفیت) در اثر افزودن ناخالصی، مرجع انرژی در رسم چگالی حالات در شکل ۳ بیشینه‌ی نوار ظرفیت است. همچنین به منظور مقایسه، چگالی حالات مربوط به ساختار خالص نیز رسم شده است. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که در حالت اول (شکل 3A) افزودن اتم‌های ناخالصی منجر به ایجاد حالات میانی در گاف نوری در انرژی‌های 1 eV و 1.5 eV بالاتر از بیشینه‌ی نوار ظرفیت می‌شود. در حالت سوم (شکل 3C) حالات میانی در گاف نوری در انرژی حدود 1 eV بالاتر از بیشینه‌ی نوار ظرفیت قرار دارد. اما در حالت دوم (شکل 3B) علاوه بر حالات میانی در گاف نوری، حالت‌های الکترونی به وجود آمده در اثر حضور ناخالصی‌ها به لبه‌ی نوار رسانش چسبیده است و انرژی فرمی بالاتر از این حالت‌ها 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 نوری ساختارهای آلاینده نشان‌دهنده‌ی افزایش میزان جذب دی‌اکسید تیتانیوم در نواحی با انرژی‌های کمتر از مقدار انرژی گاف نوری (مثلاً 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 مشاهده‌ی افزایش جذب نور در نواحی با انرژی حدود 1 eV در نتایج آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده برای ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت‌های کم از این نوع ناخالصی می‌باشد [10]. در نهایت، برای مقایسه‌ی میزان مشارکت اتم‌ها در چگالی حالات مربوط به حالات میانی،

این الکترون‌های اضافی در اثر جایگزینی اتم‌های نئوبیوم در جایگاه اتم‌های تیتانیوم به وجود می‌آید که عمدتاً اوربیتال‌های 3d در اتم‌های تیتانیوم مجاور را اشغال می‌کنند. این نتیجه نشان‌دهنده‌ی حضور یون‌های Ti^{3+} در ساختارهای آلاینده است. به منظور محاسبه‌ی ترازهای انرژی حالات الکترونی مربوط به افزودن اتم‌های ناخالصی در گاف نوری، چگالی حالات محاسبه شده در شکل ۳ رسم شده است.



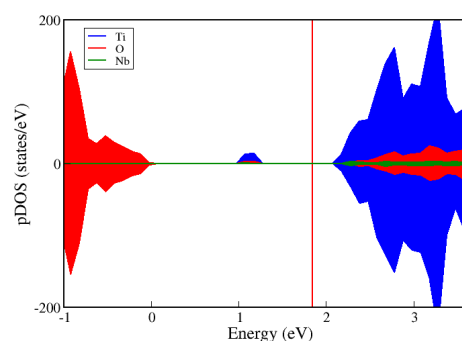
شکل ۳: چگالی حالات کل محاسبه شده برای ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با اتم‌های نئوبیوم (رنگ نارنجی) در حالت اول، دوم و سوم (به ترتیب از بالا به پایین). چگالی حالات کل محاسبه شده مربوط به ساختار خالص (خط چین) به عنوان مرجع رسم شده است.

مقدار انرژی گاف نواری (مثلا در نواحی مرئی) در طیف جذب نوری این ساختارهاست. نتایج پژوهش حاضر برای کاربردهای تکنولوژیکی دی اکسید تیتانیوم در حوزه انرژی (مانند اثرات فوتوکاتالیستی) و ترابرد الکترونی بسیار با اهمیت 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. Klemenzen 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. Mohammadizadeh, "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.

چگالی حالات تصویر شده برای هر کدام از اتم‌های تشکیل دهنده ساختار آلاییده در حالت سوم (به عنوان پایدارترین ساختار) در شکل 4 رسم شده است. با توجه به شکل 4 مشاهده می‌شود که چگالی حالات میانی در گاف نواری عمدتاً ناشی از اتم‌های تیتانیوم است که در تطابق با حالات رسم شده در شکل 2 است.



شکل 4: چگالی حالات جزئی (مربوط به اتم‌های تیتانیوم و اکسیژن و نیوبیم 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 پرکاربرد در حوزه انرژی و فوتوولتائیک شناخته شده است و آرایش آن با اتم‌های ناخالصی به منظور افزایش بازدهی و جذب در نواحی با انرژی کمتر از روش‌های رایجی است که مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این پژوهش خواص ساختاری و الکترونی دی اکسید تیتانیوم آلاییده با اتم‌های نیوبیم با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جایگزینی اتم‌های نیوبیم 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 آلاییده نشان دهنده 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 آلاییده نشان دهنده‌ی افزایش میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در نواحی با انرژی کمتر از

- 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] G. Mattioli, F. Filippone, P. Alippi and A. Amore Bonapasta, "Ab initio study of the electronic states induced by oxygen vacancies in rutile and anatase TiO_2 ", Phys. Rev. B 78, 241201, 2008.
- [18] D. T. Cromer and K. Herrington, J. Am. Chem. Soc. 77, 4708, 1955.
- [9] P. M. Weiser, W. Zimmermann, J. 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 conducting properties in pentavalent ion doped

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