فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۱، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۴۰۱

محاسبهٔ ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی TiO_2 در فاز آناتاس

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمدا... صالحی*، زهره جاودانی

گروه فیزیک، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

* salehi_h@scu.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ شهریور ۱۴۰۰

پذیرش: ۹ بهمن ۱۴۰۰

صفحه ۱ تا صفحه ۱۴

در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:
۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب TiO_2 مورد بررسی و محاسبه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافتهٔ خطی با پتانسیل کامل، در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از بستهٔ محاسباتی Wien2k انجام شده است. ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و تراکم‌پذیری حجمی این ترکیب محاسبه و با مقادیر تجربی موجود سازگاری خوبی دارد. وجود گاف نواری دلیل بر نیم‌رسانا بودن آن می‌باشد. با بررسی مشاهده می‌شود که $\varepsilon_1(\omega)$ در برخی از نقاط بازهٔ انرژی مورد نظر، دارای مقداری منفی می‌باشد. بنابراین در این محدودهٔ انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. علاوه بر خواص اپتیکی این ترکیب به دلیل اهمیتی که ضریب شکست بالای ان در صنعت دارد، مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه:

نظریه تابعی چگالی، دی‌اکسید تیتانیوم، ویژگی‌های اپتیکی، ساختار نواری، فاز آناتاس.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.20.3

۱- مقدمه

دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه ساختار رایج بروکیت[۱]، آناتاس[۲] و روتیل[۳] است که هر سه، خواص شیمیایی مشابهی دارند ولی خواص بلوری آن‌ها متفاوت است. به طوری که پایدارترین شکل این ماده ساختار روتیل است و سایر حالات در دمای به خصوصی به این حالت تبدیل می‌شوند، هم‌چنین

[۱] Brookite

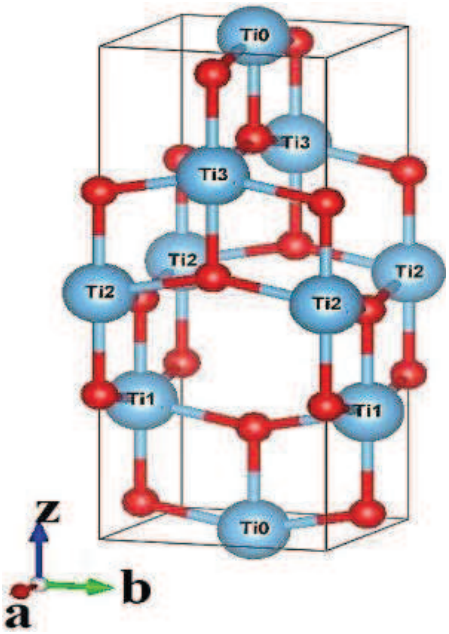
[۲] Anatase

[۳] Rutile

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

ساختار آناتاس بالاترین مصرف تجاری را داشته اما به ندرت به صورت معدنی خالص وجود دارد [۱، ۲]. ترکیبات دی‌اکسید تیتانیوم به علت داشتن کاربردهای فراوان در صنعت، مورد توجه بسیاری از محققین می‌باشند این مسئله، به خوبی اهمیت بررسی و محاسبهٔ خواص ساختاری و الکترونی دی اکسید تیتانیوم را آشکار می‌سازد. دی‌اکسید تیتانیوم به علت ضریب شکست بالا به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می‌شود. همچنین می‌تواند به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم‌های ضدآفتاب استفاده شود. دو خاصیت مهم دیگر این ماده، که آن را در زندگی بسیار کارآمد و مفید می‌سازد، خواص فوتوکاتالیستی و خود تمیزکنی آن است به همین دلیل لایه‌ای نازک از این ماده را روی سطح شیشه، کاشی و بعضی ظروف می‌نشانند تا مانع از کثیف‌شدن آن شوند [۳، ۴]. در چند سال گذشته، TiO_2 به طور گسترده به عنوان یک فوتوکاتالیست بالقوه برای تجزیهٔ CO_2 به سایر مواد، تصفیهٔ آب و تجزیهٔ آلاینده‌های خطرناک در دستگاه‌های آبی و گازی مورد مطالعه قرار گرفته است. شاید بتوان هزینهٔ کم، پایداری بالا، غیرسمی بودن و بی‌اثر بودن بیولوژیکی را از جمله دلایل توجه به این ساختار برشمرد [۵–۹]. فاز آناتاس به دلیل پایداری بالا و کاربردی که در زمینهٔ سلول‌های خورشیدی، تصفیهٔ آب و هوا و درمان سرطان داشت، مورد بررسی قرار گرفت [۱۰، ۱۱]. در مقالات مختلف اصلاح ساختاری این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است به عنوان مثال پژوهشگران با آلایش فلزات و غیرفلزات، ترکیب آن با سایر نیمرساناها و یا اصلاح سطح آن با کمک اسیدهای معدنی، تلاش در بهبود خواص آن داشته‌اند [۱۲–۱۴].



شکل ۱- سلول واحد برای ساختار آناتاس.

با آلایش فلزاتی نظیر S، C، N و B می‌توان ظرفیت جذب این ترکیب را از فرابنفش به نور مرئی انتقال داد [۱۵–۱۸] و لذا باید در ابتدا ظرفیت جذب این ترکیب در حالت خالص به خوبی مورد بررسی قرار گیرد. در بخش اول این مقاله به منظور تأییدی بر نتایج سایر پژوهش‌های انجام شده، بهینه سازی ساختاری و خواص الکترونی این ترکیب مورد بررسی قرار گرفته است و در بخش دوم به بررسی همه جانبهٔ پارامترهای مربوط به خواص اپتیکی پرداخته شده است و در این مسیر نظریهٔ تابعی چگالی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از تقریب امواج بهبودیافتهٔ خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار Wien2k انجام می‌گیرد [۱۹]. هم‌چنین با توجه به

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

اینکه در مقاله آراجو لوپز[1] و همکاران [۲۰] تقریب‌های مختلف برای محاسبهٔ پتانسیل تبادلی همبستگی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج GGA(PBE) با نتایج تجربی هم‌خوانی مناسبی داشته است لذا در این مقاله نیز از تقریب PBE [۲۱، ۲۲] استفاده شده است.

در محاسبهٔ حالت انبوههٔ ترکیب، همگرایی انرژی برابر با ۰,۰۰۱ ریدبرگ و دقت همگرایی بار برابر با ۰/۰۰۰۱ در نظر گرفته شده است. میزان انرژی جداسازی با در نظر گرفتن میزان بار خارج کره‌های مافین- تین برابر با ۶- ریدبرگ قرار داده شده است.تعداد نقاط K، بردارهای موج در منطقهٔ اول بریلوئن، با معیار میزان همگرایی انرژی برای این ترکیبات بهینه‌شده و مقدار آن (۱۴ × ۷ × ۷) ۶۰۰ است. مقدار بهینه شدهٔ Rk_{max}، حاصل‌ضرب کوچک‌ترین شعاع کرهٔ مافین- تین در عدد قطع بردار موج، برابر ۷ می‌باشد که مقادیر بهینه‌شدهٔ آن‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

۳- نتایج

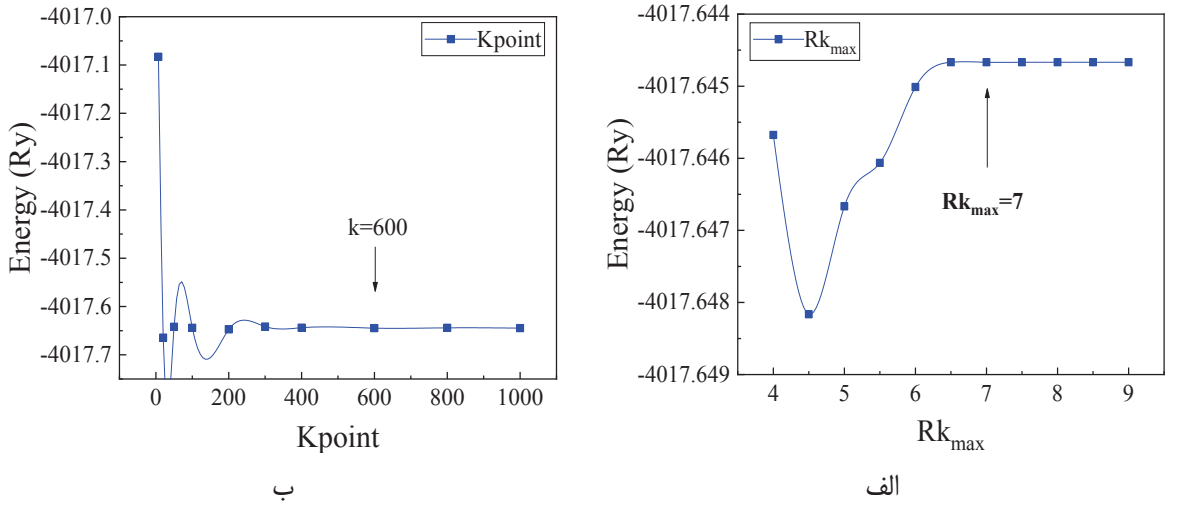
۳-۱- پارامترهای ساختاری

در محاسبات مبتنی بر نظریهٔ تابعی چگالی، با مقایسهٔ انرژی مربوط به حجم‌های مختلف سلول واحد، پایدارترین حالت دستگاه (کم‌ترین انرژی) و پارامترهای ساختاری بهینه به‌دست می‌آید. یکی از مهم‌ترین پارامترهای ساختاری، ثابت شبکه است که به‌عنوان تأیید نظری محاسبه می‌شود. تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادلهٔ مورناگون به شکل زیر به‌دست می‌آید [۲۳]:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'}\left(\frac{V}{V_0}\right) + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B'-1} \qquad (۱)$$

که در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B مدول حجمی و 'B مشتق آن است.

فاز آناتاس متعلق به گروه فضایی $I4_1/amd$ می‌باشد که سلول واحد آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



ب الف

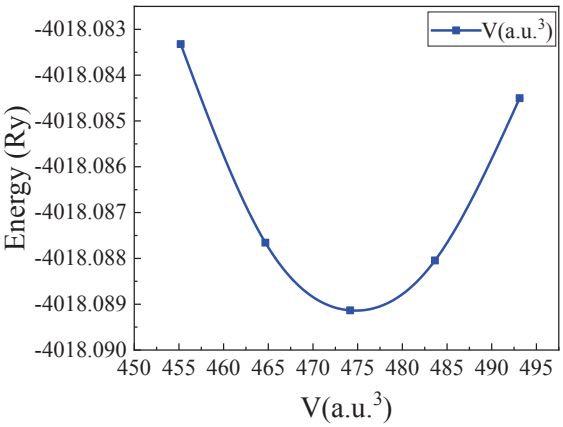
شکل ۲- نمودار تغییرات انرژی بر حسب مقادیر مختلف (الف) Rk_{max} و (ب) k-point ترکیب TiO_2 با استفاده از تقریب GGA.

[1] Araujo-Lopez

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

لذا مقدار بهینه هر دو ثابت شبکه a و c باید محاسبه شود. با استفاده از نمودار انرژی بر حسب حجم ترکیب TiO_2، که در شکل ۲ نشان داده شده، می‌توان حجم بهینه و از روی آن پارامترهای ساختاری را محاسبه نمود. نتایج به‌دست آمده برای ثابت‌های شبکه و بقیهٔ پارامترهای ساختاری با دیگر داده‌های موجود مقایسه و در جدول ۱ آورده شده‌اند. بنابراین مدول حجمی، مشتق آن و پارامترهای شبکه از طریق کمینه منحنی انرژی بر حسب حجم (شکل ۳) به دست می‌آیند.



شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ساختار آناتاس.

همان‌طور که از این جدول مشاهده می‌شود، نتایج محاسبات انجام شده سازگاری نسبتاً خوبی با نتایج نظری و تجربی را بیان می‌کند و درصد اختلاف بیانگر سازگاری خوب این روش با نتایج به دست آمده توسط دیگران می‌باشد.

۳-۲- ساختار نواری

ساختار نواری، ویژه مقادیر انرژی الکترون‌ها بر حسب بردارهای موج الکترونی مجاز در فضای وارون (فضای k) در راستای تقارنی خاصی در منطقهٔ اول بریلوئن را نشان می‌دهد. با محاسبهٔ ساختار نواری هر ترکیب می‌توان به ماهیت بلور و خواص آن پی برد. با کمک این ساختار می‌توان به محاسبهٔ گاف نواری بلورها و پیش‌بینی خواصی نظیر رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب پرداخت و نوع گاف را به لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن بررسی نمود.

علاوه بر آن می‌توان اتم‌ها و اربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی دستگاه دارند، شناسایی نمود. ساختار نواری ترکیب TiO_2 در راستای خطوط تقارنی با تقریب شیب تعمیم‌یافته در بازهٔ ۲- تا ۶ الکترون‌ولت در شکل ۴ رسم شده است.

همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود ترکیب TiO_2 دارای

جدول ۱- پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار و مقایسه با دیگران برای فاز آناتاس.

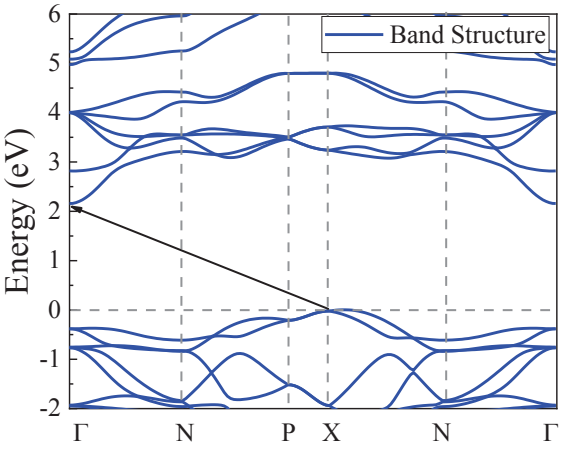
کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر	کار نظری دیگران [۲۵]	کار تجربی [۲۴]
a (Å)	۳/۸۱	۳/۸۲۸	۳/۷۸۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲/۱	۴/۴	---
c (Å)	۹/۷۲	۹/۷۸	۹/۵۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲/۱	۲/۷	---
c/a	۲/۵۵	۲/۵۶	۲/۵۴
B_0 (GPa)	۷/۲	۷/۷	---
B'	۲/۹	۱/۱	---

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

گاف نواری غیرمستقیم در راستای X به Γ با بزرگی۲/۱۶ الکترون‌ولت است لذا به عنوان یک ترکیب نیم‌رسانای عمدتاً یونی شناخته می‌شود [۲۶] و با توجه به این که اکسیدهای جامد نیم‌رسانا، فوتوکاتالیست‌های مناسبی هستند لذا TiO_2 نیز به عنوان فوتوکاتالیست به کار می‌رود [۲۷] و در زمینهٔ تصفیهٔ هوا [۲۸] و آب [۲۹] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در جدول ۲ گاف نواری ترکیب TiO_2 با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده و با مقدار تجربی گاف مقایسه شده است. هم‌چنین در منابع مختلف و بر اساس تقریب‌های مختلف بین ۲ تا ۲/۱۴ الکترون‌ولت گزارش شده است [۶].



شکل ۴- ساختار نواری ترکیب TiO_2 با استفاده از تقریب GGA

یکی دیگر از نتایج مهمی که با استفاده از چگالی حالت‌ها به‌دست می‌آید نحوهٔ مشارکت اربیتال‌های ظرفیت اتم‌های مختلف در منحنی چگالی حالت‌ها است.

در شکل ۵ منحنی چگالی حالت‌های کل و حالت‌های جزئی ترکیب TiO_2 در بازهٔ انرژی از ۲- تا ۶ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ الف نشان داده شده است سهم اتم‌های تیتان در چگالی حالت‌ها بیش‌تر از اکسیژن است با توجه به شکل ۵ ب و ۵ ج زیرا اربیتال dx^2y^2 اتم Ti بیش‌ترین مشارکت را در چگالی حالت‌های نوار ظرفیت و رسانش داشته است و برای اتم اکسیژن نیز بیش‌ترین مشارکت مربوط به اربیتال p_y است.

۳-۳- ویژگی های اپتیکی

یکی از مهم‌ترین موضوعات برای مطالعه و تحقیق، بررسی خواص اپتیکی مواد است. این خواص در تعیین و شناسایی مواد جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی و ساخت ابزارهای الکترواپتیکی کاربرد دارند. خواص اپتیکی جامدات، به واسطهٔ نتایج مربوط به توابع دی‌الکتریک و پاسخ مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۳۰].

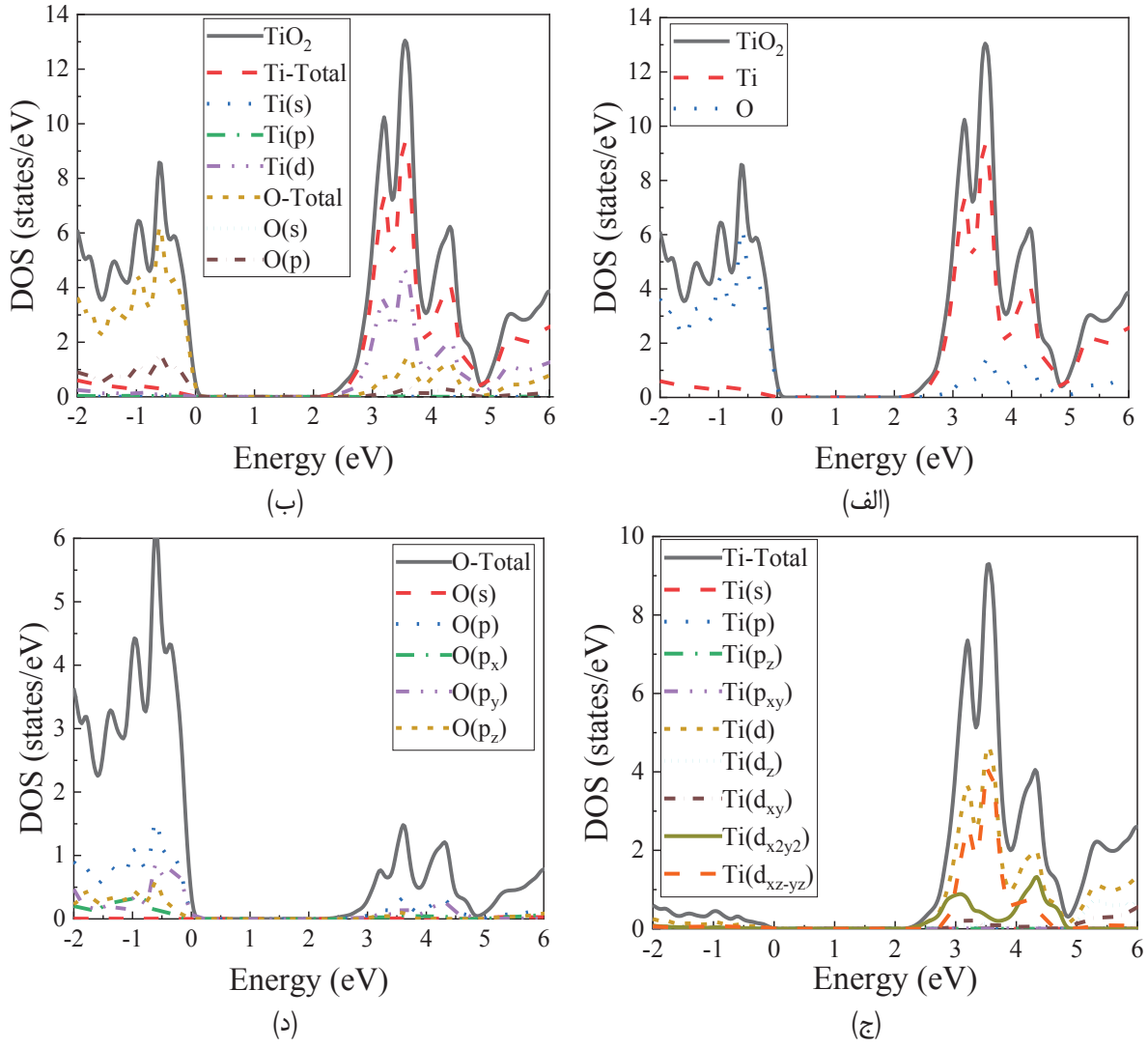
تابع پاسخ عمدتاً به‌صورت گذار الکترون می‌باشد. اولین نوع گذار، گذار درون نواری است که ناشی از تحریک پلاسمون‌های حجمی (جذب به وسیلهٔ الکترون‌های آزاد است. این گذار متناظر با برانگیختگی یک الکترون از حالتی زیر تراز فرمی به حالتی بالای انرژی فرمی، اما در همان نوار است [۳۱] و گذار دوم مربوط به گذارهای بین نواری است که الکترون‌ها از ترازهای انرژی زیرسطح فرمی به ترازهای بالای سطح فرمی گذار می‌کنند.

جدول ۲- گاف نواری ترکیب TiO_2 محاسبه شده دراین کار همراه با داده‌های دیگر موجود

کار تجربی [۲۰]	کار نظری دیگران [۲۰]	کار حاضر	کمیت محاسبه شده
۳/۲	۲	۲/۱۶	گاف نواری بر حسب الکترون‌ولت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]



شکل ۵- نمودار الف) چگالی حالت‌های کل و ب) تا د)چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ ترکیب TiO_2

کلیهٔ خواص اپتیکی یک دستگاه از روی تابع دی‌الکتریک قابل محاسبه است. رابطهٔ کرامرز–کرونیگ سهم‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به یکدیگر مرتبط می‌کند. تابع دی‌الکتریک با پاسخ بلور به میدان‌های الکترومغناطیسی تعیین می‌شود، این تابع از سهم‌های حقیقی، $\varepsilon_1(\omega)$، و موهومی، $\varepsilon_2(\omega)$، به‌صورت $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک از معادلهٔ زیر به‌دست می‌آید [۳۲]:

$$e_1(w) = 1 + \frac{2}{p} P \int_0^{\infty} \frac{w' e_2(w) dw}{(w'^2 - w^2)} \qquad (۲)$$

در شکل ۶ الف سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب TiO_2 با استفاده از تقریب GGA رسم شده است. با محاسبهٔ سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک دستگاه به صورت $n_0(\omega)=\sqrt{\varepsilon_1(0)}$ تعیین می‌شود. سهم موهومی تابع دی‌الکتریک متناظر با نقاط بحرانی در گذارهای بین نواری است و از اهمیت خاصی برخوردار است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

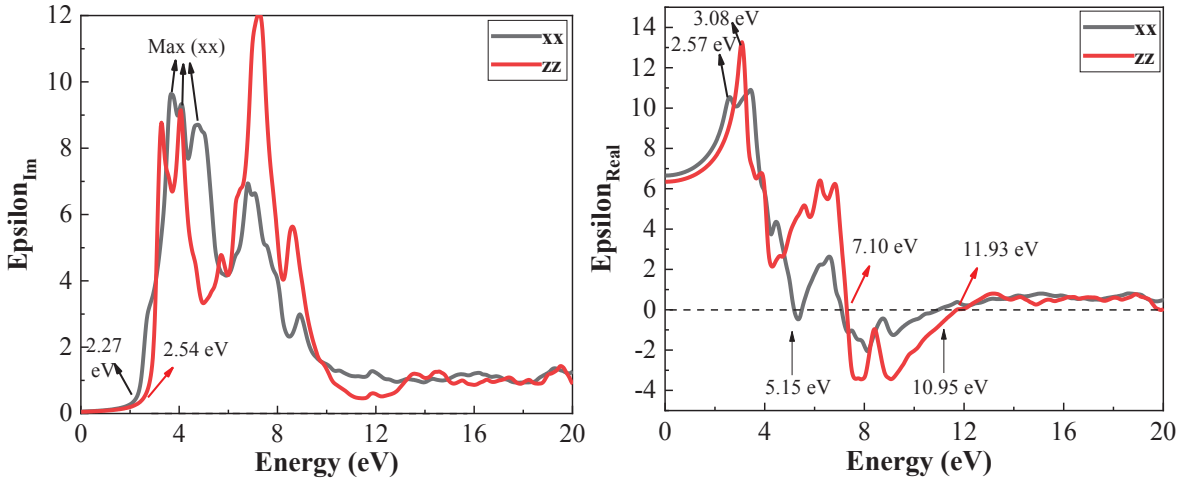
[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

سهم موهومی آن با رابطهٔ زیر داده می‌شود [۳۲]:

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum\int\langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_i)\times\delta(E_f-E_i-\omega)d^3k \quad (۳)$$

در این رابطه M ماتریس دو قطبی، i و j حالت‌های اولیه و نهایی، تابع توزیع فرمی برای حالت iام و انرژی الکترون در حالت iام است. از نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب مشاهده می‌شود که این سهم ابتدا با افزایش انرژی زیاد شده و سپس کاهش می‌یابد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک TiO_2 به‌ترتیب در انرژی‌های ۲/۵۷ و ۳/۰۸ الکترون‌ولت در راستاهای x، و Z بیشینه می‌شود و سپس روند کاهشی می‌گیرد تا صفر شوند. ریشه‌های $\varepsilon_1(\omega)$ مفهوم فیزیکی دارند و در واقع شرط لازم برای وجود پلاسمون‌های حجمی در ماده هستند. هم‌چنین در ناحیه‌ای که $\varepsilon_1(\omega)$ منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرایندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب TiO_2 در راستای X(Z) در بازهٔ انرژی تقریبی (۷ تا ۱۲) ۵ تا ۱۱ الکترون ولت، $\varepsilon_1(\omega)$ دارای مقدار منفی می‌باشد و مقادیر کوچک‌تر از صفر را به خود اختصاص داده است. بنابراین در این بازهٔ انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. از روی نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب مشاهده می‌شود که $\varepsilon_1(\omega)$ در راستای x در چند انرژی مختلف صفر می‌شود که می‌تواند انرژی لازم برای وجود پلاسمون حجمی در ماده باشد. سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب TiO_2 محاسبه و نمودارهای آن در راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA در شکل ۶ ب مشخص شده است. با توجه به گاف نواری ترکیب TiO_2 مشاهده می‌شود که سهم موهومی تابع دی‌الکتریک برای این ترکیب در انرژی‌های کم‌تر از گاف نواری صفر است. بنابراین اگر انرژی فوتون کم‌تر از انرژی گاف باشد نمی‌تواند الکترون را در ماده جابجا نماید.

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب TiO_2 تا قبل از انرژی ۲ eV دارای تغییراتی آرام است که ناشی از جذب فوتون‌های کم‌انرژی است و منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند. اما بعد از انرژی ذکرشده، سهم موهومی به‌صورت ناگهانی افزایش می‌یابد، که این امر بیانگر جذبی است که به‌دنبال آن، گذارهای میان نواری رخ می‌دهد.



شکل ۶- نمودار(الف) سهم حقیقی و(ب) سهم موهومی تابع دی‌الکتریک با استفاده از تقریب GGA.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

نقاط بیشینهٔ دیگری که در نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک مشاهده می‌شود انرژی لازم برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می‌دهند. بر اساس قاعدهٔ گزینش گذار برای حالت‌هایی که تغییر در اندازه حرکت زاویه‌ای آن‌ها یک باشد امکان‌پذیر است. برای ترکیب TiO_2 در طیف سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، در راستای x سه قلهٔ شاخص در انرژی‌های ۳٫۶۵، ۴٫۰۶ و ۴٫۷۴ الکترون‌ولت و در راستای z سه قله در انرژی‌های ۳٫۲۷، ۴٫۰۱ و ۵٫۵۰ الکترون‌ولت مشاهده می‌شوند. گاف اپتیکی به دست آمده از تقریب GGA به‌ترتیب برابر با ۲٫۱۶ الکترون‌ولت است که با نتایج به‌دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد. در جدول ۳ مقدار گاف اپتیکی و ضریب شکست استاتیکی در راستاهای X، و Z با استفاده از تقریب GGA برای ترکیبTiO_2 آورده شده است.

۳-۴- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست یک ماده به برهم‌کنش‌های اتمی میکروسکوپی، قطبش و چگالی موضعی وابسته است. برای این ترکیب در راستاهای X و Z مقدار ضریب شکست استاتیکی در انرژی صفر به‌صورت $n_{xx}(0)=\sqrt{\varepsilon_{xx}(0)}$ و $n_{zz}(0)=\sqrt{\varepsilon_{zz}(0)}$ محاسبه می‌شود. بر اساس تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید [۳۲]:

$$n(\omega)=\sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)|+\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)}{2}} \qquad (۴)$$

ضریب خاموشی پارامتر دیگری است که میزانی از جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد، موج الکترومغناطیسی به راحتی از آن عبور می‌کند و اگر پرتو موج الکترومغناطیسی به سختی وارد ماده‌ای شود یعنی دارای ضریب خاموشی بالا است. رابطهٔ ضریب خاموشی و تابع دی‌الکتریک به‌صورت زیر است [۳۲]:

$$k(\omega)=\sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)|-\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)}{2}} \qquad (۵)$$

نمودار ضریب شکست ترکیب TiO_2 در شکل ۷ الف در راستاهای x و z در بازهٔ انرژی از صفر تا ۲۰ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است. از نمودارهای شکل ۷ الف برای ضریب شکست TiO_2در راستای x، و Z مشاهده می‌شود که برای هیچ یک از راستاها برتری خاصی وجود ندارد و رفتاری مشابه سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک دارد. مقادیر محاسبه شدهٔ ضریب شکست برای ترکیب TiO2 با استفاده از تقریب GGA، در راستاهای X، و Z به ترتیب ۲/۶۵ و ۲/۳۴ می‌باشد.

قله‌های بیشینه‌ای که در نمودارهای ضریب شکست مشاهده می‌شود نشان‌دهندهٔ این موضوع است که در این نقاط عبور امواج الکترومغناطیسی از ماده به حداقل می‌رسد و بعد از آن ضریب شکست روند کاهشی دارد یعنی در انرژی‌های بالاتر امواج می‌توانند از ماده عبور نمایند.

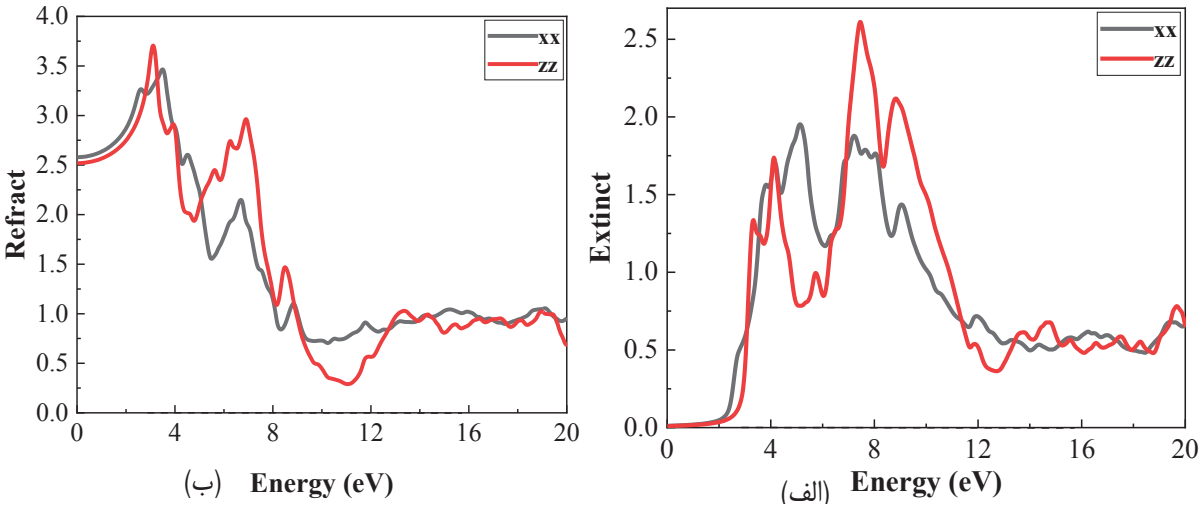
با توجه به این که TiO_2 جزء مواد با ضریب شکست بالا به

جدول ۳- مقدار گاف اپتیکی و ضریب شکست در راستاهای x، y و z با استفاده از تقریب GGA+U

ترکیب	جهت	گاف اپتیکی(eV)	ε (0)	ضریب شکست استاتیکی
TiO_2	X	۲٫۲۷	۶/۶۵	۲/۵۸
	Z	۲٫۵۴	۶/۳۴	۲/۵۲

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]



شکل ۷- نمودار (الف) ضریب شکست و (ب) ضریب خاموشی ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

حساب می‌آید پیش‌بینی می‌شود که کاربرد گسترده‌ای در فیلترهای نوری، لنزها، بازتابنده، موجبر نـــــــوری، فیلم های ضد انعکاس، سلول‌های خورشیـــــــــدی و مـــواد محصورکننده برای دیودهای ساطع نور (LED) داشته باشد [۳۳].

نمودار ضریب خاموشی ترکیب در راستاهای مختلف در شکل ۷ ب در بازهٔ انرژی از صفر تا۲۰ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است.

در محدودهٔ انرژی‌های کم‌تر از ۶ الکترون‌ولت، ضریب خاموشی ترکیب در راستای z دارای مقدار کم‌تری می‌باشد، بنابراین عبور آسان‌تری را برای موج الکترومغناطیس در این محدوده‌ها پیش‌بینی می‌نمایند. با توجه به نمودارهای مربوط به ضریب شکست، ضریب خاموشی، سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، می‌توان فهمید که ضریب شکست روندی مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مشابه سهم موهومی تابع دی‌الکتریک دارد، که این امر با توجه به روابطی که این کمیت‌ها از آن پیروی می‌کنند، دور از انتظار نبود.

۳-۵- ضریب جذب

ضریب جذب عبارت است از اتلاف نور طی عبور از ماده و از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

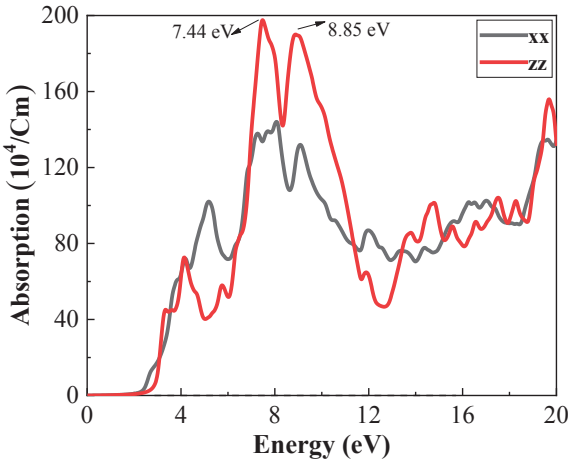
$$\alpha(\omega)=\frac{2\omega}{c}k(\omega) \qquad (۶)$$

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نشان‌دهندهٔ جذب می‌باشد، نمودار ضریب جذب و سهم موهومی تابع دی‌الکتریک شباهت زیادی به یکدیگر دارند. هم‌چنین به‌دلیل این‌که ضریب جذب و خاموشی رابطهٔ مستقیم با هم دارند نمودارهای آن‌ها تا حدودی شبیه به هم است. ضریب جذب در انرژی‌های پایین افزایش می‌یابد، علت این امر را می‌توان افزایش چگالی حالت‌ها در انرژی‌های پایین، در نزدیکی سطح فرمی دانست. نمودار ضریب جذب ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۸ در بازهٔ انرژی صفر تا ۲۰ الکترون‌ولت در راستاهای مختلف آورده شده است. از نمودار ضریب جذب اپتیکی ترکیب مشاهده می‌شود در انرژی‌های ۷/۴۴ و ۸/۸۵ الکترون‌ولت، در راستای z مقدار جذب بیشینه است. لذا در این انرژی‌ها بلور هیچ شفافیتی از خود نشان نمی‌دهد. در

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

انرژی‌های بیش‌تر از گاف طیف، این ماده دارای پاشندگی است که ناشی از گذارهای بین نواری است.



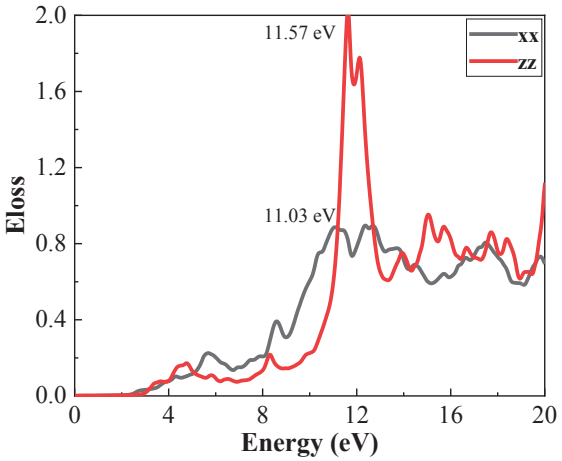
شکل ۸- نمودار ضریب جذب ترکیب ر راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

۳-۶- تابع اتلاف

اسپکتروسکوپی اتلاف انرژی الکترون، روش قدرتمندی در تجزیه و تحلیل حالت‌های تحریک شده بالای تراز فرمی است. این طیف دربردارنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به داخل حالت‌های اشغال شده در نوار ظرفیت است. طیف اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحرک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت باشد. رابطهٔ بین تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف انرژی به‌صورت زیر است [۳۴]:

$$ELOSS = -\mathrm{Im}\frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2} \qquad (۷)$$

شکل ۹ تابع اتلاف در راستاهای x و z برای ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم را نشان داده شده است. قلهٔ اصلی در نمودار طیف تابع اتلاف، همان قلهٔ پلاسمونی است و ماده در بسامدهای بالاتر از آن به‌صورت شفاف رفتار می‌کند. ممکن است چندین قله برای یک ماده در نمودار تابع اتلاف وجود داشته باشد. در ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در شکل ۸ بزرگ‌ترین قلهٔ تابع اتلاف در راستاهای x و z به‌ترتیب در انرژی‌های ۱۱/۰۳ و ۱۱/۵۷ الکترون‌ولت قرار دارد. مواد در بسامدهای پایین‌تر از بسامد پلاسما به‌عنوان نیم‌رسانا و دربسامدهای بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می‌کنند، نتیجه‌ای که می‌توان گرفت این است که بلور به ازای انرژی‌های بزرگ‌تر از ۱۱/۰۳ و ۱۱/۵۷ الکترون‌ولت به‌عنوان فلز رفتار می‌کند.



شکل ۹- نمودار تابع اتلاف ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم در راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA.

۳-۷- بازتابندگی

رابطهٔ بازتابندگی، R، ضریب شکست، n، و خاموشی، k، به صورت زیر است [۳۲]:

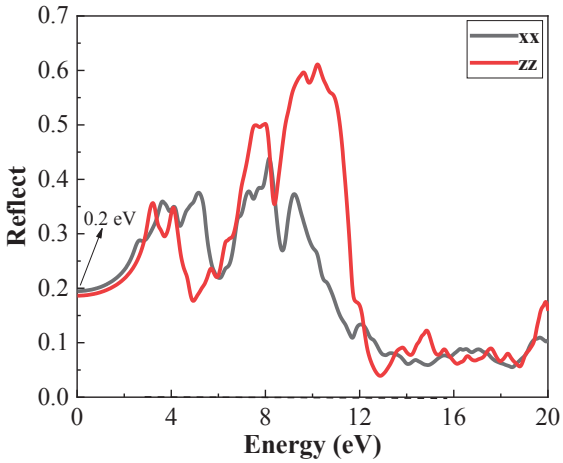
$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}. \qquad (۸)$$

نمودار بازتابندگی ترکیب در شکل ۱۰ رسم شده است. تغییر ضریب بازتابندگی با طول موج مانند ضریب شکست و ضریب خاموشی است و در طول موج بی‌نهایت (انرژی صفر) ضریب بازتابندگی به مقدار ۰/۲ می‌رسد. در محدوده‌ای از انرژی که

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

سهم موهومی تابع دی‌الکتریک زیاد است، مقدار ضریب بازتابندگی نیز زیاد می‌شود.



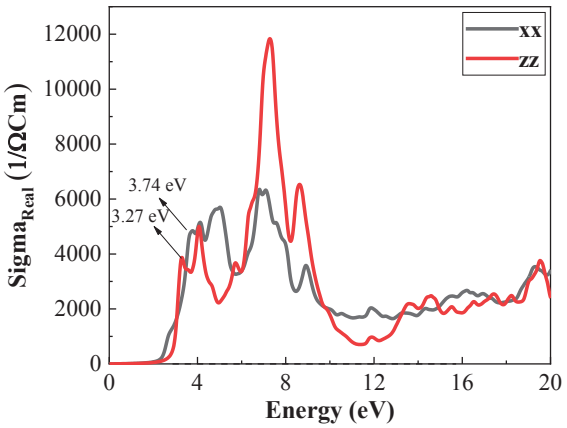
شکل ۱۰- نمودار ضریب بازتابندگی ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

۳-۸- رسانندگی اپتیکی

طیف رسانندگی اپتیکی به بخش موهومی تابع دی‌الکتریک مربوط است و رابطه آن به شکل زیر می‌باشد:

$$\sigma(\omega) = \frac{-i\omega}{4\pi}\varepsilon(\omega). \qquad (۹)$$

در منحنی رسانندگی اپتیکی چندین بیشینه وجود دارد که متناظر با برانگیختگی پلاسمون‌های حجمی است و توسط الکترون‌های عبوری از نوار ظرفیت به نوار رسانش ایجاد می‌شوند [۱۵]. الکترون‌های ترازهای اشغال‌شده در اثر جذب فوتون فرودی به ترازهای اشغال نشده در بالای سطح فرمی برانگیخته می‌گردند که با آن گذار بین‌نواری و به جذب فوتون‌ها توسط الکترون، جذب بین‌نواری گفته می‌شود. در شکل ۱۱ نمودار تغییرات رسانندگی برحسب انرژی برای TiO_2 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تابش موج الکترومغناطیس، در راستاهای x و z اولین بیشینه رسانندگی در راستای x و z به ترتیب در ۳,۷۴ و ۳,۲۷ الکترون ولت رخ می‌دهد و همه مقدار بیشینه‌های رسانندگی بعدی نیز در محدوده انرژی فرابنفش از موج فرودی قرار میگیرد (بالاتر از ۳,۱ الکترون‌ولت) که با توجه به خاصیت نیم‌رسانایی ترکیب، این امر دور از انتظار نبوده است.



شکل ۱۱- نمودار سهم حقیقی رسانندگی با واحد ΩCm/۱ ترکیب راستاهای x و z با استفاده از تقریب GGA+U.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی با استفاده از بستهٔ محاسباتی Wien2k با تقریب شیب تعمیم‌یافته انجام شده است. ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و تراکم‌پذیری حجمی این ترکیبات محاسبه و در مقایسه با مقادیر تجربی موجود سازگاری دارد. ساختار نواری بیان‌گر گاف نواری ۲,۱۶ الکترون‌ولت می‌باشد و لذا برای کاربرد به عنوان یک فوتوکاتالیست بسیار مناسب است و در زمینهٔ تصفیهٔ آب و هوا به کار گرفته می‌شود. هم‌چنین چگالی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

حالت‌های کل ضمن تأیید نتایج ساختار نواری، بیان‌گر مشارکت اربیتال های مختلف را بیان می‌کند. در مواردی که $\varepsilon_1(\omega)$ دارای مقادیر کوچک‌تر از صفر است در این بازهٔ انرژی هیچ موجی در ترکیب منتشر نمی‌گردد. تغییرات آرام سهم موهومی ناشی از جذب فوتون‌های کم‌انرژی است، که این منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند. لذا در این انرژی‌ها بلور هیچ شفافیتی از خود نشان نمی‌دهد و دارا بودن ضریب شکست بالای آن نیز منجر به کاربرد در زمینه ساخت فیلترهای نوری، لنزها، بازتابنده و موجبر نوری می‌شود. علاوه براین گاف نواری اپتیکی ترکیب با نتایج به‌دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد.

مراجع

[1]. W. Kohn and R. Mod, Structural and electronic properties of titanium dioxide, Phys. 71, (1999) 1258.

[2]. B. Kim, D. Byun and J. Kee, Structural and electronic properties of titanium dioxide, Phys. 41, No 1, (2002) 222-226.

[3]. R. M. MartinY Density functional theory of electrons in materials physics, 598 SCM, (2004).

[4]. N. Poddar, S. Mukherjee, M. Gupta, Anatase phase evolution and its stabilization in ion beam sputtered TiO_2 thin films, Thin Solid Films, 666, 113-120 (2018).

[5]. L. Rossetti, et al., CO_2 photoconversion to fuels under high pressure: effect of TiO_2 phase and of unconventional reaction conditions. Catalysis Science & Technology, 5(9), (2015) 4481-4487.

[6]. R. Venkatkarthick, R., et al., Eco-friendly and facilely prepared silica modified amorphous titania (TiO_2–SiO_2) electrocatalyst for the O_2 and H_2 evolution reactions. Catalysis Science & Technology 5(11), (2015) 5016-5022.

[7]. J. Chen, et al., The application of heterogeneous visible light photocatalysts in organic synthesis. Catalysis Science & Technology 6(2), (2016) 349-362.

[8]. H. Chen, et al., ZnO modified TiO_2 nanotube array supported Pt catalyst for HCHO removal under mild conditions. Catalysis Today, 264, (2016) 23-30.

[9]. L. A. Ferrari, et al., Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO_2 and ZnO catalysts. Catalysis Today, 241 m (2015) 40-46.

[10]. X. Liu, et al., UV and visible light photo electrocatalytic bactericidal performance of 100% {1 1 1} faceted rutile TiO_2 photoanode. Catalysis Today, 224, (2014) 77-82.

[11]. Y. Luan, et al., Synthesis of efficient nanosized rutile TiO_2 and its main factors determining its photodegradation activity: roles of residual chloride and adsorbed oxygen. The Journal of Physical Chemistry C, 116(32), (2012) 17094-17100.

[12]. K. Kočí, et al., Effect of silver doping on the TiO_2 for photocatalytic reduction of CO_2. Applied Catalysis B: Environmental, 96 (3-4), (2010) 239-244.

[13]. J. Yang, et al., Heterostructured TiO_2/WO_3 porous microspheres: preparation, characterization and photocatalytic properties. Catalysis Today, 201, (2013) 195-202.

[14]. X. Zhang, et al., Exceptional performance of photoelectrochemical water oxidation of single-crystal rutile TiO_2 nanorods dependent on the hole trapping of modified chloride. Scientific reports 6(1), (2016) 1-8.

[15]. G. Zhang, et al., Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO_2 for photocatalytic destruction of microcystin-LR. Applied catalysis B: environmental, 144, (2014) 614-621.

[16]. N. Todorova, et al., N and N, S-doped TiO_2 photocatalysts and their activity in NOx oxidation. Catalysis today 209, (2013)41-46.

[17]. G. G. Bessegato, J. C. Cardoso, and M.V. B. Zanoni, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO_2 nanotube anodes. Catalysis Today 240, (2015) 100-106.

[18]. R. P. Cavalcante, et al., Synthesis and characterization of B-doped TiO_2 and their performance for the degradation of metoprolol. Catalysis Today 252, (2015) 27-34.

[19]. P. Blaha, K. Schwarz, Madsen G. K. H, Kvasnicka D. and Luitz J., "Wien2k: An augmented plane Wave + local orbitals program for calculating crystal properties",

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

Vienna University of Technology, Austria (2019).
[20]. E. Araujo-Lopez, L. Alcala Varilla, N. Seriani, and J. A. Montoya, "TiO_2 anatase's bulk and (001) surface, structural and electronic properties: A DFT study on the importance of Hubbard and van der Waals contributions", Surface Science, 653(11), (2016) 187–196.
[21]. D. C. Langreth, and J. P. Perdew, "Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works," Physical Review B 21, (1980)5469 -5493.
[22]. J. P. Perdew, and Y.Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," Physical Review B 45, (1992) 13244-13249.
[23]. F. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proc Natl Acad Sci U S A. 30 (9) (1944) 244–247.
[24]. D. T.Cromer and K. Herrington, Optical transitions in solids, Chem. Soc77, (1955) 4708.
[25]. M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni"Structure and energetics of stoichiometric TiO_2 anatase surfaces, Phys. Rev. B 63, (2001) 155409.
[26]. A. Beltran, et al., Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO_2. Surface science, 490 (1-2), (2001) 116-124.
[27]. S. Chen, and Y. Liu, Study on the photo catalytic degradation of glyphosate by TiO_2 photo catalyst. Chemosphere 67 (5), (2007) 1010-1017.
[28]. C. Ao, and S. Lee, Indoor air purification by photocatalyst TiO_2 immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. Chemical engineering science 60 (1), (2005) 103-109.
[29]. S. Y. Lee, and S. J. Park, TiO_2 photo catalyst for water treatment applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19 (6), (2013) 1761-1769.
[30]. C. A. Draxl and J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method", Journal of Computer Physics Communications, 175 (1), (2006) 1-14.
[31]. M. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, "Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions", Journal of Physical Review B, 68 (11), (2003) 115433.
[32]. E. Hwang and S. Sarma, "Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene", Journal of Physical Review B 75 (20), (2007) 205418.
[33]. P. Tao, L. Yu, A. Rungta, A. Viswanath, J. Gao, C. Brian, R. Benicewicz, R. W. Siegel and L. S. Schadler, "TiO_2 nanocomposites with high refractive index and transparency", Journal of Materials Chemistry 21, (2011) 18623-18629.
[34]. M. Dresselhaus, "Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids", (2001).

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 11, No. 2, 2022

Ab Initio Calculations of Structural, Electronical and Optical Properties of TiO_2 in Anatase Phase

H. salehi*, Z. Javdani

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

* salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this Paper, the structural, electronic and optical properties of TiO_2 compound are investigated and calculated. The calculations were performed using the full potential linear augmented plane wave (PP-PW) method within density functional theory (DFT) and using the Wien2k package. Structural properties such as lattice constants, bulk modulus and compressibility of this combination are calculated and are well compatible with existing experimental values. The presence of a band gap is the reason why it is semiconductor. The study shows that in some points of the energy interval, it has a negative value. Therefore, no waves are emitted in the composition in this energy range. In addition to the optical properties of this compound, due to its importance in the industry, its high refractive index was investigated.

Keywords: Density funvtional theory, Titanium dioxide, Optical properties, band structure, Phase anatase.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.3.3]