

## مطالعه اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه ۳d و نقص تهی جای اکسیژن روی $TiO_2$ آناتاز و روتیل

سید محمود اسفندفرد<sup>۱</sup>، محمدرضا الهی فرد<sup>۲</sup>، رضا بهجت‌منش اردکانی<sup>۱</sup> و هادی کارگر<sup>۱</sup>

۱. گروه شیمی، بخش علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اردکان

پست الکترونیکی: mrelahifard@ardakan.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۹/۱۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵)

### چکیده

در این کار، ابتدا انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن در ساختارهای  $TiO_2$  آناتاز و روتیل، در اثر جایگزینی Ti با فلزهای ۳d، مورد بررسی قرار گرفت. سپس اثر همزمان ناخالصی فلزهای واسطه ۳d و نقص تهی جای اکسیژن روی پایداری آناتاز نسبت به روتیل و همچنین ساختار الکترونی آنها مطالعه شد. محاسبه‌های سامانمند انرژی شکل‌گیری، پایداری بلوری، ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی نمونه‌های  $TiO_2$  آناتاز و روتیل آلائیده به فلزهای واسطه ۳d همراه با نقص اکسیژن و نیز بدون نقص اکسیژن، با استفاده از FHI-aims، که یک بسته نرم‌افزاری بر پایه نظریه تابعی چگالی توسعه یافته است، انجام شده‌اند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که ناخالصی‌های کاتیونی جایگزین شده می‌توانند بر انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن اثر قابل ملاحظه‌ای بگذارند به گونه‌ای که همه ناخالصی‌ها به جز Zn و Mn انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را به گونه قابل توجهی کاهش دادند که خود عامل افزایش غلظت نقص و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیزگری است. همچنین محاسبه‌های این پژوهش نشان می‌دهند که از میان همه ناخالصی‌ها، تنها Fe می‌تواند در حضور نقص اکسیژن، از استحاله آناتاز به روتیل جلوگیری کند. تجزیه و تحلیل نتایج محاسبه‌های ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی ساختارها نشان می‌دهد که حضور نقص تهی جای اکسیژن در هر دو ساختار آناتاز و روتیل، علاوه بر ایجاد ترازهای پر در زیر نوار هدایت که منجر به بروز نیمه‌هادی از نوع n می‌شود، گاف انرژی را نیز افزایش می‌دهد. همچنین همزمان با نقص تهی جای اکسیژن، عناصر واسطه ۳d جایگزین شده، ترازهای ناخالصی ایجاد می‌کنند که با روند منظمی از نوار هدایت به سمت نوار ظرفیت با افزایش عدد اتمی ناخالصی جابه‌جا می‌شوند. در اینجا، با عناصر Fe، Ni، Co و Cu ترازهای ناخالصی در وسط گاف نواری ظاهر می‌شوند که باعث گسترش ناحیه برانگیختگی به سمت مرئی خواهند شد. آنالیز محاسبه‌های چگالی حالت‌های الکترونی جزئی نشان می‌دهد که اوربیتال‌های ۳d عناصر واسطه سهم اصلی را در ترازهای ناخالصی دارند.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیزگرهای مبتنی بر  $TiO_2$ ، آناتاز و روتیل، نقص تهی جای اکسیژن، فلزهای واسطه، چگالی حالت‌های الکترونی

### ۱. مقدمه

نیم‌رسانای نوع n با گاف نواری پهن است. تیتانیا به دلیل

ویژگی‌هایی مانند خاصیت فوتوکاتالیزگری، بهای پایین، خشی

تیتانیم دی‌اکسید (تیتانیا) با فرمول شیمیایی  $TiO_2$ ، یک

دوره‌ها و به تبع آن خواص فیزیکی و شیمیایی تفاوت داشته باشند. بخشی از این تفاوت‌ها، اختلاف در سطح ویژه، جدایش سطحی بارها و ترکیب آنها، تشکیل واسطه‌ها، جذب و دفع اکسیژن در اثر تابش و جذب گروه‌های آبی و هیدروکسیل هستند. تیتانیا به گونه معمول در دو فاز اصلی خود استفاده می‌شود، فاز تعادلی روتیل و فاز شبه پایدار آناتاز، که از راه فرایندهای گرمایی به روتیل تبدیل می‌شود. آناتاز، به جای روتیل، همیشه نخستین فاز بلوری تشکیل شده در بسیاری از روش‌های سنتز است و علت آن وجود یک مجموعه انعطاف‌پذیرتر از هشت وجهی  $TiO_6$  بوده که چهار لبه به اشتراک می‌گذارد. از طرفی آناتاز به خاطر سطوح بالاتر ناحیه سطحی و بنابراین فعالیت بیشتر، عملکرد فوتوکاتالیزگری برتری را نشان می‌دهد. پژوهش‌های گسترده حاکی از برتری عملکرد فوتوکاتالیزگری فاز آناتاز به دلیل گاف انرژی غیرمستقیم (که باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد) در قیاس با گاف انرژی مستقیم روتیل، سطح ویژه بالاتر و اندازه دانه کوچک‌تر آن است. از طرفی، گاف انرژی بالا، در حدود ۳-۳.۲ الکترون ولت که تنها در اثر نور فرابنفش که سهم کوچکی (۰.۵-۰.۳٪) را از انرژی خورشیدی دارد فعال می‌شود از معایب بزرگ تیتانیای خالص است. برای گسترش محدوده جذب تا منطقه مرئی دو روش کلی وجود دارد: ۱- کاهش درصد استوکیومتری اکسیژن نسبت به تیتانیم که با وارد کردن ترازهایی به محدوده گاف نواری تیتانیا، سبب افزایش جذب در محدوده مرئی می‌شود [۶] و [۷]. این روش همچنین برای بالا بردن زمان باز ترکیب الکترون-حفره از فرایند به دام انداختن اکسایون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸].

۱- آلیاژ  $TiO_2$  از راه جایگزینی اتم‌های Ti با دیگر کاتیون‌ها مانند عنصرهای واسطه  $d$  که به دلیل شعاع یونی نزدیک به Ti آسان‌تر جایگزین می‌شوند. گزارش‌های نظری و تجربی متعدد نشان داده‌اند که ناخالصی‌ها می‌توانند فعالیت فوتوکاتالیزگری  $TiO_2$  را از طریق وارد کردن تراز ناخالصی یا نازک‌سازی گاف انرژی بهبود بخشند [۹-۱۴].

هر دو فرایند، موجب بروز اثرهای زیر می‌شوند:

بودن از لحاظ شیمیایی، طبیعت آمفوتری سطح، غیرسمی و زیست سازگار بودن، در زمینه‌های گوناگونی مانند انرژی تجدید شدنی، ایجاد خاصیت خود تمیزشوندگی و حذف آلاینده‌های زیست محیطی، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. به خاطر سطوح انرژی نوارهای هدایت و ظرفیت آن، تیتانیا به عنوان یک کاتالیزگر نوری با عملکرد بالا معرفی می‌شود که قادر به تولید هیدروژن از فرایند شکافتگی آب (هیدروژن خورشیدی) و اکسید کردن انواع مولکول‌های آلی بر اثر نور خورشید است. تیتانیا مانند دیگر فوتوکاتالیزگرهای نیم‌رسانا، واکنش‌ها را از فرایند تولید جفت‌های الکترون-حفره (اکسایون‌ها) با تابش فراتر از گاف انرژی نیمه رسانا، تسهیل می‌کند.

هدف اصلی فوتوکاتالیزگرهایی مانند تیتانیا، تجزیه مواد آلی است که برای سلامت انسان و محیط زیست زیان‌آور هستند. اکسایش فوتوکاتالیزگری قادر است جایگزین روش‌های مرسوم گندزایی شود (به دلیل این‌که، این روش‌ها دارای فرآورده‌های جانبی سرطان‌زا و خطرناک‌اند) [۱-۵]. تیتانیا دارای سه بس‌ریخت اصلی آناتاز، روتیل و بروکیت است. تشکیل این سه نوع ساختار، به شدت وابسته به دما است. تیتانیا دارای پنج بس‌ریخت دیگر نیز هست که در فشار بالا و با شرایطی خاص سنتز می‌شوند که بسیار ناپایدار و دارای ساختار مکعبی هستند. از لحاظ ترمودینامیکی، روتیل فاز پایدار تیتانیا است، در حالی که دو فاز آناتاز و بروکیت شکل‌های نیم‌پایدار هستند و به گونه برگشت‌ناپذیر با گرما دادن به روتیل تبدیل می‌شوند. بروکیت با ساختار راست لوزی (ارتورومبیک) خواصی مشابه با روتیل دارد و خاصیت فوتوکاتالیزگری آن کمتر از آناتاز گزارش شده است. گاف نواری بروکیت در حدود ۳.۴ الکترون ولت گزارش شده است. افزون بر این، بروکیت به ندرت در غلظت‌های زیاد دیده شده است در نتیجه بیشتر فازهای آناتاز و روتیل مورد بررسی قرار می‌گیرند. هر دو ساختار بلوری آناتاز و روتیل دارای ساختار چهاروجهی (تتراگونال) می‌باشند. تفاوت این دو فاز در اتصال اکتاهدال‌های آنها به یکدیگر است که این امر سبب می‌شود، این دو فاز در کمیت‌هایی چون زیست‌شناختی

مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. محاسبه‌ها

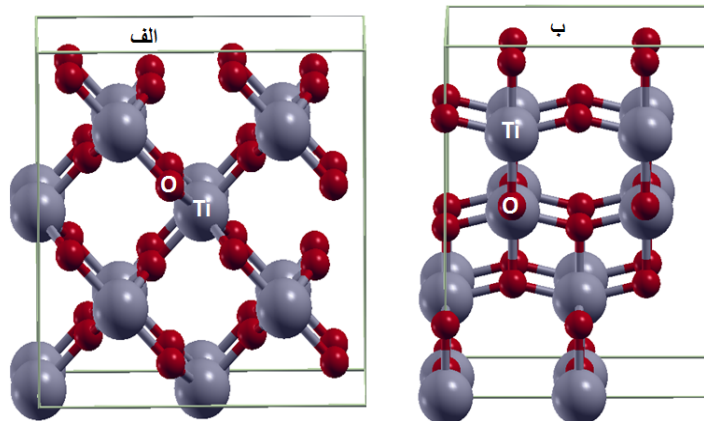
نتیجه‌های محاسبه‌های این کار با استفاده از کد FHI-aims، که یک بسته نرم‌افزاری بر پایه نظریه تابعی چگالی توسعه یافته است به دست آمده‌اند [۲۱]. همه محاسبه‌ها با در نظر گرفتن اثر اسپین برای همه الکترون‌های دستگاه به عنوان روش پتانسیل کامل انجام شد. روش تقریبی (GGA) و با فرم (PBE) برای محاسبه انرژی همبستگی - تبدلی استفاده شد [۲۲]. معیارهای همگرایی انرژی کل و نیرو برای چرخه خودسازگار با دو کمیت  $sc\_accuracy\_forces$  و  $sc\_accuracy\_etot$  به ترتیب بر روی  $10^{-6} \times 5$  الکترون ولت و  $0.01$  الکترون ولت بر آنگستروم تنظیم شدند [۲۳].

یاخته واحد  $TiO_2$  روتیل، چهاروجهی با  $a=4.594 \text{ \AA}$  و  $c=2.959 \text{ \AA}$  است که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. هر اتم Ti به چهار اکسیژن نزدیک‌ترین همسایه و دو اکسیژن دومین همسایه نزدیک متصل شده است. طول پیوند Ti-O متناظر با اتم‌های نزدیک‌ترین همسایه و دومین همسایه نزدیک اندکی متفاوت است (۱,۹۴۹ در برابر ۱,۹۸۰ آنگستروم). آاناتاز یک شبکه چهاروجهی با چهار واحد  $TiO_2$  بر یاخته واحد شامل زنجیره‌ای از هشت وجهی‌های  $TiO_6$  کمی کشیده را تشکیل می‌دهد (شکل ۱ (ب)) پیوند Ti-O تا حد زیادی یونی با مقداری سهم کووالانسی است [۲۴]. برای بررسی اثر آلابدگی، ما یک اتم Ti در ابریاخته  $2 \times 2 \times 2$  و ابریاخته  $4 \times 4 \times 2$  اتمی  $2 \times 2 \times 1$  را با یک اتم فلز واسطه به ترتیب برای روتیل و آاناتاز را با سطح آلابدگی ۶,۲۵٪ در مکان‌های شبکه Ti، جایگزین کردیم. سپس آسایش یونی ساختارها را در مش‌بندی بهینه اجرا و از آنجا انرژی‌های ابریاخته آاناتاز و روتیل را به دست آوردیم. در این مرحله ابتدا انرژی تشکیل نقص اکسیژن را در غلظت ۳,۱۲۵٪ با حذف یک اتم اکسیژن در ساختار ابریاخته آاناتاز و روتیل بررسی نمودیم و سپس با آلابدن آاناتاز و روتیل از فرایند جایگزینی یک اتم Ti با عنصرهای فلزهای واسطه ردیف سوم یعنی عناصر Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

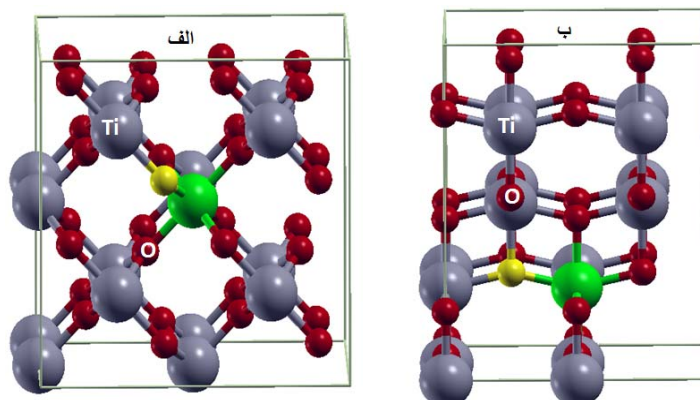
(۱) کاهش گاف انرژی، (۲) جدایش بارها و در نتیجه کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره، (۳) ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف و در نتیجه گسترش ناحیه برانگیختگی از فرابنفش به مرئی [۱۵-۱۸].

در این میان، نقص تهی جای اکسیژن، در اکسیدهای فلزی اهمیت بسیار دارد. پان و همکاران گزارش کردند که ویژگی‌های  $TiO_2$  وابسته به نقص تهی‌جاها اکسیژن مانند ویژگی‌های کاهشی و جذب تجزیه‌ای، نوری، الکترونیکی و ساختاری، تأثیر شدیدی بر عملکرد فوتوکاتالیزگری  $TiO_2$  دارند. حذف یک اتم اکسیژن خنثی در تیتانیا، دو الکترون اضافی در شبکه باقی می‌گذارد که به همین دلیل،  $TiO_2$  به عنوان یک اکسید نیم‌رسانا قابل کاهش همراه با تشکیل گونه‌های  $Ti^{3+}$  شناخته می‌شود. به عنوان مثال، مشاهده شده است که پس از ایجاد جای خالی O، یک قله کوچک در طیف نشری الکترون از بلورهای یکتایی آاناتاز در حدود انرژی پیوند ۱ الکترون ولت، پدیدار می‌شود که به گونه‌های  $Ti^{3+}$  اختصاص دارد [۱۹].

به طور کلی آلابدگی و نقص تهی‌جای اکسیژن، هر دو می‌توانند بر ساختارهای بلوری و الکترونی و در نتیجه عملکرد دستگاه تأثیر بگذارند [۲۰]، هرچند مطالعات زیادی بر روی  $TiO_2$  آلابیده شده با فلزهای واسطه به صورت تجربی و نظری انجام شده ولی وجود نتایج متناقض در مورد اثر این فلزهای جمع‌بندی راجع به سازوکار عملکرد آنها را به تعویق انداخته است. از آنجا که برتری عملکرد فاز آاناتاز نسبت به روتیل و همچنین اثر مثبت وجود نقص تهی‌جای اکسیژن تأیید شده است. لذا در این کار به بررسی اثر فلزهای واسطه ردیف سوم (۳d) روی انرژی تشکیل نقص اکسیژن و پایداری آاناتاز (همراه با نقص) نسبت به روتیل (همراه با نقص) با روش محاسبه‌های بر پایه نظریه تابعی چگالی پرداخته شده است. در ادامه به مطالعه ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی آاناتاز و روتیل خالص و آلابیده در حضور یا عدم حضور نقص تهی‌جای اکسیژن پرداختیم. در این مطالعه دو اثر ناخالصی و نقص روی ساختار الکترونی آاناتاز و روتیل یعنی ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری و همچنین انرژی گاف اصلی



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار بلوری مدل محاسبه‌ای ابرباخته ۴۸ اتمی، (الف) روتیل و (ب) آناز.ا.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار بلوری مدل محاسبه‌ای ابرباخته ۴۸ اتمی آلییده با ناخالصی فلز واسطه همراه با نقص تهی جای اکسیژن برای (الف) روتیل و (ب) آناز. اتم ناخالصی و محل نقص تهی جای اکسیژن به ترتیب با دایره‌های سبز و زرد مشخص شده است.

نواری و چگالی حالت‌های الکترونی برای تمام ساختارها انجام شد. برای ساختار نواری مسیر زیر در نظر گرفته شد.

$$\Gamma (0/0 \ 0/0 \ 0/0) - X (0/0 \ 0/5 \ 0/5) - \Gamma - Z (0/5 \ 0/5 \ 0/5) - N (0/0 \ 0/5 \ 0/0) - P (0/25 \ 0/25 \ 0/25) - Z - X - P.$$

### ۳. نتیجه‌ها و بحث

#### ۳.۱. $TiO_2$ (آناز و روتیل) خالص

ثابت‌های شبکه  $a$  و  $c$  برای آناز (روتیل) ۳٫۷۵ و ۹٫۶۱ (۴٫۵۷ و ۲٫۹۴) آنگستروم محاسبه شدند. همه این ضرایب در توافق خوبی با مشاهده‌های پیشین هستند و از مقادیر تجربی ۱٪ تفاوت دارند [۲۸-۳۰].

Cu, Zn میزان پایداری نسبی آناز به روتیل را با آلییدن هر یون بررسی نمودیم.

در مرحله بعد، همزمان با آلییدن فلزهای واسطه، نقص اکسیژن را اعمال کرده و میزان پایداری آناز و روتیل را محاسبه می‌نماییم. مطابق با نتایج تحقیق‌های نظری قبلی، پایدارترین ترتیب قرار گرفتن ناخالصی و نقص تهی جای اکسیژن نسبت به همدیگر در هر دو ساختار ابرباخته آناز و روتیل به صورتی است که ناخالصی و نقص در نزدیک‌ترین فاصله نسبت به هم قرار می‌گیرند که در این کار نیز لحاظ شده است [۲۵-۲۷]. شکل ۲ پایدارترین صورت را نمایش می‌دهد.

در نهایت با استفاده از ساختارهای بهینه، محاسبات ساختار

جدول ۱. کمیت‌های شبکه آنتاز و روتیل خالص و آلییده همراه با نقص اکسیژن.

درصد تغییر حجم یاخته آلییده	درصد تغییر حجم یاخته آلییده	درصد تغییر حجم در فاز روتیل	درصد تغییر حجم در فاز آنتاز	حجم ابریاخته در فاز روتیل (Å <sup>۳</sup> )	حجم ابریاخته در فاز آنتاز (Å <sup>۳</sup> )	دستگاه (ساختار)
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	۰	۰	۵,۴۹	۵,۷۷	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub>
۴,۵۷	۰,۳۵	۰	۰	۵,۴۹	۵,۷۷	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub>
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۳,۴۶	۱,۳۹	۵,۶۸	۵,۸۵	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Sc
۷,۲۷	۰,۵۲	-۳,۴۶	۱,۳۹	۵,۶۸	۵,۸۵	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Sc
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲,۱۸	-۰,۳۴	۵,۳۷	۵,۷۵	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /V
۲,۶۸	۰	-۲,۱۸	-۰,۳۴	۵,۳۷	۵,۷۵	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /V
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲	۰,۱۷	۵,۳۸	۵,۷۶	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Cr
۰	۰,۷۰	-۲	۰,۱۷	۵,۳۸	۵,۷۶	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Cr
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲,۵۵	۰,۸۷	۵,۳۵	۵,۸۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Mn
۲,۷۰	۱,۷۵	-۲,۵۵	۰,۸۷	۵,۳۵	۵,۸۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Mn
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲,۷۳	۰,۸۷	۵,۳۴	۵,۸۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Fe
۲,۷۰	۱,۲۲	-۲,۷۳	۰,۸۷	۵,۳۴	۵,۸۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Fe
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲,۷۳	-۰,۵۲	۵,۳۶	۵,۷۴	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Co
۰	-۰,۳۵	-۲,۷۳	-۰,۵۲	۵,۳۶	۵,۷۴	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Co
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	-۲,۵۵	-۰,۸۷	۵,۳۵	۵,۷۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Ni
۰	۰,۱۸	-۲,۵۵	-۰,۸۷	۵,۳۵	۵,۷۲	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Ni
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	۰,۷۲	۰	۵,۵۳	۵,۷۷	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Cu
۵,۰۶	۰,۱۷	۰,۷۲	۰	۵,۵۳	۵,۷۷	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Cu
دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در روتیل	دارای نقص نسبت به یاخته آلییده بدون تهی جای اکسیژن در آنتاز	۱,۶۴	۰,۸۷	۵,۵۸	۵,۸۰	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Zn
۵,۲۸	-۰,۱۷	۱,۶۴	۰,۸۷	۵,۵۸	۵,۸۰	با تهی جای اکسیژن TiO <sub>۲</sub> /Zn

متصل است. ثابت‌های شبکه ابریاخته برای همه ساختارهای TiO<sub>۲</sub> آلییده شده محاسبه شد. برای TiO<sub>۲</sub> خالص، ثابت‌های شبکه ابریاخته در آنتاز (روتیل)  $a$  و  $c$  به ترتیب ۷,۵۶۴ و ۹,۵۶۴ (۹,۲۱۰ و ۵,۹۲۰) آنگستروم هستند.

نقص تهی جای اکسیژن سبب انبساط ساختارهای آنتاز و روتیل خالص و همراه با ناخالصی می‌شود. جدول ۱ کمیت‌های شبکه آنتاز و روتیل خالص و آلییده همراه با نقص اکسیژن را نشان می‌دهد. از بین تمام ساختارها فقط در ساختارهای آنتاز همراه با ناخالصی کبالت و روی، ایجاد ناخالصی باعث انقباض نسبی ساختار شده است. انبساط ساختار را می‌توان به تغییر حالت اکسایش Ti و اتم ناخالصی که نزدیک نقص اکسیژن واقع شدند مرتبط دانست، جایی که با کاهش حالت اکسایش در اثر حذف اکسیژن، شعاع یونی بزرگتر و در نتیجه حجم یاخته افزایش می‌یابد. این اثر در ساختار روتیل که فاصله بین اتم‌ها کمتر است مشهودتر است. نتایج این پژوهش نشان داد که

در این کار،  $\Delta E$  به صورت  $E(r\text{-TiO}_2) - E(a\text{-TiO}_2)$  تعریف می‌شود و بیانگر میزان پایداری فازی در TiO<sub>۲</sub> است.  $\Delta E$  مثبت اشاره به این دارد که از نگاه انرژی  $a\text{-TiO}_2$  از  $r\text{-TiO}_2$  مطلوب‌تر است. محاسبات DFT ارائه شده نشان می‌دهند که  $a\text{-TiO}_2$  به میزان ۱/۶۵ الکترون ولت برای ابریاخته ۴۸ اتمی از  $r\text{-TiO}_2$  پایدارتر است که با نتیجه‌های نظری پیشین همخوانی دارد اما گزارش شده است که چنین حد کوچک پایداری، بسته به شرایط رشد بلور و حضور ناخالصی‌ها، امکان تثبیت  $a\text{-TiO}_2$  را از میان برده و تبدیل فازی از  $a\text{-TiO}_2$  به  $r\text{-TiO}_2$  برگشت‌ناپذیر می‌شود [۳۱ و ۳۲].

### ۲.۳. محاسبه انرژی نقص تهی جای اکسیژن

اتم فلز واسطه (TM) در ساختارهای  $\text{TMTi}_{15}\text{O}_{32}$  به شش اتم O مجاور متصل شده است و یک هشت وجهی مرکز حجمی را شکل می‌دهد اما در ساختارهای  $\text{TMTi}_{15}\text{O}_{31}$  به پنج اتم O

دهد. نکته آخر آن که، تنها حضور همزمان ناخالصی آهن و نقص تهی جای اکسیژن استحاله آاناتاز به روتیل را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. به طوری که اختلاف انرژی  $\text{Fe-TiO}_2$  آاناتاز و روتیل همراه با نقص اکسیژن  $1/8$  الکترون ولت است که از اختلاف میان آاناتاز و روتیل خالص با  $1/65$  الکترون ولت بیشتر است.

همان طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهند بیشتر ناخالصی‌ها سبب کاهش چشمگیر انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن شده که خود عامل مهمی در افزایش فعالیت نور کاتالیزگری است. در عین حال، حضور همزمان ناخالصی‌های  $\text{Cd}$  و نقص غالباً استحاله آاناتاز به روتیل را افزایش داده که این امر درصد فاز روتیل در ترکیب نهایی تیتانیا را افزایش داده و در نتیجه می‌تواند باعث کاهش فعالیت فوتوکاتالیزگری شود. بنابراین دو ضریب مهم اثرگذار بر فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا یعنی تبدیل فازی آاناتاز به روتیل و ایجاد نقص تهی جای اکسیژن که بسیار وابسته به شرایط سنتز است در تضاد با یکدیگر عمل می‌کنند که این خود می‌تواند دلیل وجود نتیجه‌های متناقض تجربی از اثر ناخالصی‌ها در تغییر فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا باشد. با این حال، از میان ناخالصی‌ها، آهن نه تنها انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را کاهش می‌دهد (در توافق با نتایج نظری قبلی [۳۷])، بلکه همراه با نقص اکسیژن، سرعت استحاله آاناتاز به روتیل را نیز کاهش می‌دهد که در اینجا به عنوان کاراترین ناخالصی برای بالاتر بردن فعالیت نورکاتالیزگری تیتانیا پیشنهاد می‌شود.

### ۳.۳. ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی

در این تحقیق دو تغییر، متأثر از حضور همزمان ناخالصی و نقص، یعنی ظهور ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری و مقدار انرژی گاف اصلی (فاصله بین نوار ظرفیت و نوار هدایت بدون در نظر گرفتن ترازهای ناخالصی) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی برای آاناتاز و روتیل خالص و همراه با نقص تهی جای اکسیژن را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، برای هر دو ساختار آاناتاز

درصد افزایش حجم یاخته روتیل نسبت به یاخته آاناتاز بیشتر است.

انرژی‌های تشکیل نقص تهی جای اکسیژن در ساختارهای آاناتاز و روتیل خالص و همراه با ناخالصی‌ها طبق رابطه زیر محاسبه شدند:

$$E_f = E(\text{O}) + \mu(\text{O}) - E(\text{بدون نقص}) - E(\text{دستگاه با نقص})$$

که در آن،  $E$  (دستگاه بدون نقص) و  $E$  (دستگاه با نقص) انرژی کل  $a\text{-TiO}_2$  و  $r\text{-TiO}_2$  خالص و همراه با ناخالصی‌ها به ترتیب بدون نقص تهی جای و با نقص تهی جای اکسیژن است پتانسیل‌های شیمیایی اتم‌های  $\text{O}$  و  $\text{Ti}$  باید معادله

$$\mu(\text{Ti}) + 2\mu(\text{O}) = \mu(\text{TiO}_2)$$

را برآورده سازند [۳۳].

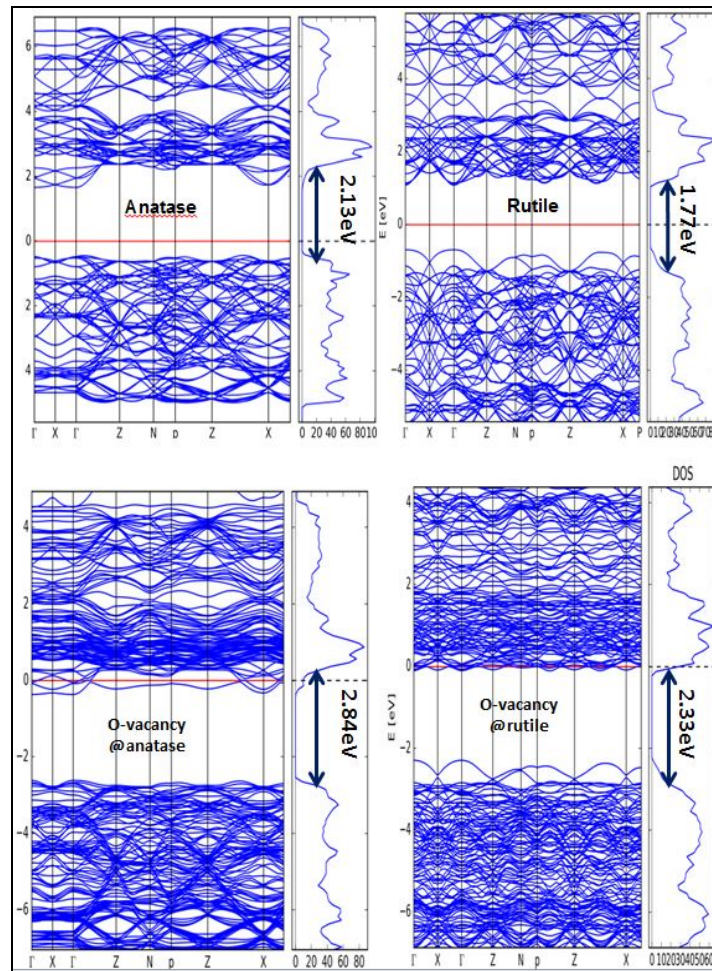
در شرایط عادی  $\mu(\text{O})$  پتانسیل شیمیایی اکسیژن برابر با نصف انرژی حالت پایه مولکول  $\text{O}_2$  در نظر گرفته می‌شود [۳۴].

جدول ۲ انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را در ساختارهای  $a\text{-TiO}_2$  و  $r\text{-TiO}_2$  خالص و همراه با ناخالصی‌ها بیان می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن برای  $a\text{-TiO}_2$  و  $r\text{-TiO}_2$  به ترتیب برابر  $4/70$  و  $4/25$  الکترون ولت است که با محاسبه‌های قبلی همخوانی دارد [۳۵ و ۳۶]. همچنین نتایج نشان می‌دهند که تقریباً تمام ناخالصی‌ها، انرژی لازم برای تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را کاهش می‌دهند که این خود می‌تواند عامل افزایش عملکرد آنها باشد در این میان عنصرهای اسکاندیوم، نیکل و کبالت در داخل ساختار تیتانیا، انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن را به ترتیب با  $1/95$ ،  $1/38$  و  $2/36$  الکترون ولت در ساختار روتیل و  $2/22$ ،  $1/68$  و  $2$  الکترون ولت در ساختار آاناتاز نسبت به سایر عنصرها به کمترین حد خود می‌رساند. از میان ناخالصی‌ها  $\text{Cu}$ ،  $\text{Zn}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{Cr}$  و  $\text{Sc}$  مشابه با حالت تیتانیا خالص، ایجاد نقص در فاز روتیل نسبت به آاناتاز با انرژی کمتری را مقدور می‌سازد و مابقی عنصرها یعنی  $\text{V}$ ،  $\text{Mn}$  و  $\text{Fe}$  باعث تسریع ایجاد نقص در آاناتاز نسبت به روتیل می‌شوند (پایین تر بودن انرژی تشکیل نقص در آاناتاز نسبت به روتیل) که می‌تواند عملکرد آنها را در شرایط عادی افزایش



جدول ۲. انرژی تشکیل نقص تهی جای اکسیژن در ساختارهای  $r$ -TiO<sub>۲</sub> و  $a$ -TiO<sub>۲</sub> خالص و همراه با ناخالصی‌ها.

$\Delta E(\text{eV}) \Delta^F(a\text{-TiO}_2) - \Delta^F(r\text{-TiO}_2)$	انرژی تشکیل $r$ -TiO <sub>۲</sub>	انرژی تشکیل $a$ -TiO <sub>۲</sub>	دستگاه (ساختار)
۱,۲۰۲۵۸۷۸	۴,۲۴	۴,۷۰	TiO <sub>۲</sub> با تهی جای اکسیژن
۰,۹۳۹۱۹۸۸۸	۱,۹۵	۲,۲۲	Sc/TiO <sub>۲</sub> با تهی جای اکسیژن
۱,۴۹۵۹۲۸۷۵	۴,۵۸	۴,۵۷	V/TiO <sub>۲</sub> با تهی جای اکسیژن
۱,۲۰۴۳۶۲۳۴	۳,۱۴	۳,۳۵	TiO <sub>۲</sub> /Cr با تهی جای اکسیژن
۱,۵۲۳۹۳۲۶۰۵	۵,۱۰	۴,۹۱	TiO <sub>۲</sub> /Mn با تهی جای اکسیژن
۱,۹۱۴۹۸۳۰۵	۳,۳۲	۲,۸۹	TiO <sub>۲</sub> /Fe با تهی جای اکسیژن
۱,۰۶۴۵۳۴۱۷	۲,۳۶	۲	TiO <sub>۲</sub> /Co با تهی جای اکسیژن
۰,۹۷۰۳۰۷۵۴	۱,۳۸	۱,۶۸	TiO <sub>۲</sub> /Ni با تهی جای اکسیژن
۱,۰۰۶۴۸۵۷۰۳	۳,۸۷	۳,۷۳	TiO <sub>۲</sub> /Cu با تهی جای اکسیژن
۱,۰۱۳۲۶۹۷۰۸	۴,۵۵	۴,۸۲	TiO <sub>۲</sub> /Zn با تهی جای اکسیژن



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آناتاز و روتیل بدون و همراه با نقص تهی جای اکسیژن خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.

نقص تهی جای اکسیژن دیده می‌شوند.

دو نکته اصلی در مورد ترازهای ناخالصی حاصل از نتایج چگالی حالت‌های الکترونی جزئی مشهود است: (۱) با افزایش عدد اتمی ناخالصی جایگزین شده از اسکاندیوم تا روی، ترازهای ۳d مربوط به این عناصر به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شوند. در حالی که در حضور Sc این ترازها در ناحیه بالای نوار هدایت دیده می‌شوند، برای Cr و V در نزدیکی لبه پایینی نوار هدایت و برای Mn در زیر نوار هدایت قرار می‌گیرند. با عناصر Fe, Ni, Co این ترازها از نوار هدایت دور شده به سمت نوار ظرفیت جابه‌جا می‌شوند و در نهایت در حضور Zn در داخل نوار ظرفیت تیتانیا ظاهر می‌شوند. (۲) اوربیتال‌های d عناصر واسطه جایگزین شده، سهم اصلی را در ترازهای ناخالصی ایجاد شده در گاف نواری دارند که خود باعث ایجاد نوارهای ناخالصی تخت در داخل ساختار نواری می‌شوند، مشابه با ترازهای اتمی مجزا.

عناصر Cr, V, Mn با ایجاد ترازهای ناخالصی پر و نیمه‌پر در نزدیکی نوار هدایت، خاصیت نیمه هادی نوع n را به تیتانیا القاء می‌کنند. ظهور تراز فرمی میان ترازهای ناخالصی در حضور عناصر Fe, Ni, Co و Cu نشان دهنده وجود ترازهای ناخالصی نیمه‌پر در وسط گاف نواری است، که هم انتقال الکترون از نوار ظرفیت به این ترازها و هم انتقال از این ترازها به نوار هدایت را ممکن می‌سازد.

#### ۴. نتایج

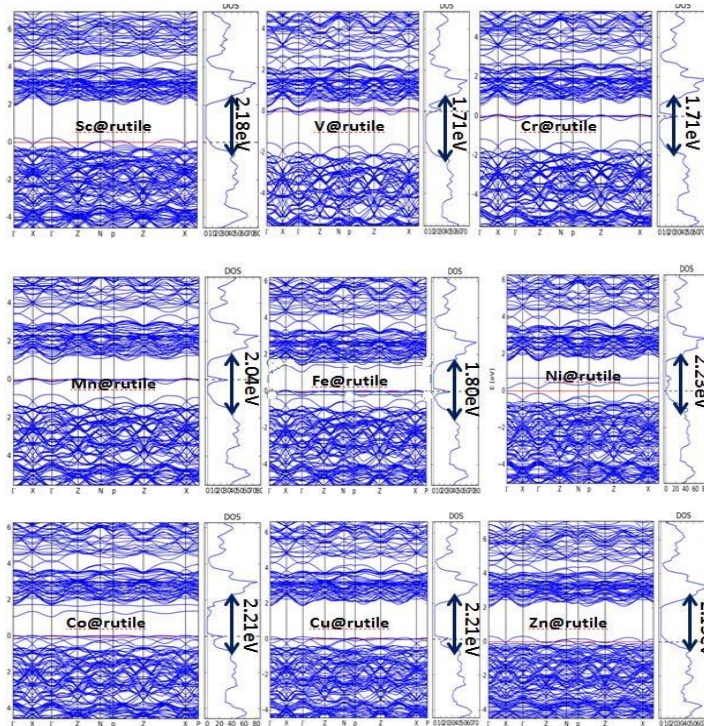
بررسی‌های نظری بر پایه نظریه تابعی چگالی با استفاده از یک روش پتانسیل کامل بر روی ساختارهای آناتاز و روتیل (تیتانیا) خالص و همراه با ناخالصی‌های عناصر ۳d که جایگزین اتم Ti در ساختار می‌شوند انجام شدند. مطالعات نشان می‌دهند که حضور ناخالصی، انرژی تشکیل نقص اکسیژن را به گونه قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد که بین آنها Co, Sc و Ni بیشترین اثر را در کاهش انرژی تشکیل دارند. همچنین عنصرهای V, Mn و Fe سبب تسریع ایجاد نقص در آناتاز نسبت به روتیل می‌شوند. در این کار، ناخالصی آهن به عنوان بهترین ناخالصی پیشنهاد

و روتیل، نقص تهی جای اکسیژن باعث ایجاد ترازهای ناخالصی پر در زیر نوار هدایت می‌شود که خصلت نیمه هادی نوع n را به تیتانیا می‌بخشد که با نتایج قبلی سازگار است [۳۵ و ۳۶]. همچنین نقص تهی جای اکسیژن انرژی گاف هر دو ساختار آناتاز و روتیل را حدود ۰/۶ الکترون ولت افزایش می‌دهد.

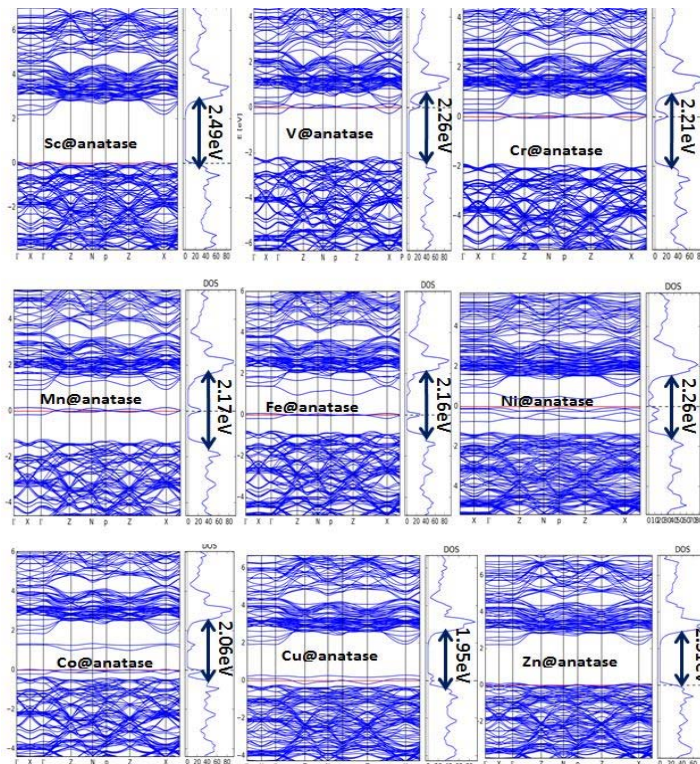
نتایج محاسبه‌های ساختار الکترونی برای آناتاز و روتیل آلیایده با فلزهای واسطه (شکل‌های ۴ و ۵) نشان می‌دهند که به غیر از Zn و Sc، تمام ناخالصی‌ها باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری می‌شوند. انتقال بار بین ترازهای ناخالصی و نوارهای ظرفیت و هدایت موجب گسترش ناحیه برانگیختگی به سمت محدوده مرئی می‌شود که با نتایج تجربی و نظری گزارش شده مطابقت دارد [۳۸-۴۳]. مهمترین متغیر در نظر گرفته شده در کارهای قبلی یعنی محل ترازهای ناخالصی در داخل گاف نواری تطابق بسیار بالایی را با کار حاضر نشان می‌دهد [۴۳ و ۴۴]. در عین حال مقایسه انرژی گاف اصلی بین تیتانیا خالص و همراه با ناخالصی نشان می‌دهد که ناخالصی‌های ۳d تنها اثر ناچیزی حدود ۰/۱ تا ۰/۴ الکترون ولت روی انرژی گاف داشته که با نتایج تجربی حاصل از طیف جذبی حالت جامد مواد (DRS) همخوانی دارند، جایی که قله اصلی جذب در محدوده ۳۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر برای ساختارهای آناتاز و روتیل خالص و آلیایده با عناصر ۳d قرار می‌گیرند [۳۸-۴۲].

نکته منحصر به فرد در این کار بررسی ساختار آناتاز و روتیل در حضور همزمان ناخالصی و نقص تهی جای اکسیژن است. شکل‌های ۶ و ۷ ساختار نواری و شکل‌های ۸ و ۹ چگالی حالت‌های الکترونی جزئی در بلورهای آناتاز و روتیل همراه با نقص و ناخالصی را نشان می‌دهند. نکته مشابه در تمام ساختارها این است که مقدار انرژی گاف اصلی با وجود نقص تهی جای اکسیژن افزایش یافته است. در ساختارهای روتیل، عناصر Co, Ni, Fe و Cu همرا با نقص موجب ایجاد ترازهای ناخالصی در وسط گاف نواری می‌شوند و عناصر Cr, V, Mn این ترازها را در نزدیکی نوار هدایت ایجاد می‌کنند. نتایج مشابهی در ساختارهای آناتاز تلقیح شده با عناصر ۳d و همراه با

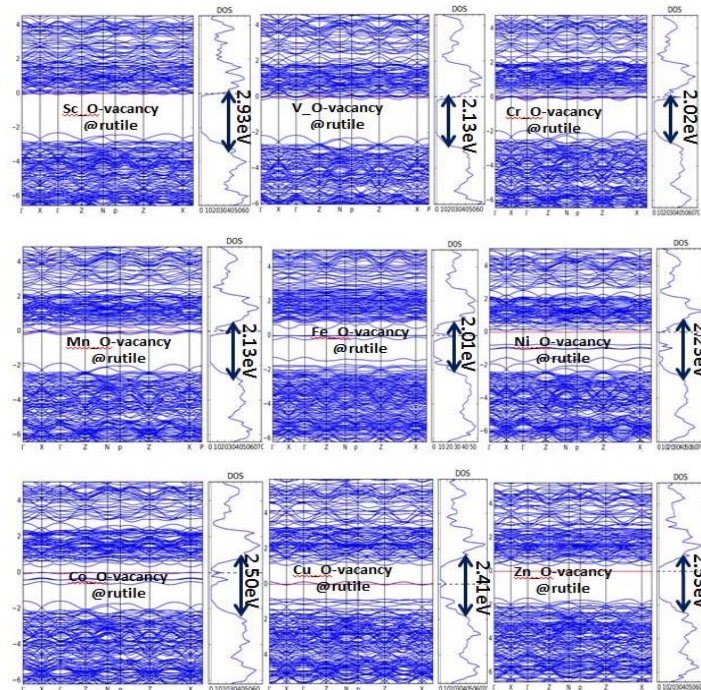




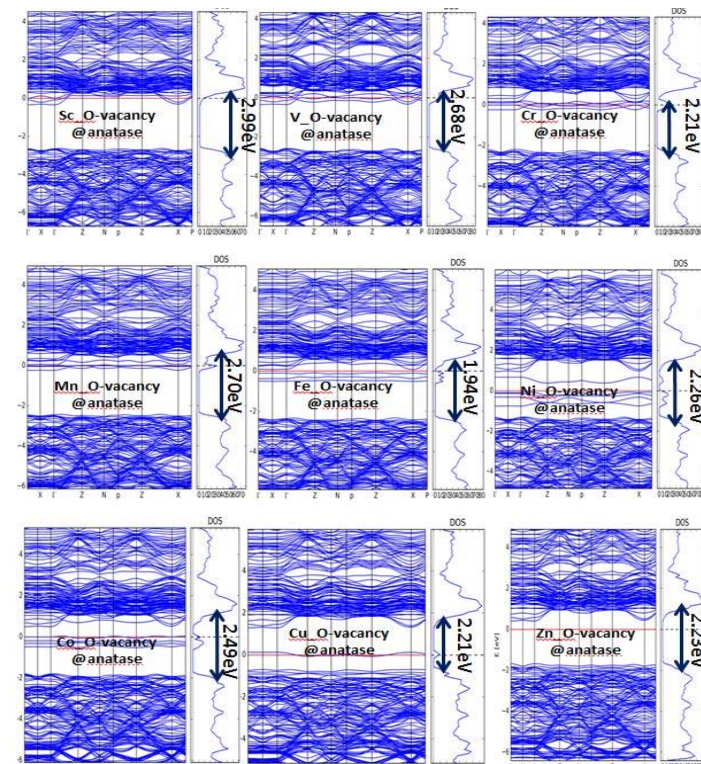
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری روتیل آلیاژده با فلزهای واسطه. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آناتاز آلیاژده با فلزهای واسطه. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.

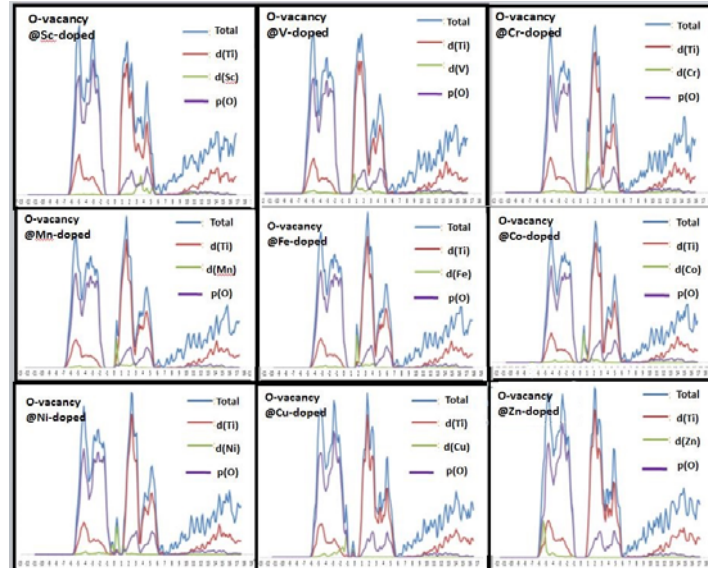


شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری روتیل آلیایده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.

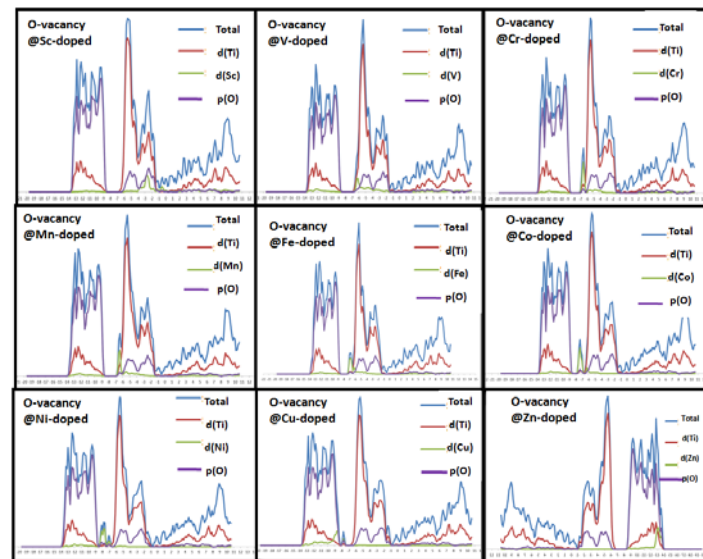


شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل و ساختار نواری آاناتاز آلیایده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن. خط قرمز تراز فرمی را نشان می‌دهد.





شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی روتیل آلاینده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن.



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی جزئی آاناتاز آلاینده با فلز واسطه و همراه با نقص تهی جای اکسیژن.

گاف نواری در اثر حضور ناخالصی مشاهده می‌شود طوری که، با افزایش عدد اتمی عنصر جایگزین شده، انرژی ترازهای ناخالصی کمتر شده و همزمان با نقص تهی‌جای اکسیژن برای عناصر  $\text{Cu}$ ،  $\text{Fe}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{Co}$  و  $\text{Zn}$  ترازهای ناخالصی نیمه پر در وسط گاف نواری مشاهده می‌شوند. انتقال بار بین این ترازها و نوارهای ظرفیت و هدایت باعث گسترش ناحیه برانگیختگی تیتانیا به سمت محدوده مرئی می‌شود.

شد، چون آهن همراه با نقص اکسیژن، افزون بر این که انرژی نقص تهی‌جای اکسیژن را کاهش می‌دهد بلکه استحاله آاناتاز به روتیل را نیز کاهش می‌دهد که هر دو اثر سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزگری تیتانیا خواهد شد. در ادامه محاسبه‌های ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی ساختارها نشان دادند که نقص تهی‌جای اکسیژن باعث افزایش انرژی گاف اصلی می‌شود. همچنین روند منظمی در محل ترازهای ناخالصی در

## مراجع

19. X Y Pan, M Q Yang, X Z Fu, N Zhang, and Y J Xu, *Nanoscale*. **9** (2013) 3601.
20. C Q Sun, "Springer Series in Chemical Physics", Heidelberg New York Dordrecht London Singapore, (2014) 805.
21. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
22. D R Hamann, M Schluter, and C Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
23. M D Segall, R Shah, C J Pickard, and M C Payne, *Phys. Rev.* **54** (1996) 16317.
24. C G Vande Walle and A Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 3851.
25. M Khan, J Li, W Cao, B Mansoor, and F Rehman, *Int. J. Mod. Phys. B* **28** (2014) 1450170.
26. K H He, G Zheng, G Chen, T Lü, M Wan, and G F Ji, *Solid State Commun.* **144** (2007) 54.
27. W Li, A Kuc, C F J Walther, and T Heine, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 5742.
28. H Zhang and J F Banfield, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073.
29. S J Smith, R Stevens, S Liu, G Li, A Navrotsky, and J Boerio-Goates, *Woodfield BF* **94** (2009) 236.
30. A Janotti and C G Vande Walle, *Nat. Mater.* **6** (2006) 44.
31. S J Smith, R Stevens, S Liu, G Li, and A Navrotsky, *Am. Mineral* **94** (2009) 236.
32. H Zhang and J F, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 2073.
33. J G Yu, P Zhou, and Q Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 12040.
34. X S Du, Q X Li, H B Su, and J L Yang, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 233201.
35. H Y Lee, S J Clark, and J Robertson, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 75209.
36. D X Li, R Q Li, Y Chen, J Yang, and X T Guo, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** (2017) 243.
37. J Chen, P Rulis, L Ouyang, and W Y Ching, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 235207.
38. I Stanciu, L Predoana, S Preda, J Calderon-Moreno, M Stoica, M Anastasescu, M Gartner, and M Zaharescu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **68** (2017) 118.
39. R Liu and A Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 17505.
40. M M Haque, W Raza, A Khan, and M Muneer, *J. Nanoeng. Nanomanufacturing* **4** (2014) 135.
41. D T Nguyen and S S Hong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** (2016) 1911.
42. Y Xu, M Zhou, L Wen, C Wang, H Zhao, Y Mi, L Liang, Q Fu, M Wu, and Y Lei, *Chem. Mater.* **27** (2015) 4274.
43. Y Matsumoto, M Murakami, T Shono, T Hasegawa, T Fukumura, M Kawasaki, P Ahmet, T Chikyow, S Koshihara, and H Koinuma, *Science* **291** (2001) 854.
44. H Peng, J Li, S S Li, and J B Xia, *J. Phys. Condens. Matter.* **20** (2008) 15207.
1. M R Elahifard, S Rahimnejad, S Haghghi, and MR Gholami, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9552.
2. M Azimzadehirani, M R Elahifard, S Haghghi, and M R Gholami, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* **12** (2013) 1787.
۳. ع بهاری، ک حسن زاده، م امیرصادقی و م رودباری، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۸**، ۱ (۱۳۸۷) ۱.
3. A Bahari, K Hasanzadeh, M AmirSadeghi, and M Roodbari, *Iranian Journal of Physics Research* **8**, 1 (2008) 1.
۴. م سلیمانی تبار، ر رسولی، ر شیرسوار و س ملایی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۸**، ۱ (۱۳۹۷) ۵۳.
4. M Soleimani Tabar, R Rasul, R Shirsavar, and S Mollaei, *Iranian Journal of Physics Research* **18**, 1 (2018) 53.
5. M R Elahifard and MR Gholami, *Environ. Prog. Sus. Energy.* **31** (2012) 371.
۶. ح میلانی مقدم و ش نصیریان، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۱**، ۴ (۱۳۹۰) ۴۱۱.
6. H MilaniMoghaddam and SH Nasirian, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 4 (2012).
۷. ن بیگ محمدی و م ه ملکی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۳**، ۲ (۱۳۹۲) ۶.
7. N Beigmohammadi and MH Maleki, *Iranian Journal of Physics Research* **13**, 2 (2013) 6.
8. T Xia, N Li, Y L Zhang, M B Kruger, J Murowchick, A Selloni, and X B Chen, *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** (2013) 9883.
9. M R Elahifard, M Padervand, SYasini, and E Fazeli, *J. Electrocera.* **37** (2016) 4536.
10. J W Pan, C Li, Y F Zhao, R X Liu, YY Gong, L Y Niu, X J Liu, and B Q Chi, *Chem. Phys. Lett.* **628** (2015) 43.
11. M R Elahifard and R Vatan Meidanshahi, *Prog. React. Kinet. Mech.* **42** (2017) 244.
12. M R Elahifard, S Ahmadvand, and A Mirzanejad, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **84** (2018) 10.
13. L Samet, J B Nasseur, R Chtourou, K March, and O Stephan, *Mater. Charct.* **85** (2013) 59.
14. S M Esfandfard, M R Elahifard, R Behjatmanesh-Ardakani, and H Kargar, *Phys. Chem. Res.* **6** (2018) 547.
15. S S Liu, Q Li, C C Hou, X D Feng, and Z S Guan, *J. Alloy. Compd.* **575** (2013) 128.
16. Y M Wu, J L Zhang, L Xiao, and F Chen, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 4260.
۱۷. ف آهنگرانی فراهانی و م مرنندی، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۷**، ۳ (۱۳۹۶) ۴۹۹.
17. F Ahangarani Farahani and M Marandi, *Iranian Journal of Physics Research* **17**, 3 (2017) 499.
18. X P Cao, D Li, WH Jing, W H Xing, and Y Q Fan, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 15309.