

# Comparison between PBE and HSE06 functionals for the calculation of electronic band-structure of TiO<sub>2</sub>

Hossein Asnaashari Eivari<sup>1,\*</sup>, S. Alireza Ghasemi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Zabol, Zabol, Iran

<sup>2</sup>Department of Physics, IASBS, Zanjan, Iran

Received: 05.01.2017    Final revised: 16.02.2018    Accepted: 06.05.2019

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14905](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14905)

## Abstract

The electronic structure of various TiO<sub>2</sub> structures were calculated using PBE and HSE06 functionals. The calculated band gaps in HSE06 level for rutile and anatase phases was 3.4 and 3.58 eV, respectively, which are in agreement with the experimental values of 3 and 3.2 eV. The calculated bulk moduli for the mentioned phases were 226 and 205 Gpa. The differences between these values and the reported experimental values are 7% and 14%, respectively. A comparison between the two mentioned functionals shows that the overall form of band structures is independent of the functional. Particularly, the top of the valence band and the bottom of the conduction band are the same in PBE and HSE06. Therefore, both functionals give the same result for the type (direct or indirect) of band-gap. The distance between conduction and valence bands, and consequently the band-gap, is the main difference in calculating the band-structure using these two functionals. The band-gap difference calculated by these functionals is almost 1.6 eV for all the structures investigated in this study. Therefore, one can calculate the band-gap of TiO<sub>2</sub> with PBE and sum the result by 1.6 eV instead of calculating the band gap in expensive HSE06 level, which is close to the experimental value.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, DFT, Band-structure, GGA functional, Hybrid functional

---

\* Corresponding Author: [h.asnaashar@gmail.com](mailto:h.asnaashar@gmail.com)



## مقایسه تابعی‌های PBE و HSE06 در محاسبه ساختار نواری الکترونی TiO<sub>2</sub>

حسین اثنا عشری ایوری<sup>1\*</sup>، سید علی‌رضا قاسمی<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زابل، زابل، ایران

<sup>2</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

دریافت: 1396/10/15 ویرایش نهایی: 1397/11/27 پذیرش: 1398/02/16

Doi: [10.22055/JRMBS.2019.14905](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14905)

### چکیده

ساختار و گاف نواری الکترونی چند دسته مختلف از ساختارهای TiO<sub>2</sub> به وسیله نظریه تابعی چگالی و با تابعی‌های PBE و HSE06 محاسبه شد. مقادیر گاف نواری محاسبه شده توسط HSE06 برای فازهای روتیل و آناتاس به ترتیب 3/4 و 3/58 الکترون‌ولت به دست آمد که با مقادیر تجربی 3 و 3/2 الکترون‌ولت در توافق است. مدول حجمی نیز برای فازهای روتیل و آناتاس توسط PBE محاسبه گردید و به ترتیب مقادیر 226 و 205 گیگا پاسکال برای آنها به دست آمد که با مقادیر متناظر تجربی به ترتیب به اندازه 7 و 14 درصد اختلاف دارد. مقایسه دو تابعی مذکور در محاسبه ساختار نواری الکترونی ساختارهای مختلف TiO<sub>2</sub> نشان داد که شکل ساختار نواری محاسبه شده توسط این دو تابعی، حداقل برای ساختارهای بررسی شده در اینجا، مشابه است. مخصوصاً قسمت‌های بالایی نوار ظرفیت و قسمت‌های پایینی نوار رسانش دقیقاً یکسان هستند. بنابراین نوع (مستقیم یا غیرمستقیم) گاف نواری محاسبه شده با این دو تابعی یکسان خواهد بود. مهم‌ترین تفاوت این دو تابعی در محاسبه ساختار نواری، فاصله بین نوارهای رسانش و ظرفیت و بنابراین اندازه گاف نواری است. اختلاف گاف محاسبه شده توسط این دو تابعی برای همه ساختارهای بررسی شده در اینجا مقدار تقریباً یکسان 1/6 eV است.

**کلیدواژگان:** TiO<sub>2</sub>، نظریه تابعی چگالی، ساختار نواری الکترونی، تابعی GGA، تابعی هیبریدی

### مقدمه

دو فاز روتیل<sup>1</sup> و آناتاس<sup>2</sup> جزء مهم‌ترین فازها هستند که در طبیعت به وفور یافت می‌شوند و از بقیه فازها پایدارترند [1]. فازهای دوبعدی TiO<sub>2</sub> که تاکنون گزارش شده‌اند عبارتند از نانولایه لپیداکروسیت (LNS<sup>3</sup>) و نانولایه هگزاگونی (HNS<sup>4</sup>). LNS ساختاری است که به طور تجربی سنتز شده و مطالعات زیادی روی آن انجام شده است [2]. HNS یک ساختار هگزاگونی است که اخیراً با روش‌های

از بین تمام ویژگی‌های TiO<sub>2</sub> ساختار الکترونی آن یک ویژگی کلیدی برای تعیین کارایی آن در فوتوکاتالیز و کاربردهای سلول خورشیدی است. اولین و مهم‌ترین عاملی که بر ساختار الکترونی TiO<sub>2</sub> تأثیر می‌گذارد نوع ساختار اتمی آن است. این ترکیب از لحاظ ساختار اتمی دارای چند فاز سه بعدی است که تاکنون یازده فاز از این نوع برای آن گزارش شده است. از بین اینها

\* نویسنده مسئول: asnaashari@uoz.ac.ir

<sup>1</sup> Rutile

<sup>2</sup> Anatase

<sup>3</sup> Lepidocrocite NanoSheet

<sup>4</sup> Hexagonal NanoSheet



به مراتب کم‌هزینه‌تر بوده و از لحاظ دقت در سطح روش‌های ابتدایه ساکن هستند [3,14]. بنابراین بهتر است که ابتدا ساختارهای جدید پایدار با استفاده از این روش‌ها پیش‌بینی و ساختار نواری آنها با روش‌های ابتدایه ساکن محاسبه شود و در صورتی که از لحاظ ساختار نواری، جهت کاربرد جمع‌آوری انرژی خورشید مناسب بودند می‌توانند به‌عنوان گزینه‌ای برای ساختن در آزمایشگاه در نظر گرفته شوند. از طرف دیگر بعضی از ساختارهای  $TiO_2$  مثل فلورایت فقط در فشارهای بالا ( $48 > GPa$ ) پایدار هستند و بنابراین اندازه‌گیری گاف نواری آنها از طریق تجربی نسبتاً مشکل است [15]. روش ساده‌تر محاسبه گاف نواری برای این نوع ساختارها استفاده از روش‌های ابتدایه ساکن است.

در روش‌های ابتدایه ساکن بر پایه نظریه تابعی چگالی، استفاده از تابعی‌های تبدیلی-همبستگی موضعی (مثل تقریب LDA [16]) و نیمه‌موضعی (مثل تقریب شیب تعمیم‌یافته PBE-GGA [17]) در محاسبه گاف نواری نیم‌رساناها باعث می‌شود که گاف تا حد زیادی کمتر از مقدار تجربی به دست آید [18,19]. استفاده از تابعی‌های هیبریدی مثل PBE0 [20] و HSE06 [21] که در آنها تبدیلی غیرموضعی هارتری-فوک<sup>3</sup> با تابعی LDA یا GGA ترکیب می‌شوند باعث کاهش خطای انرژی خودبرهم‌کنش شده و به مقادیر دقیق‌تر گاف نواری منجر می‌شود ولی هزینه محاسباتی استفاده از این تابعی‌ها بسیار بالاست [3,14].

مقایسه بین تابعی‌های مختلف در زمینه‌های زیادی انجام شده است. به‌طور مثال لیو<sup>4</sup> و همکاران نشان داده‌اند که محاسبات فونونی فاز مکعبی کلسیم، که وجود آن در فشار بالا به‌طور تجربی تأیید شده است، به‌کمک تابعی‌های نیمه‌موضعی منجر به پیش‌بینی

محاسباتی پیش‌بینی شده است [3]. به‌غیر از این دو، ساختارهای  $TiO_2$  دوبعدی دیگری نیز مطالعه شده‌اند که البته همگی برشی از ساختارهای سه‌بعدی هستند [4-8]. تنوع این ساختارها باعث تنوع ویژگی‌ها و از جمله ساختار نواری الکترونی این ترکیب می‌شود.

از آنجا که بیشتر انرژی نور خورشید در محدوده نور مرئی است بنابراین برای افزایش بازدهی  $TiO_2$  در کاربردهای فوتوکاتالیستی لازم است که گاف نواری این ترکیب در محدوده انرژی نور مرئی یعنی حدود  $2eV$  باشد. ولی گاف نواری تمام ساختارهای تاکنون مطالعه شده  $TiO_2$  که در فشار معمولی پایدارند بالاتر از  $3eV$  است [3,9]. این انرژی نور در محدوده فرابنفش است. یکی از روش‌های کاهش گاف نواری یک ساختار معین از  $TiO_2$  دست‌کاری ساختار اتمی آن است از جمله آلییدن آن با عناصر مختلف یا ایجاد تهی‌جا در آن. هرچند که این روش‌ها در کاهش گاف نواری  $TiO_2$  و رساندن آن به ناحیه نور مرئی موفق بوده‌اند ولی بازده جمع‌آوری انرژی در آنها خیلی بهتر نشده است [12-10]. یکی از معایب این نوع تغییرات در ساختار  $TiO_2$  این است که آلاینده‌ها یا تهی‌جاها به‌عنوان مراکز بازترکیب یا گیراندازی الکترون-حفره‌های تولید شده در اثر تابش نور عمل می‌کنند و بنابراین بازده ساختار را کاهش می‌دهند [13]. بنابراین جستجوی ساختارهای جدید و پایدار  $TiO_2$  که گاف نواری آنها بدون دست‌کاری ساختار اتمی در ناحیه نور مرئی باشد روش بهتری برای کاهش گاف نواری این ترکیب است.

جستجوی ساختارهای جدید با روش‌های محاسباتی کم‌هزینه‌تر از روش‌های تجربی است. در بین روش‌های محاسباتی برای جستجوی ساختار، روش‌های ابتدایه ساکن<sup>1</sup> از لحاظ محاسباتی پرهزینه هستند ولی روش‌های میدان-نیرو<sup>2</sup> مثل شبکه عصبی مصنوعی

<sup>3</sup> Hartree-Fock

<sup>4</sup> Liu

<sup>1</sup> Ab-initio

<sup>2</sup> Force-field

بررسی شده است، شکل قسمت‌های مهم ساختار نواری را تغییر نمی‌دهد بلکه صرفاً فاصله بین نوارهای ظرفیت و رسانش و در نتیجه گاف نواری را افزایش داده و به مقدار تجربی نزدیک‌تر می‌کند. مقدار این افزایش فاصله برای تمام ساختارهای بررسی شده در اینجا تقریباً یکسان است.

### روش محاسبات

محاسبات DFT با بسته FHI-aims و با به‌کارگیری مجموعه پایه tier2 برای هردو عنصر Ti و O انجام شد [26]. از تابعی PBE به‌عنوان تابعی GGA استفاده شد. محاسبات خودسازگار با تعیین میزان همگرایی  $10^{-6} \text{eV}$  برای انرژی کل،  $10^{-4} \text{e}$  برای بار و  $4 \text{eV}/\text{\AA}$  برای نیرو انجام شد. تمام ساختارها قبل از محاسبه ساختار نواری توسط تابعی PBE به‌طور کامل و اهلیده شدند. عمل واهلش تا وقتی که نیروی وارد بر اتم‌ها به کمتر از  $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$  رسید ادامه پیدا کرد. از مش‌بندی مونخورست-پک<sup>3</sup> برای نقاط k با چگالی  $0,03 \text{\AA}^{-1}$  استفاده شد. این چگالی نقاط k به‌همگرایی  $1 \text{meV/atom}$  برای انرژی کل منجر شد. برای تمام ساختارهای دوبعدی به‌منظور جلوگیری از برهم‌کنش اتم‌های لایه با تصویرهای دوره‌ای آنها، در راستای محور عمود بر لایه از  $12 \text{\AA}$  خلأ استفاده شد.

### نتایج و بحث

به‌منظور تنوع ساختارها، از چند دسته ساختار  $\text{TiO}_2$ ، که به‌ترتیب در ادامه می‌آیند، در این کار استفاده شده و با محاسبه ساختار نواری آنها با دو نوع تابعی HSE06 و PBE، نتیجه این دو تابعی برای هر دسته مقایسه گردید.

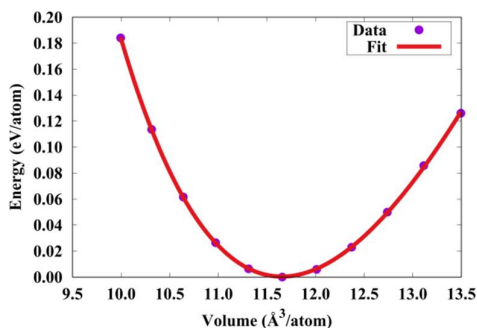
ناپایداری برای این فاز در فشار بالا می‌شود در صورتی که استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 در شرایط مشابه پایداری را برای این فاز پیش‌بینی می‌کند [22]. همچنین در پژوهش‌هایی دیگر توسط صالحی<sup>1</sup> و همکاران از تابعی‌های مختلف موضعی و نیمه‌موضعی برای محاسبه خواص فیزیکی و از جمله گاف نواری تعدادی نیم‌رسانا استفاده شده و مشخص شده است که استفاده از تابعی mBJ-GGA به‌نتایج بهتری برای گاف انرژی منجر می‌شود [23,24]. لی<sup>2</sup> و همکاران در ترکیب  $\text{LiNbO}_3$  پایداری تهی‌جاها Li و Nb را به‌وسیله دو تابعی PBE و HSE06 با محاسبه انرژی تشکیل بررسی کرده و نشان داده‌اند که این دو تابعی ترتیب پایداری متفاوتی را برای تهی‌جاها پیش‌بینی می‌کنند [25]. همچنین استفاده از تابعی HSE06 در این کار باعث باز شدن گاف نواری  $\text{LiNbO}_3$  به‌اندازه حدود  $2 \text{eV}$  شده است. باز شدن گاف نواری در تابعی‌های هیبریدی نسبت به GGA در بسیاری از مقالات ارائه شده و موضوعی شناخته شده است. ولی تا جایی که ما می‌دانیم مقایسه نظام‌مند بین این دو نوع تابعی برای  $\text{TiO}_2$  انجام نشده است. در این مقاله سعی شده است که این مقایسه نظام‌مند انجام شود. برای این منظور از بین تابعی‌های GGA تابعی معروف و کارآمد PBE انتخاب شد و برای انتخاب تابعی هیبریدی، همان‌گونه که در قسمت نتایج و بحث آمده است، ابتدا گاف نواری فازهای روتیل و آئاتاس با تابعی‌های معروف HSE06 و PBE0 محاسبه شد و چون نتایج HSE06 به‌نتایج تجربی نزدیک‌تر بود این تابعی برای مقایسه با PBE انتخاب گردید. در این مقاله با محاسبه ساختار نواری تعداد زیادی از ساختارهای  $\text{TiO}_2$  نشان داده می‌شود که استفاده از تابعی هیبریدی HSE06 در مقایسه با تابعی GGA-PBE برای مثال‌هایی که در اینجا

<sup>1</sup> Salehi

<sup>2</sup> Li

<sup>3</sup> Monkhorst-Pack

در توافق است. شکل 2 به عنوان نمونه نمودار انرژی برحسب حجم و نمودار برازش شده آن را برای فاز آناتاس نشان می دهد.



شکل 2. نمودار انرژی برحسب حجم برای فاز آناتاس و نمودار برازش شده بیرخ-مورناگان.

جدول 1. مدول حجمی ( $B_0$ ) برحسب GPa، تراکم پذیری (C) برحسب  $GPa^{-1}$  و مشتق مدول حجمی ( $B_0'$ ) برای فازهای روتیل و آناتاس و مقایسه نتایج این کار با مقادیر تجربی و نظری دیگران. درصد خطای نتایج این کار با نتایج تجربی (در صورت وجود) در ستون سوم درج شده است.

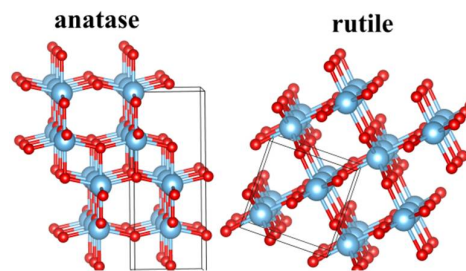
نظری<sup>e</sup> نظری<sup>d</sup> نظری<sup>c</sup> تجربی<sup>a</sup> خطا این کار

روتیل							
$B_0$	226	%7	211	235	244	216	225
C	0,004						
$B_0'$	4,29	%34	6,5	4	3,6	4	5,35
آناتاس							
$B_0$	205	%14	179	221	188	131	
C	0,005						
$B_0'$	4,25	%6	4,5	4	3,7	4	

a: مرجع [29]. b: مرجع [30]. c: مرجع [31]. d: مرجع [32]. e: مرجع [33].

برای انتخاب تابعی مناسب از بین دو تابعی هیبریدی معروف PBE0 و HSE06 جهت محاسبه ساختار نواری، ابتدا گاف نواری دو فاز روتیل و آناتاس توسط این دو تابعی محاسبه و نتیجه با مقادیر تجربی که برای این دو فاز در دسترس و به ترتیب برابر  $3eV$  و  $3/2eV$

1- ساختارهای انبوه سه بعدی: دو فاز روتیل و آناتاس که فراوان تر و پایدارتر از بقیه فازها هستند به عنوان فاز انبوه سه بعدی برای این کار استفاده شدند. شکل 1 ساختار اتمی آنها را نشان می دهد. برای این دو فاز، مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده توسط PBE در این کار، همچنان که در جدول 2 نشان داده شده است، در توافق قابل قبولی با نتایج تجربی و نتایج نظری دیگران است. همچنین بر طبق محاسبات انجام شده در این کار از لحاظ انرژی PBE، فاز روتیل به اندازه  $32meV/atom$  بالاتر از فاز آناتاس است که با نتایج محاسباتی دیگران در توافق است [27].



شکل 1. ساختار اتمی فازهای آناتاس و روتیل. کره های آبی بزرگ اتم های Ti و کره های قرمز کوچک اتم های O را نشان می دهند.

به منظور مقایسه بیشتر با نتایج تجربی و نظری دیگران علاوه بر ثابت های شبکه و تفاوت انرژی، مدول حجمی و مشتق آن نیز برای این دو فاز توسط تابعی PBE محاسبه گردید. برای محاسبه مدول حجمی هر ساختار با مقیاس کردن بردارهای شبکه  $a$  و  $b$  و  $c$  به طور همسانگرد حجم آن تغییر داده شد. مقادیر حجم و انرژی با معادله مرتبه سوم بیرخ-مورناگان<sup>1</sup> [28] برازش و مدول حجمی و مشتق آن و همچنین تراکم پذیری برای هر دو فاز محاسبه گردید. این مقادیر به همراه نتایج متناظر تجربی و نظری گزارش شده توسط دیگران در جدول 1 ارائه شده است. با توجه به جدول مقادیر محاسبه شده در این کار با نتایج دیگران

<sup>1</sup> Birch-Murnaghan

توسط این دو تابعی برای هر کدام از این دو ساختار در جدول 2 ارائه شده است. مقادیر گاف نواری محاسبه شده توسط PBE برای فازهای روتیل و آناتاس به مقادیر محاسبه شده توسط مرجع [9] نزدیک و نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم بودن) آنها، که در شکل 3 نمایش داده شده است، با نوع گاف نواری محاسبه شده توسط این مرجع یکسان است. گاف نواری مستقیم  $3/40 \text{ eV}$  برای فاز روتیل که در اینجا با تابعی HSE06 محاسبه شده است همچنین با مقدار تجربی  $3/3 \pm 0/5 \text{ eV}$  که توسط مرجع [35] ارائه شده است هم‌خوانی دارد.

برای تعیین سهم اربیتال‌های مختلف در نوارهای رسانش و ظرفیت، محاسبه چگالی حالت‌ها ( $\text{DOS}^2$ ) و چگالی حالت‌های جزئی ( $\text{PDOS}^3$ ) برای تمام نمونه‌ها انجام شد. شکل 4 نمودار این کمیت‌ها را برای فاز روتیل نشان می‌دهد. با توجه به این شکل سهم اصلی نوار ظرفیت مربوط به حالت‌های p اکسیژن است در حالی که سهم اصلی نوار رسانش مربوط به حالت‌های خالی d اتم Ti است. این رفتار که برای همه نمونه‌های مطالعه شده در اینجا یکسان است با آنچه توسط دیگران گزارش شده است در توافق است [36].

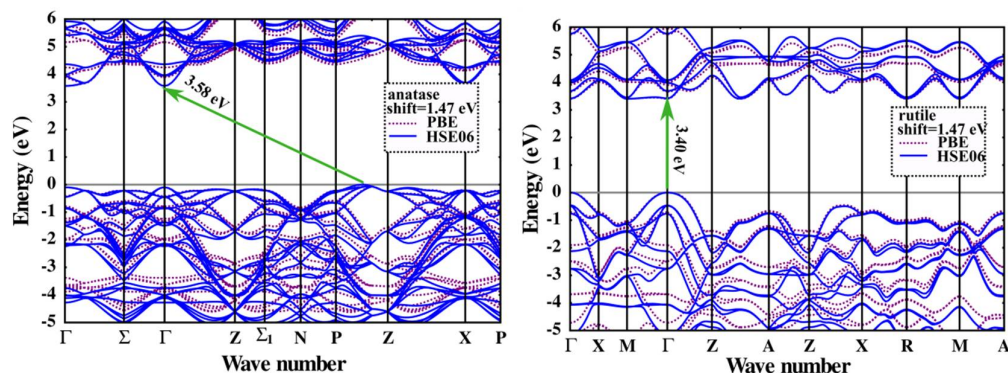
است [34] مقایسه گردید. مقادیر گاف نواری محاسبه شده توسط HSE06 به ترتیب برای فازهای روتیل و آناتاس  $3/40 \text{ eV}$  و  $3/58 \text{ eV}$  به دست آمد. در حالی که گاف نواری محاسبه شده توسط PBE0 به مقادیر  $4/16 \text{ eV}$  برای فاز روتیل و  $4/32 \text{ eV}$  برای فاز آناتاس انجامید. بنابراین گاف نواری محاسبه شده توسط HSE06 به مقادیر تجربی نزدیک‌تر است و در ادامه کار تابعی HSE06 به عنوان تابعی هیبریدی برای محاسبه ساختار نواری بقیه ساختارهای این پژوهش انتخاب شد. دلیل نزدیک‌تر بودن نتایج HSE06 به مقادیر تجربی این است که در آن میزان ترکیب تبدلی هارتری-فوک به گونه‌ای است که برای  $\text{TiO}_2$  نتایج بهتری نسبت به PBE0 می‌دهد.

ساختارهای نواری محاسبه شده با PBE و HSE06 برای فازهای روتیل و آناتاس در شکل 3 نمایش داده شده است. در این شکل و شکل‌های مشابه، نوارهای ظرفیت و رسانش طوری جابه‌جا شده‌اند که بیشینه نوار ظرفیت ( $\text{VBM}^1$ ) برای هر دو تابعی در صفر واقع شود. همچنین نوار رسانش محاسبه شده توسط PBE به اندازه اختلاف گاف دو تابعی برای هر ساختار به سمت بالا جابه‌جا شده است. مقدار این جابه‌جایی روی شکل مربوط به هر ساختار با کلمه "shift" مشخص شده است. مقادیر محاسبه شده گاف نواری

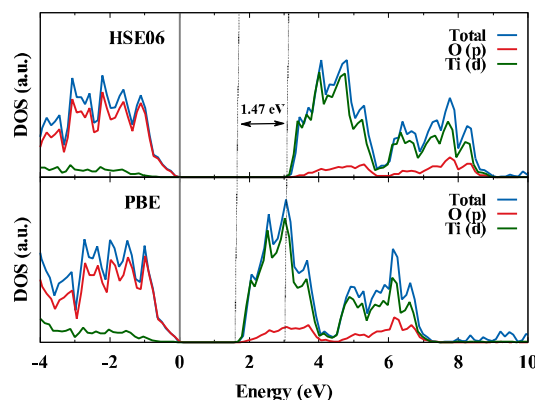
<sup>3</sup> Partial Density Of States

<sup>1</sup> Valence Band Maximum

<sup>2</sup> Density Of States



شکل 3. ساختار نواری فازهای آناتاس و روتیل که با دو تابعی PBE و HSE06 محاسبه شده‌اند. نوار رسانش محاسبه شده با PBE به مقدار نوشته شده روی شکل جابه‌جا شده است. این مقدار همان اختلاف گاف محاسبه شده توسط دو تابعی است.

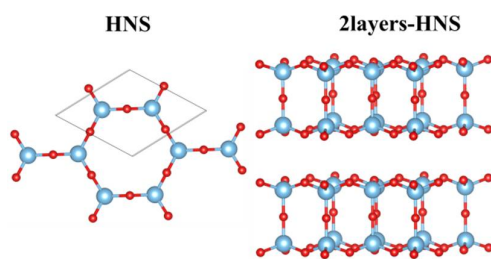


شکل 4. مقایسه نمودار DOS و PDOS برای فاز روتیل که با تابعی های PBE و HSE06 محاسبه شده‌اند.

زیاد بودن نسبت سطح به حجم آن است، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [2]. ثابت‌های شبکه LNS که در اینجا با تابعی PBE محاسبه شده است با مقادیر متناظر محاسبه شده توسط دیگران و مقادیر تجربی، همان‌طور که جدول 2 نشان می‌دهد، در توافق است. همچنین طبق محاسبات انجام شده در اینجا این ساختار از لحاظ انرژی PBE به اندازه  $56 \text{ meV/atom}$  بالاتر از آناتاس است که در توافق با نتایج محاسباتی دیگران است [27]. در بیشتر مواقع هنگام ساختن ساختارهای دوبعدی به روش‌های تجربی، این ساختارها به صورت چندلایه ایجاد می‌شوند؛ بنابراین به منظور مقایسه، علاوه بر HNS تک‌لایه، ساختارهای نواری HNS دولایه و چندلایه نیز با دو تابعی PBE و HSE06 محاسبه

2- ساختارهای دوبعدی: از فازهای دوبعدی HNS و LNS به عنوان ساختارهای دوبعدی  $\text{TiO}_2$  استفاده شد. HNS یک ساختار دوبعدی هگزاگونی با گاف نواری بیشتر و چگالی بسیار پایین‌تر از بقیه فازهای دوبعدی  $\text{TiO}_2$  بوده و دارای پیوندهای محکم است که اخیراً به عنوان یک فاز پایدار دوبعدی  $\text{TiO}_2$  به صورت نظری پیش‌بینی شده است [3]. LNS نیز یک ساختار دوبعدی  $\text{TiO}_2$  است که مطالعات اصول اولیه روی آن در سال 2003 انجام شده است [37]. این فاز به طور تجربی سنتز شده و خواص آن به طور گسترده توسط افراد زیادی بررسی شده است و به واسطه ویژگی‌های منحصر به فرد و امکان استفاده‌های متنوع، که ناشی از

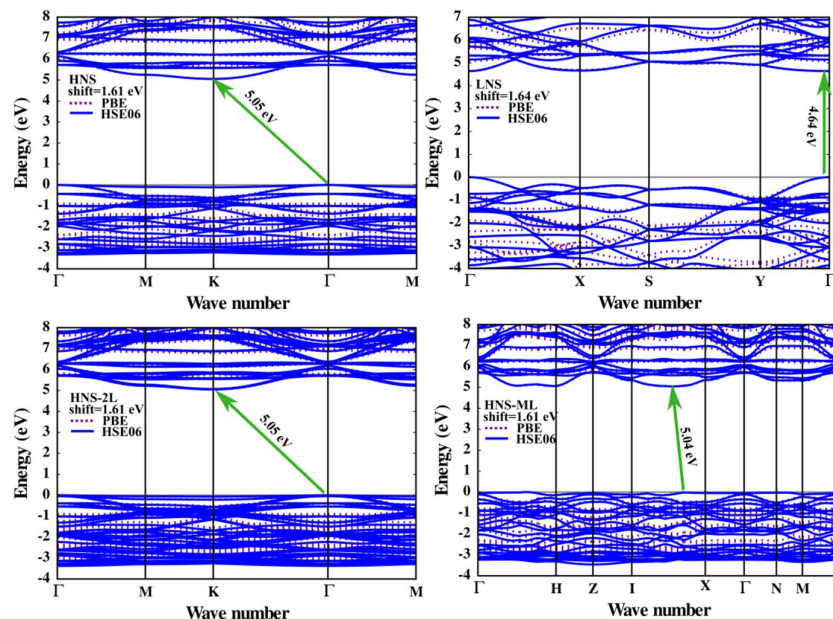
اولین آنها برش فلورایت (111) است. این یک ساختار مهم است و وجود آن به‌طور تجربی توسط دیگران روی سطح فاز روتیل مشاهده و نشان داده شده است که ساختار اتمی آن را می‌توان به‌صورت بره‌ای متشکل از 3 لایه اتم از ساختار انبوهه فلورایت در نظر گرفت که عمود بر جهت بلورشناختی (111) برش داده شده است [7].



شکل 5. نمای بالایی HNS (HNS تک‌لایه) و نمای بغل HNS دو‌لایه که از دو HNS تک‌لایه روی هم تشکیل شده است. اتم‌های Ti با کره‌های آبی بزرگ و اتم‌های اکسیژن با کره‌های قرمز کوچک نشان داده شده‌اند. لوزی بیابگر یک یاخته اولیه است که طول آن  $6.03 \text{ \AA}$  است.

شدند. ساختار اتمی HNS تک‌لایه و HNS دو‌لایه در شکل 5 نمایش داده شده است. برای تعیین فاصله بین لایه‌ها در HNS دو‌لایه و چندلایه، این ساختارها در حضور برهم‌کنش واندروالس به‌طور کامل واهلیده شدند. شکل 6 ساختار و جدول 2 گاف نواری چهار ساختار LNS و HNS یک، دو و چندلایه را که با تابعی‌های PBE و HSE06 محاسبه شده‌اند نشان می‌دهد. با توجه به این شکل LNS دارای گاف نواری مستقیم و HNS تک‌لایه، دو‌لایه و چندلایه دارای گاف نواری غیرمستقیم و همه آنها مستقل از نوع تابعی استفاده شده هستند.

3- سومین دسته از ساختارهای  $\text{TiO}_2$  که در اینجا بررسی شد برش‌هایی از ساختارهای انبوهه سه‌بعدی هستند.



شکل 6. ساختار نواری HNS، LNS، HNS دو‌لایه و HNS چندلایه که با دو تابعی PBE و HSE06 محاسبه شده‌اند. نوار رسانش محاسبه شده با PBE به مقدار نوشته شده روی شکل جابه‌جا شده است. این مقدار همان اختلاف گاف محاسبه شده توسط دو تابعی است.



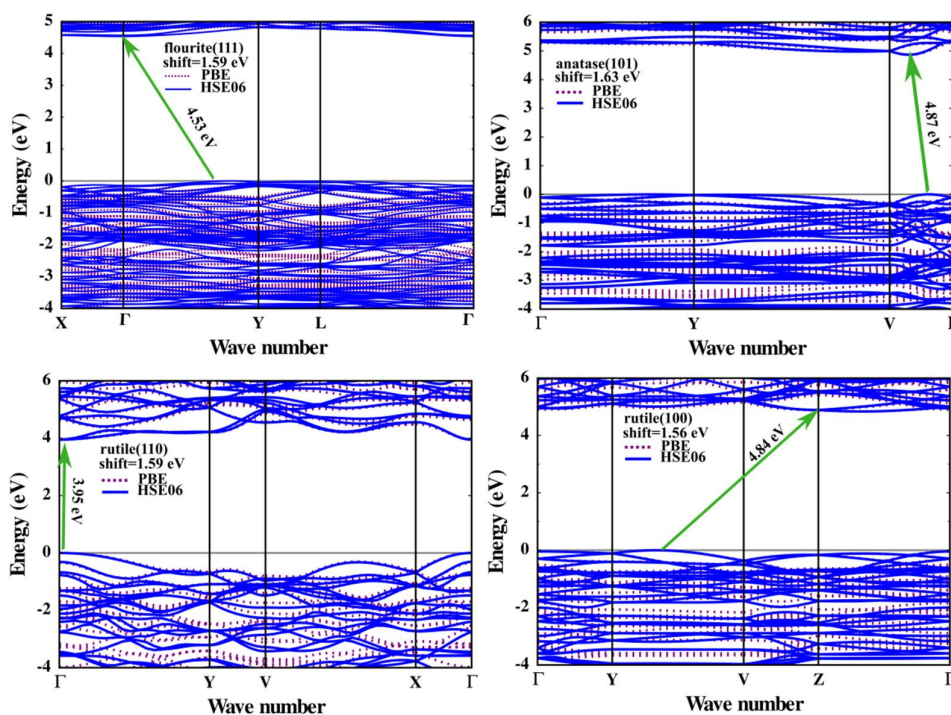
جدول 2. ثابت‌های شبکه (a, b, c) ساختارهای مختلف برحسب (Å) و گاف نواری ( $E_g$ ) در سطح PBE و HSE06 و اختلاف این دو برحسب (eV). جهت مقایسه، مقادیر نظری و تجربی گزارش شده توسط دیگران برای این کمیت‌ها به‌همراه مراجع مربوطه در این جدول ارائه شده است. مقادیر تجربی گاف نواری برای فازهای روتیل و آناتاس به‌ترتیب 3 eV و 3/2 eV است [34]. درصد خطا نسبت به مقادیر تجربی (در صورت وجود) برای هر کمیت در ستون سمت راست آن ارائه شده است.

	a	خطا	b	خطا	c	خطا	$E_g$ (PBE)	$E_g$ (HSE06)	خطا	$\Delta E_g$
Rutile	4,65	1,3%	4,65	1,3%	2,97	0,7%	1,93	3,40	%13	1,47
	4,59 <sup>a</sup>		4,59 <sup>a</sup>		2,95 <sup>a</sup>		1,96 <sup>c</sup>	3,39 <sup>g</sup>		
	4,63 <sup>b</sup>		4,63 <sup>b</sup>		2,98 <sup>b</sup>		1,85 <sup>f</sup>	3,37 <sup>h</sup>		
Anatase	3,80	0,5%	3,80	0,5%	9,70	2,1%	2,11	3,58	%12	1,47
	3,78 <sup>a</sup>		3,78 <sup>a</sup>		9,50 <sup>a</sup>		2,17 <sup>c</sup>	3,60 <sup>g</sup>		
	3,79 <sup>b</sup>		3,79 <sup>b</sup>		9,71 <sup>b</sup>		2,07 <sup>f</sup>	3,58 <sup>h</sup>		
LNS	3,02	0,6%	3,74	1,6%			3,01	4,64		1,63
	3,00 <sup>c</sup>		3,80 <sup>c</sup>				3,15 <sup>i</sup>			
	3,03 <sup>d</sup>		3,73 <sup>d</sup>							
HNS	6,03		6,03				3,44	5,05		1,61
HNS-2L	6,01		6,00				3,44	5,05		1,61
HNS-ML	6,01		5,95				3,44	5,04		1,60
Flourite(111)	13,04		5,99				2,94	4,53		1,59
Rutile(100)	8,71		5,97				3,28	4,84		1,56
Rutile(110)	7,11		2,95				2,36	3,95		1,59
Anatase(101)	10,60		13,43				3,23	4,88		1,65
HNS[% 2]	6,15		6,15				3,20	4,90		1,70
HNS[% 4]	6,27		6,27				2,97	4,67		1,70
HNS[-% 2]	5,91		5,91				3,69	5,20		1,51
HNS[-% 4]	5,78		5,78				3,95	5,38		1,43

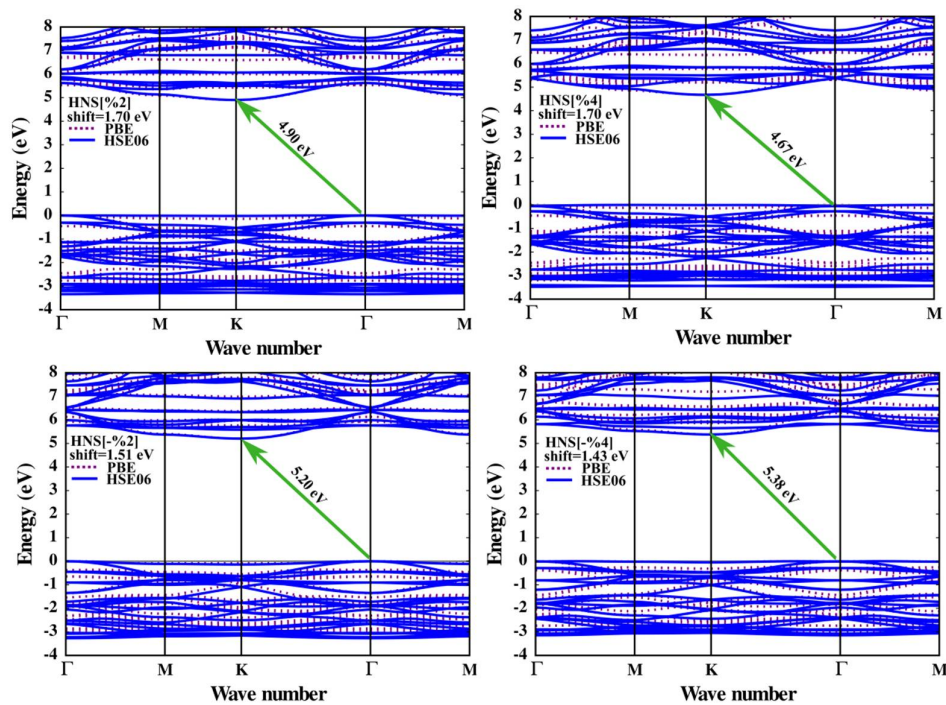
a: مرجع [34] تجربی. b: مرجع [38] نظری. c: مرجع [39] تجربی. d: مرجع [37] نظری. e: مرجع [31]. f: مرجع [9]. g: مرجع [40]. h: مرجع [41]. i: مرجع [37]

4- وقتی به یک ساختار کرنش اعمال شود بردارهای شبکه آن تغییر می کنند و اگر ساختار در همان حالت باقی بماند پس از مدتی اتم های آن شروع به بازآرایی کرده و به عبارت دیگر واهلیده می شوند. به منظور بررسی ساختارهای تحت کرنش و مقایسه تابعی های PBE و HSE06 در محاسبه ساختار نواری آنها، ساختار HNS به عنوان نمونه انتخاب و به آن در راستای صفحه، کرنش انقباضی و انبساطی دو محوری دو و چهار درصد وارد گردید. اتم های هر ساختار تحت کرنش در حالی که بردارهای شبکه ثابت بودند واهلیده و سپس ساختار نواری آن محاسبه گردید. ساختارهای نواری در شکل 8 و گاف های نواری مربوطه در جدول 2 ارائه شده است.

طبق مشاهدات تجربی وجود فلورایت (111) روی سطح فاز روتیل باعث می شود که گاف نواری ساختار ترکیبی حاصل شده  $2/1 \text{ eV}$  محدوده انرژی نور مرئی، باشد [42]. برای محاسبه گاف نواری این برش و بقیه برش ها همه آنها به صورت بره در نظر گرفته شده و برای همه آنها در راستای عمود بر صفحه خلأ 12 آنگستروم اعمال شد. برش های دیگر عبارتند از صفحات روتیل (100)، روتیل (110) و آناتاس (101). اینها برش هایی هستند که پژوهشگران دیگر بر روی آنها مطالعات نظری انجام داده اند و تعداد لایه های اتمی آنها با توجه به آنچه در مقالات گزارش شده است انتخاب گردید [4,5]. ساختار نواری این ساختارها در شکل 7 و گاف نواری آنها در جدول 2 ارائه شده است.



شکل 7. ساختار نواری چهار برش متفاوت از فازهای سه بعدی که با دو تابعی PBE و HSE06 محاسبه شده اند. نوار رسانش محاسبه شده با PBE به مقدار نوشته شده روی شکل جابه جا شده است. این مقدار همان اختلاف گاف محاسبه شده توسط دو تابعی است.



شکل 8. ساختار نواری HNS تحت کرنش انقباضی (-) و انبساطی که با دو تابعی PBE و HSE06 محاسبه شده‌اند. نوار رسانش محاسبه شده با PBE به مقدار نوشته شده روی شکل جابه‌جا شده است. این مقدار همان اختلاف گاف محاسبه شده توسط دو تابعی است.

نشان می‌دهد. در این شکل محور افقی شماره ساختارها است که برای رسم شکل برحسب گاف نواری مرتب شده‌اند. با توجه به این شکل و جدول 2 میانگین اختلاف گاف برای ساختارهای ارائه شده در این مقاله  $1/6\text{eV}$  و انحراف معیار آنها  $0,08\text{eV}$  است. بنابراین شاید بتوان ادعا کرد که برای محاسبه گاف انرژی ساختارهای بلوری  $\text{TiO}_2$  در سطح HSE06 کافی است که آنها با تابعی بسیار کم‌هزینه‌تر PBE محاسبه شده و نتیجه با  $1/6\text{eV}$  جمع شود.

با توجه به شکل‌های ساختار نواری موجود در متن، نوارهای ظرفیت و رسانش محاسبه شده توسط دو تابعی PBE و HSE06 با تقریب بسیار خوبی دارای شکل یکسان هستند. این نوارها حداقل در نقاط بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش (CBM<sup>1</sup>) دقیقاً مثل هم هستند. اما از آنجا که نوار رسانش محاسبه شده توسط PBE به اندازه مقدار نوشته شده روی هر شکل نسبت به HSE06 جابه‌جا شده است بنابراین تفاوت مهم بین دو تابعی در محاسبه ساختار نواری، فاصله بین نوارهای رسانش و ظرفیت و در نتیجه گاف نواری محاسبه شده توسط آنها است. بدین معنی که تابعی PBE گاف نواری هر ساختار را به اندازه مقدار جابه‌جا شده کمتر از HSE06 محاسبه می‌کند.

شکل 9 گاف نواری محاسبه شده توسط PBE و HSE06 و اختلاف این دو را برای ساختارهای مختلف

<sup>1</sup> Conduction Band Minimum

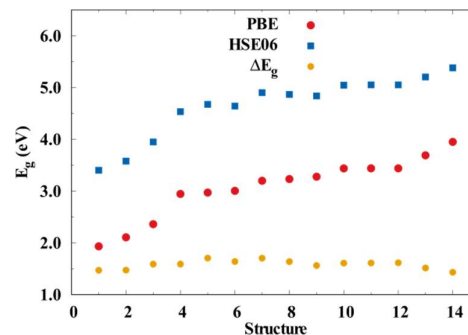
تمام ساختارها توسط تابعی های PBE و HSE06 محاسبه شدند. نتیجه مقایسه ساختارهای نواری برای این دو تابعی نشان داد که برای همه ساختارها شکل نقاط مهم ساختار نواری محاسبه شده توسط هر دو یکسان است. همچنین اختلاف گاف محاسبه شده توسط دو تابعی برای همه ساختارهای بررسی شده در این مقاله حول مقدار  $1/6$  eV با انحراف معیار  $0/08$  است. بنابراین شاید بتوان ادعا کرد که به منظور محاسبه گاف نواری هر ساختار بلوری از  $\text{TiO}_2$  در سطح تابعی پرهزینه HSE06 می توان آن را با تابعی کم هزینه PBE محاسبه کرده و سپس با مقدار  $1/6$  eV جمع کرد. این کار می تواند برای تعیین اینکه گاف نواری ساختار مورد نظر در کدام ناحیه از طیف الکترومغناطیس واقع شده است قابل اطمینان باشد.

### تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت های مالی دانشگاه زابل (شماره گرنت: UOZ-GR-9618-43) انجام شده است.

### مرجع ها

- [1] H. Zhang, J. Banfield, Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of anocrystalline  $\text{TiO}_2$ , *Chemical Reviews* **114** (2014) 9613-9644.
- [2] L. Wang, T. Sasaki, Titanium oxide nanosheets: graphene analogues with versatile functionalities, *Chemical Reviews* **114** (2014) 9455-9486.
- [3] H.A. Eivari, S.A. Ghasemi, H. Tahmasbi, S. Rostami, S. Faraji, R. Rasoulkhani, et al., A two-dimensional hexagonal sheet of



شکل 9. گاف نواری محاسبه شده توسط PBE و HSE06 بدون جابجایی نواری برای ساختارهای مطالعه شده در اینجا و اختلاف گاف  $\Delta E_g$  آنها. محور افقی شماره ساختارها است که بر اساس گاف نواری مرتب شده اند.

### نتیجه گیری

تعداد 14 ساختار از دسته های مختلف ساختارهای  $\text{TiO}_2$  که در فشار معمولی پایدار هستند با تابعی PBE و اهلیده شدند. ثابت های شبکه حاصل شده با مقادیر متناظر تجربی و نظری گزارش شده توسط دیگران (در صورت وجود)، همان طور که جدول 2 نشان می دهد، در توافق قابل قبول است. همچنین مدول حجمی برای فازهای روتیل و آناتاس به ترتیب 225 و 205 گیگاپاسکال به دست آمد که با مقادیر متناظر تجربی به ترتیب 7 و 14 درصد تفاوت دارد. همان طور که جدول 1 نشان می دهد مقادیر این کمیت با آنچه توسط دیگران به طور نظری گزارش شده در توافق قابل قبولی است. همچنین مشتق مدول حجمی برای فازهای انبوئه روتیل و آناتاس طبق جدول 1 با نتایج دیگران در توافق است. گاف نواری محاسبه شده توسط تابعی هیبریدی HSE06 برای روتیل و آناتاس به ترتیب به مقادیر  $3/40$  و  $3/58$  الکترون ولت انجامید در صورتی که تابعی هیبریدی PBE0 به ترتیب مقادیر  $4/16$  و  $4/32$  الکترون ولت را برای این دو فاز به دست داد. بنابراین گاف محاسبه شده توسط HSE06 به مقادیر تجربی  $3/2$  و  $3/2$  الکترون ولت نزدیک تر بوده و این تابعی برای مقایسه با PBE انتخاب شده و ساختار نواری الکترونی

- Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 15666-15671.
- [12] R.M.N. Yerga, M.C.Á. Galván, F.D. Valle, J.A.V. Mano, J.L. Fierro, Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation, *ChemSusChem* **2** (2009) 471-485.
- [13] M.A. Henderson, A surface science perspective on photocatalysis, *Surface Science Reports* **66** (2011) 185-297.
- [14] R. Rasoulkhani, H. Tahmasbi, S.A. Ghasemi, S. Faraji, S. Rostami, M. Amsler, Energy landscape of ZnO clusters and low-density polymorphs, *Physical Review B* **96** (2017) 064108-064121.
- [15] M. Mattesini, J.S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B.R. Johansson, R. Ahuja, High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO<sub>2</sub> polymorph, *Physical Review B* **70** (2004) 212101-212104.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* **45** (1992) 13244-13249.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865-3868.
- [18] R.W. Godby, M. Schlter, L.J. Sham, Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors, *Physical Review B* **37** (1988) 10159-10175.
- [19] R.O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics* **61** (1989) 689-746.
- [20] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse, The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to TiO<sub>2</sub>, *Chemistry of Materials* **29** (2017) 8594-8603.
- [4] A. Atrei, A.M. Ferrari, D. Szieberth, B. Cortigia, Lepidocrocite-like structure of the TiO<sub>2</sub> monolayer grown on Ag (100), *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 11587-11595.
- [5] A.V. Bandura, R.A. Evarestov, S.I. Lukyanov, Structure Reconstruction of TiO<sub>2</sub>-Based Multi-Wall Nanotubes: First-Principles Calculations, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 14781-14791.
- [6] A.M. Ferrari, D. Szieberth, C.M. Zicovich-Wilson, D. Demichelis, Anatase (001) 3 ML nanotubes, the first TiO<sub>2</sub> nanotube with negative strain energies: A DFT prediction, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (2010) 2854-2857.
- [7] M. Niu, D. Cheng, D. Cao, Fluorite TiO<sub>2</sub> (111) surface phase for enhanced visible-light solar energy conversion, *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 20107-20111.
- [8] A. Vittadini, F. Sedona, S. Agnoli, L. Artiglia, M. Casarin, G.A. Rizzi, et al. , Stability of TiO<sub>2</sub> polymorphs: exploring the extreme frontier of the nanoscale, *ChemPhysChem* **11** (2010) 1550-1557.
- [9] T. Zhu, S.P. Gao, The stability, electronic structure, and optical property of TiO<sub>2</sub> polymorphs, *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 11385-11396.
- [10] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* **293** (2001) 269-271.
- [11] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C.D. Valentin, G. Pacchioni, Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light,

- [29] T. Arlt, M. Bermejo, M.A. Blanco, L. Gerward, J.Z. Jiang, J.S. Olsen, J.M. Recio, High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B* **61** (2000) 14414-14419.
- [30] M. Iuga, G. Steinle-Neumann, J. Meinhardt, Ab-initio simulation of elastic constants for some ceramic materials., *The European Physical Journal B* **58** (2007) 127-133.
- [31] T. Mahmood, C. Cao, R. Ahmed, M. Ahmed, M.A. Saed, A.A. Zafar, T. Husain, A.M. Kamran, Pressure Induced Structural and Electronic Bandgap properties of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub>, *Sains Malaysiana* **42** (2013) 231-237.
- [32] Y. Al-Khatibeh, K.K.M. Lee, B. Kiefer, High-pressure behavior of TiO<sub>2</sub> as determined by experiment and theory., *Physical Review B* **79** (2009) 134114-134122.
- [33] V. Swamy, B.C. Muddle, Ultrastiff Cubic TiO<sub>2</sub> Identified via First-Principles Calculations, *Physical Review Letters* **98** (2007) 035502-035505.
- [34] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J. W. Richardson, J.V. Smith, Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 3639-3646.
- [35] Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki, S. Sato, Photoemission and bremsstrahlung isochromat spectroscopy studies of TiO<sub>2</sub> (rutile) and SrTiO<sub>3</sub>, *Journal of the Physical Society of Japan*. **63** (1994) 347-357.
- [36] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, the G2-1 test set using a plane-wave basis set, *Journal of Chemical Physics* **122** (2005) 234102-23414.
- [21] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *Journal of Chemical Physics* **124** (2006) 219906-219906.
- [22] H. Liu, W. Cui, Y. Ma, Hybrid functional study rationalizes the simple cubic phase of calcium at high pressures, *Journal of Chemical Physics* **137** (2012) 184502-184506.
- [23] H. Salehi, H.A. Badehian, M. Farbod, First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures, *Materials Science in Semiconductor Processing* **26** (2014) 477-490.
- [24] Z. Javdani, H.A. Badehian, H. Salehi, P. Amiri, First principles calculations of optical and magnetic properties of SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compound under pressure, *Physics Letters A* **378** (2014) 2644-2650.
- [25] Y. Li, W.G. Schmidt, S. Sanna, Intrinsic LiNbO<sub>3</sub> point defects from hybrid density functional calculations, *Physical Review B* **89** (2014) 094111-094118.
- [26] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals, *Computer Physics Communications* **180** (2009) 2175-2196.
- [27] D. Forrer, A. Vittadini, 2D vs. 3D titanium dioxide: Role of dispersion interactions, *Chemical Physics Letters* **516** (2011) 72-75.
- [28] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review* **71** (1947) 809-824.

- TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 195503-195509.
- [41] P. Deak, B. Aradi, T. Frauenheim, Polaronic effects in TiO<sub>2</sub> calculated by the HSE06 hybrid functional: Dopant passivation by carrier self-trapping, *Physical Review B* **83** (2011) 155207-155213.
- [42] J. Tao, T. Luttrell, M. Batzill, A two-dimensional phase of TiO<sub>2</sub> with a reduced bandgap, *Nature chemistry* **3** (2011) 296-300.
- rutile and brookite TiO<sub>2</sub>, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 20382-20386.
- [37] H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, First-principles study of two-dimensional titanium dioxides, *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 9824-9828.
- [38] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B* **65** (2002) 224112-224126.
- [39] T. Orzali, M. Casarin, G. Granozzi, M. Sambì, A. Vittadini, Bottom-Up Assembly of Single-Domain Titania Nanosheets on (1× 2) Pt (110), *Physical Review Letters* **97** (2006) 156101-156105.
- [40] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite