

ESTUDIO DFT DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO EN SUS FASES: RUTILO, ANATASA Y BROOKITA

Diego Pacheco S.¹, Julián Rico V.¹, John H. Díaz F.^{2*}, Miguel J. Espitia R.³

1: Licenciado en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia

2: Maestría en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

3: Doctor en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

* Contacto: jhdiazf1@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio comparativo de propiedades estructurales y electrónicas del rutilo, anatasa y brookita; fases en las cuales cristaliza el Óxido de Titanio, el estudio se realiza a partir de primeros principios basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT). Se calcula la estructura de bandas de energía y la densidad de estados, a partir de los valores encontrados se calcula la energía total en función del volumen, observando estructuras metaestables; se comparan las constantes de red calculadas y el valor del gap de la estructura de bandas con valores reportados experimentalmente.

Furthermore, the lattice constants calculated, and the gap size of the band structure with reported values were compared experimentally.

Palabras Clave: *Primeros Principios, Teoría del Funcional Densidad, Óxido de Titanio, Estructura de bandas, Densidad de Estados, Gap.*

ABSTRACT

This paper presents a comparative study of structural and electronic properties of rutile, anatase, and brookite, corresponding to phases of crystallization of titanium oxide. The study was conducted based on first principles of the Density Functional Theory (DFT). It was calculated the energy band structure and the density of states, and from these values was estimated the total energy as a volume function, being observed metastable structures. Furthermore, it was performed a comparison of the calculated lattice constants and the gap size of the band structure with reported experimental values.

Keywords: *First Principles, Density Functional Theory, Titanium Oxide, Band structure, Density of states, Gap*

1 INTRODUCCIÓN

El dióxido de Titanio, TiO₂, es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita [1], es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas [2], se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, es usado en aplicaciones en la purificación del medio ambiente [3]. El

dióxido de Titanio, TiO_2 , es constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovskitas (BaTiO_3) y se forma sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos [4,5]. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de TiO_6 donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones). En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado [6]. En este trabajo se presenta una comparación de propiedades estructurales y electrónicas de las distintas del dióxido de Titanio, TiO_2 , se calcula el parámetro de red óptimo, para parámetros diferentes a este, la energía del cristal es mayor, módulo de volumen, energía total, estructura de bandas y densidad de estados, se encuentra que la fase rutilo del dióxido de titanio, TiO_2 , es la fase energéticamente más estable, que existe la posibilidad de una transición de fase de la fase rutilo a la fase anatasa bajo presión, se predicen comportamientos semiconductores para las fases rutilo y anatasa, tal y como fue reportado por Landmann [6].

2 DETALLES DEL CÁLCULO

Los cálculos se realizaron con el código WIEN 2k [7], el cual implementa la Teoría del Funcional de la Densidad y el método de expansión de ondas planas FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane-wave) [8], los cálculos se realizaron sin el uso de spin polarizado, ya que las estructuras se estudian a una temperatura 0K, despreciando los efectos relativistas. Para el alcance del potencial cristalino generado por cada uno de los núcleos atómicos se escogió un radio de muffin-tin (RMT) [9] para el cual las esferas no presentan traslapamiento. Para la estructura del rutilo los (RMT) fueron fijados a 1.72 Å para el Ti y 1.59 Å para el O, para la anatasa fueron fijados a 1.83 Å para el Ti y 1.62 Å para el O y para la brookita se tomó para el Ti un valor de 1.77 Å y 1.57 Å para el O.

Las funciones de onda, LAPW, dentro de las esferas fueron expandidas en armónicos esféricos con momentos angulares hasta $l_{\text{max}}=10$. Se empleó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [9] para modelar la energía de intercambio y correlación. Se escogió un valor de -6.0 Ry como el valor de la energía que separa los estados de valencia y coraza. Como criterio de convergencia para la energía se usó un valor de 0.0001 Ry.

Se estableció el rutilo conformado en una celda tetragonal simple con átomos de Ti localizados en (0,0,0) y (1/2,1/2,1/2) y O localizados en (1±u, 1±u,0) y (1/2 ±u, 1/2±u, 1/2) con un valor típico de separación de átomos Ti-O de $u=0.305$ Å; tal como se menciona y se toma de [6], para la anatasa cuya estructura es tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial I41/amd) con átomos de Ti localizados en (0,1/4,3/8) y (0,3/4,5/8) y átomos de O localizados en (0,1/4,z), (0,1/4,1-z), (0,1/4,1/4-z) y (0,1/4,z- 1/4). La anatasa tiene una estructura de un octaedro TiO_6 ligeramente distorsionado con dos longitudes de enlace apical mayores que las cuatro otras longitudes de enlaces basales. Para los valores del parámetro z se toma el resultado de [1], valor optimizado en los cálculos con un valor de $z=0.16583$ que es cercano al valor experimental de $z=0.16675$. Para la brookita cuya estructura es ortorrómbica con átomos de Ti localizados en

(0.129, 0.0972, 0.8629) y O (0.010, 0.1496, 0.18420) y (0.2304, 0.1130, 0.5371), estas últimas posiciones tomadas de la fuentes de estudios de cristalografía. Las celdas primitivas y sus posiciones simuladas se muestran en la Figura 1.

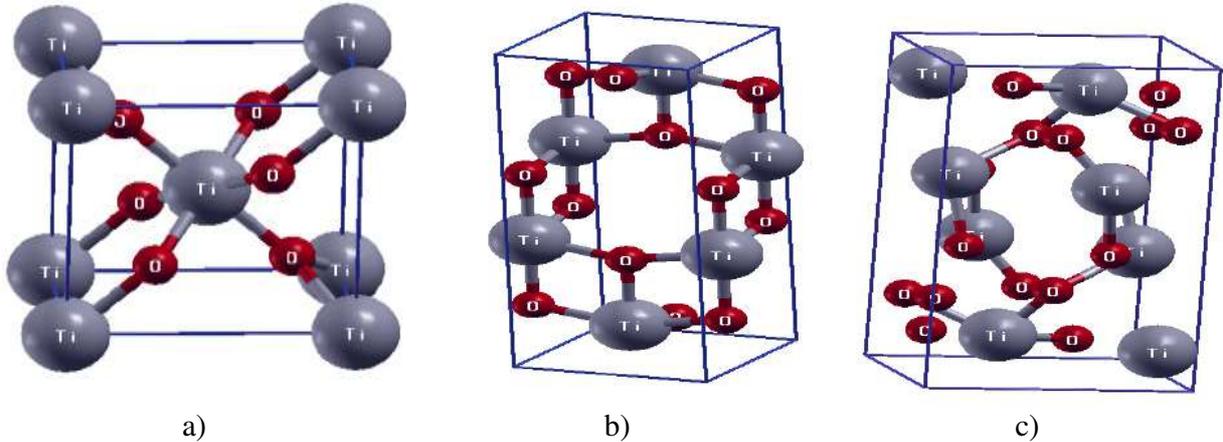


Figura 1. Celdas primitivas de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita (celdas tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico)

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 2 y 3 muestran las curvas de energía total contra volumen para las estructuras de las fases de TiO_2 . En la Figura 2 se observa que la pendiente de la línea tangente es común a las dos curvas de energía, lo que sugiere una posible transición de fase bajo presión, al ser el valor de las entalpías iguales; esto hecho se puede prever ya que las dos estructuras cristalizan en tetragonal; por lo que no se puede establecer tal relación con la brookita. La diferencia entre los mínimos de energía de las estructuras es aproximadamente 0.0176 eV. Se obtuvo un valor de la presión de transición de 28 GPa que coincide con lo reportado por V. Swamy [10] y una reducción del volumen cerca del 10% .

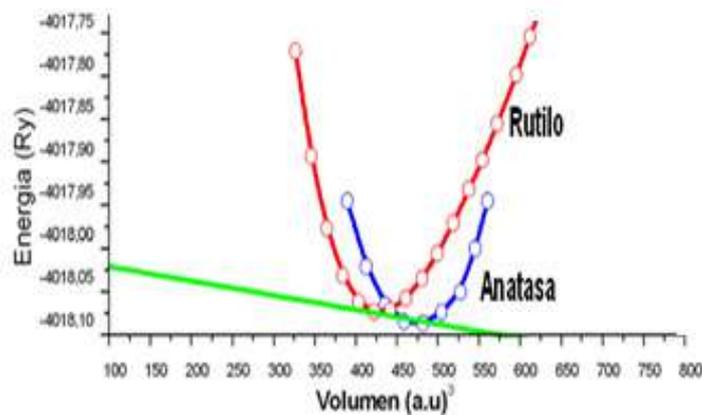


Figura 2. Energía total contra el volumen para la anatasa y el rutilo.

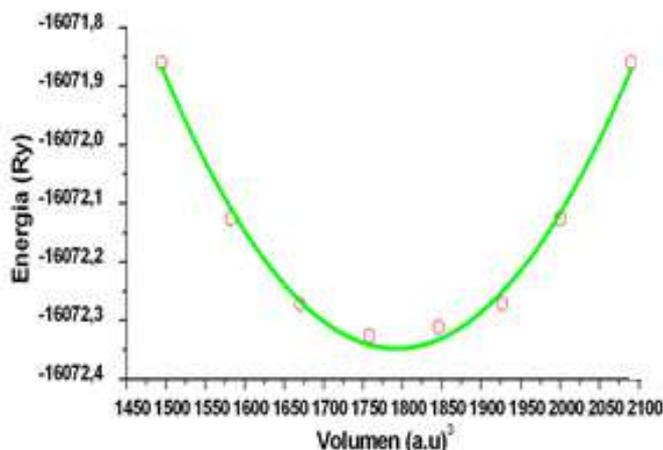


Figura 3. Energía total contra el volumen para la brookita.

En la Tabla No.1 se resumen algunos de los parámetros calculados para las dos estructuras donde se muestra un resumen comparativo de valores obtenidos para cada fase del TiO₂. Los valores teóricos se obtienen al ajustar la ecuación de estado de Murnhagan [11] a los datos de la Figura 1. La diferencia en las constantes de red no supera el 2.2 % cuando se compara con los valores reportados experimentalmente [12].

Tabla 1. Parámetros estructurales para el óxido de titanio en fase: rutilo, anatasa y brookita.

Fase: TiO ₂	a (a.u)	b (a.u)	c (a.u)	E (Ry)	B (GPa)
Rutilo	9.67	5.117	3.375	-4018.070	220.467
Anatasa	7.48	9.67	10.08	-4018.088	208.082
Brookita	17.04	10.12	9.54	-16070.167	170.806

Se observa que el módulo de volumen es alto para las tres estructuras lo cual confirma su dureza para ser usado para recubrimientos duros por ejemplo en forma de película. La estructura más dura es el rutilo, seguido de la anatasa y la brookita, corroborando los datos experimentales de dureza de 6-6.5 para el rutilo, para la anatasa de 5 a 6 y la brookita 5 a 5.5 en la escala de Mohs.

La Figura 4 muestra el cálculo de la estructura de bandas para las estructuras de la anatasa y el rutilo mostrando comportamiento semiconductor se observa que la banda localizada por debajo de -15 eV está compuesta esencialmente por orbitales O-p. Los estados de la banda de valencia (BV) entre -5 eV y 0 eV corresponden principalmente a los orbitales O-p, O-s y Ti-d. El análisis de la densidad de estados (DOS), mostrado en la figura 5, sugiere un importante grado de hibridización entre los orbitales O-p y Ti-d en ambas regiones, banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC), indicando la existencia de un importante acoplamiento entre los orbitales del O y el Ti en el rutilo puro. Por encima de -16 eV en ambas estructuras aparece una contribución de los orbitales del O lo que hace mayor el pico de la energía total. La energía de

Fermi está localizada en el máximo de la (BV) indicando que es un semiconductor. En el diagrama de bandas y en la DOS la región de brecha energética vacía donde no hay localización de electrones por banda tiene un ancho por banda aproximado a -10 eV para el rutilo y de aproximado -12 eV para la anatasa a comparación con la banda que sigue que es una banda ancha que nos indica que los electrones en esta zona están bastante localizados y con gran contribución de electrones.

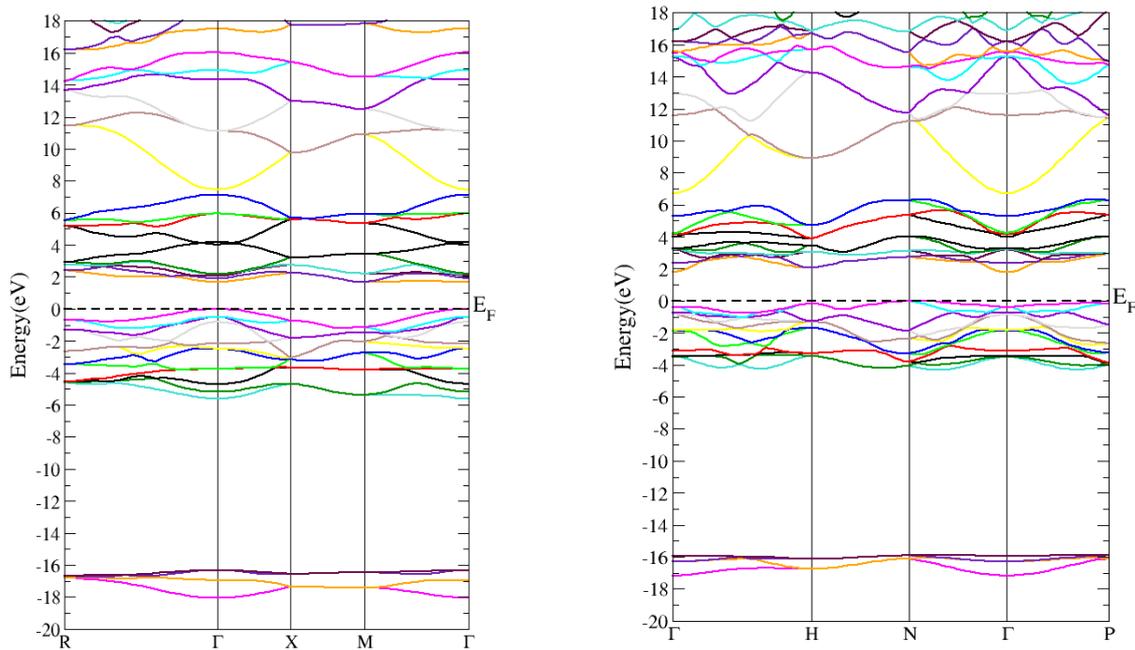


Figura 4. Estructura de bandas para la anatasa y el rutilo respectivamente.

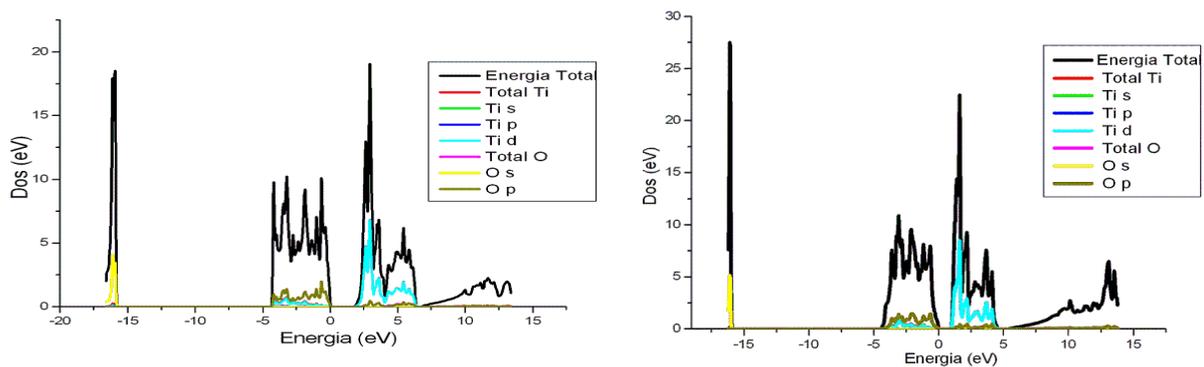


Figura 5. Densidad Local de Estados (DOS) del TiO_2 estructura anatasa y rutilo calculada con la Aproximación GGA. El origen de la escala corresponde al nivel de Fermi.

Los correspondientes valores de ancho de banda prohibida o *gap* para los funcionales GGA calculados son significativamente menores a 2.03 eV para el rutilo (32%) que el valor experimental (3.0 eV) y para la anatasa un valor de 1.9 eV menor (39%) que el valor

experimental de 3.1 eV [13]. En este artículo se presenta un mejor resultado empleando el método LSDA+U, donde un potencial que depende del orbital actúa de manera diferente sobre los orbitales ocupados y desocupados. En este caso, el valor calculado para la anatasa en este artículo fue de 2.42 eV (22 % de diferencia). En la relación de E vs k se observa que el rutilo es un semiconductor de transición directa. Esto se evidencia en la gráfica de la estructura de bandas, ya que el mínimo de la banda de conducción en el camino sobre Γ coincide sobre la misma línea con el máximo de la banda de valencia. La anatasa tiene un gap indirecto, o sea, que necesita de un fonón para recombinarse a través de la brecha de conducción y de valencia; se evidencia al observar que el mínimo de la banda de conducción en el camino sobre Γ no coincide sobre la misma línea sobre el máximo de la banda de valencia, que se encuentra desplazado y ubicado en el camino H.

4 CONCLUSIONES

Se simularon las fases del TiO_2 en fase rutilo, anatasa y brookita siendo estructuras metaestables a $T=0\text{K}$. Se establecieron las estructuras de bandas del rutilo y la anatasa mostrando el carácter de semiconductores en ambas estructuras. Se estableció un gap de 2.03 eV para la anatasa y de 1.9 eV para el rutilo, datos que aunque están muy lejos del reporte experimental, están cercanos a reportes de simulaciones realizadas en algunos trabajos realizados sobre el tema [1-5]. Se observó que existe una transición entre las fases del rutilo a la anatasa con la aplicación de una presión externa y que estas estructuras tienen en el equilibrio valores de energía y de volumen similares. El rutilo es la fase más estable y con mayor dureza, con módulo de volumen de 220.4670 GPa mayor en un 6% con respecto a la anatasa prediciendo su uso en aplicaciones como recubrimientos duros en desarrollo tecnológico.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Distrital y del Centro de Investigaciones y Desarrollo Científico de la Universidad Distrital.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dambournet D., Belharouak I. and Amine K., "Toward high surface area TiO_2 brookite with morphology control", *J. Mater. Chem.*, Vol 21, 3085-3090, 2011.
2. R. Kun, S. Tarjan, A. Oszko, M. Busse, "Preparation and characterization of mesoporous N-doped and Sulfuric acid treated anatase TiO_2 catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, 3076-3084, 2011.
3. Chung-Guey Wu, Liang-Feng Tzeng, Yen-Ting Kuo and Chung Hsien Shu, "Enhancement of the photocatalytic activity of TiO_2 film via surface modification of the substrate", *Applied Catalysis A*, Vol. 226, 2002.

4. V. Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky, "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, 887-895, 2000.
5. R. Shirley, M. Kraft, "Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations", *Physical Review*, Vol. 81, 1-9, 2010.
6. M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 24, 495-503, 2012.
7. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasniccka, J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Vienna University of Technology, ISBN 3-9501031-38-1-2, 2001.
8. E. Chicag, J. Rivas. "La aproximación LDA+U en la teoría DFT", *Revista Mexica de Física*. Vol. 50, 88-95, 2004.
9. Parr, R. G., and Yang, W., "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, ISBN 978-0195092769, 1989.
10. V. Swamy, J.D. Gale, L.S. Dubrovinsky, "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, 887-895, 2000.
11. F.D. Murnaghan, "Proc. Nat. Acad. Sci. USA", Vol. 30, 244, 1994.
12. Y. Ohama, G.D. Van, "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials", United States of America, Editorial Springer, 2001.
13. F. Hossain, G. Murch, L. Sheppard, J. Nowotny, "Ab initio electronic structure calculation of oxygen vacancies in rutile titanium dioxide", *Science Direct*, Vol. 178, 319-325, 2007.