

ESTUDIO TEÓRICO UTILIZANDO PRIMEROS PRINCIPIOS DEL TiO₂ DOPADO CON N, Cr, V, Co, Al, Ga

Diego Pacheco^{1}, Jhon Diaz², Camilo Jiménez³*

1: Licenciado en Física, Universidad Distrital Fco J. de Caldas. Bogotá D.C., Colombia

2: Maestría en Física, Universidad Distrital Fco J. de Caldas. Bogotá D.C., Colombia

3: Maestría en Física, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá D.C., Colombia

*Contacto: new.dio@hotmail.com

RESUMEN

Se presenta un estudio del cambio de las propiedades electrónicas y estructurales del Oxido de Titanio en fase rutilo, usando primeros principios, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Se determinaron los cambios en la estructura cristalina, la estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) con elementos dopantes por sustitución (N, Cr, V, Co, Al, Ga) y adicionalmente cuando hay vacancias de Ti y O, cambiando así de concentración. Se muestra que las impurezas introducidas hacen que la brecha de TiO₂ varíe, dependiendo del elemento dopante. Se compara la tendencia del aumento de la constante de red y el crecimiento de la energía del cristal con la incorporación del elemento dopante, con el radio atómico y el radio covalente.

Palabras Clave: *Teoría Funcional de la Densidad, Impureza, Vacancia, Diagrama de bandas, Gap*

ABSTRACT

This work presents a study of the change of electronic and structural properties of titanium oxide (rutile phase) using first-principles calculations based in Density Functional Theory. Changes in crystal structure, band structure and density of the states (DOS) were determined using substitutional doping elements (N, Cr, V, Co, Al, Ga), and modifying the vacancies concentration, both Ti and O. The results show that the introduced impurities change the TiO₂ gap and the variation is depending on the dopant element. It was compared the tendency of increasing, both the lattice's constant and the crystal energy with the presence of dopant element, as well as the atomic and covalent radius.

Keywords: *Density Functional Theory, Impurity, Vacancy, Band diagram, Gap*

1 INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO₂) es un constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovskitas (BaTiO₃) y sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos [1]. Este óxido metálico de transición, forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. En este trabajo se presenta un análisis de la fase del rutilo, que cristaliza en tetragonal simple (grupo espacial P42/mnm) con parámetros de red: (a=b=4.584Å, c=2.953Å). Esta fase es la estructura termodinámicamente más estable, fundamentalmente a altas temperaturas. Las características semiconductoras del TiO₂ permiten

que sea utilizado en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. El rutilo y la anatasa tienen constante dieléctrica e índice de refracción altos, haciéndolos aptos para aplicaciones tecnológicas.

2 CÁLCULO COMPUTACIONAL

En este experimento computacional se simula la fase del rutilo usando el paquete computacional WIEN2k, el cual utiliza el método de ondas planas y linealizadas FL-LAPW para los cálculos de estructura electrónica y para el cálculo del potencial de correlación e intercambio con la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) basado en primeros principios, que provee la teoría del funcional densidad (DFT). Se estableció que el rutilo cristaliza en tetragonal, con átomos de base de Ti localizados en $(0,0,0)$ y $(1/2,1/2,1/2)$ y O localizados en $(1\pm u, 1\pm u, 0)$ y $(1/2 \pm u, 1/2 \pm u, 1/2)$ con un valor típico de separación de átomos Ti-O de $u=0.305$, tal como se menciona en [2]. Las impurezas (N, Cr, V, Co, Al, Ga) se sustituyen en la posición $(1/2,1/2,1/2)$ del titanio en la celda primitiva, la estructura cristalina se presenta en la Figura 1. La separación energética entre los estados de valencia y de coraza se escoge con un valor de 6.0 Ry, para el alcance del potencial generado por cada uno de los núcleos atómicos se escogió un radio de Muffin-tin de 1.90 Å para el Ti y 1.69 Å para O. El criterio de convergencia para la energía que se usó fue de 0.0001 Ry. Se realizó el ajuste de los valores de la energía total mediante la ecuación de Murnaghan.

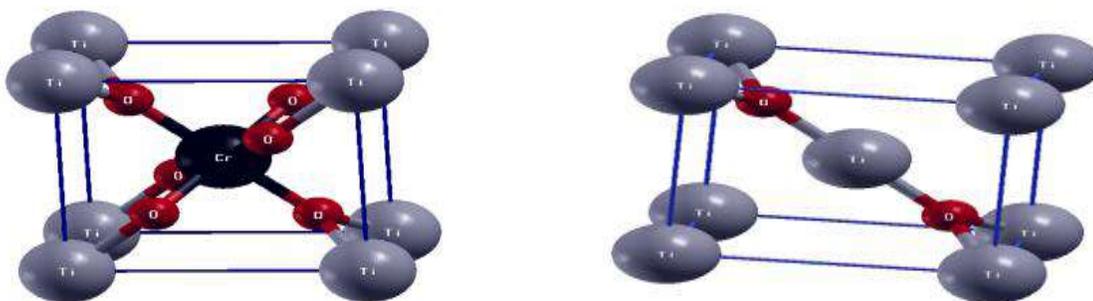


Figura 1. Estructura del rutilo, indicando la sustitución de un átomo de titanio en la posición $(0.5,0.5,0.5)$ por los átomos de (N, Cr, V, Co, Al, Ga) y la estructura del rutilo con una vacancia en las posiciones $(0.3,0.3,0)$ y $(0.69,0.69,0)$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades Estructurales

Para determinar estas propiedades en primera instancia se calculó la energía total en función del volumen para obtener la constante de red óptima, con valores cercanos a parámetros de red experimentales [3], para cada uno de los elementos incorporados en la red del rutilo como se muestra en la Figura 2. En estas gráficas obtenidas se observa una menor estabilidad energética al sustituir el átomo de Ga en el rutilo, estabilidad que disminuye hasta el átomo de menor tamaño, el Cromo.

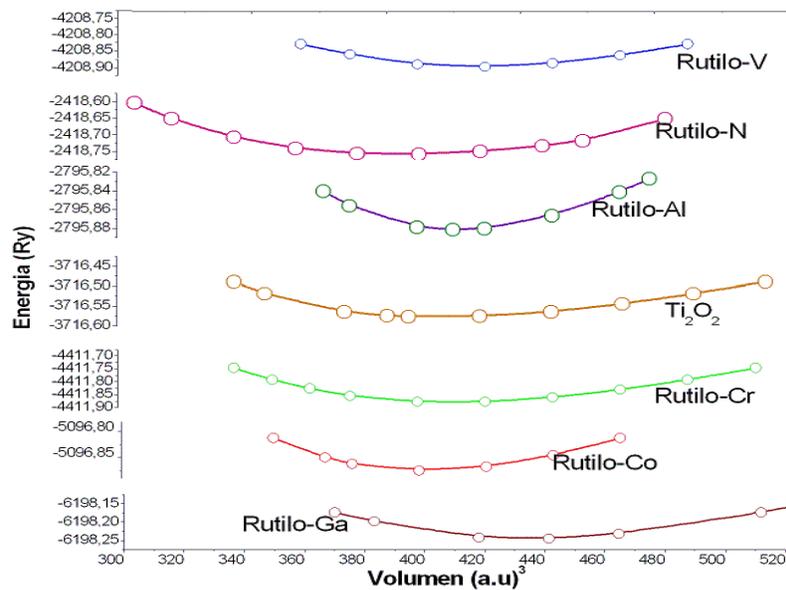


Figura 2. Energía vs Volumen para el rutilo dopado con los elementos N, Cr, V, Co, Al, Ga, y la estructura de Ti_2O_2 mostrando las vacancias en la estructura del rutilo

La relación entre la energía y el número atómico del elemento incorporado, no se cumple para los átomos de Al, N, V siendo este último el más energético de las estructuras simuladas, con una energía y volumen cercanos al valor del rutilo puro.

En la Tabla 1 se muestra el compuesto Ti_2O_2 , con igual cantidad de átomos de Ti y O en la celda primitiva, comparado con los parámetros estructurales para el rutilo en fase pura. Se observa una disminución del volumen de la celda debido a la disminución de átomos de la misma, lo que conlleva a un aumento en la energía del sistema en el equilibrio. Al sustituir dos átomos de O, se pierde la dureza en la estructura y esto se ve reflejado en que el módulo de volumen disminuye en un 63% con respecto al rutilo puro.

Tabla 1. Parámetros estructurales para TiO_2 y el para el Ti_2O_2

Óxido	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V_0 (Å) ³	E_0 (Ry)	B(GPa)
TiO_2	4.70	4.70	3.10	429.21	-4018.07	231.27
Ti_2O_2	4.70	4.70	3.10	405.33	-3716.57	146.97

En la Tabla 2 se muestra un resumen comparativo de valores obtenidos para cada elemento sustituido. El módulo de volumen nos establece una relación con la dureza del material, teniendo un mayor valor en la estructura al introducir el Cromo como impureza, alcanzando un módulo de volumen de 243.6996 GPa aproximadamente, aumentando su dureza en un 5% con respecto al rutilo puro cristalizado; convirtiendo así, este material en un compuesto de gran dureza, muy útil para posibles desarrollos en tecnología, por ejemplo, la aeroespacial, la industria química, medicina y automotriz. Otro aspecto fundamental a considerar es, como al introducir el Ga, elemento usado para conformar semiconductores, disminuye la energía del rutilo haciéndolo más energético pero menos duro. El N, elemento gaseoso no reactivo, volvería menos dúctil y menos

duro el material y su energía total es la mayor de las reportadas en la Tabla 1, lo que demuestra que es el más estable de los compuestos y permite predecir su uso en aplicaciones tecnológicas e industriales, por ejemplo, como gas no reactivo en la elaboración de películas delgadas.

Tabla 2. Parámetros estructurales para $\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ (X= N,Cr,V,Co,Al,Ga)

Elemento	Número atómico	Radio atómico	Radio iónico	Radio Covalente	$V_o (\text{Å})^3$	$E_o (\text{Ry})$	B (GPa)
N	7	0.74	1.71	0.75	397.87	-2418.75	178.14
Al	13	1.43	0.50	1.18	411.07	-2795.88	213.09
V	23	1.34	0.74	1.25	416.92	-4208.89	238.83
Cr	24	1.27	0.69	1.27	408.78	-4411.88	243.69
Co	27	1.25	0.63	1.26	399.93	-5096.87	237.39
Ga	31	1.22	0.62	1.26	432.79	-6198.24	201.32

Se establece una relación entre la energía total del equilibrio y el radio atómico en función del número atómico del elemento sustituido en la estructura, mostrado en la Figura 3.

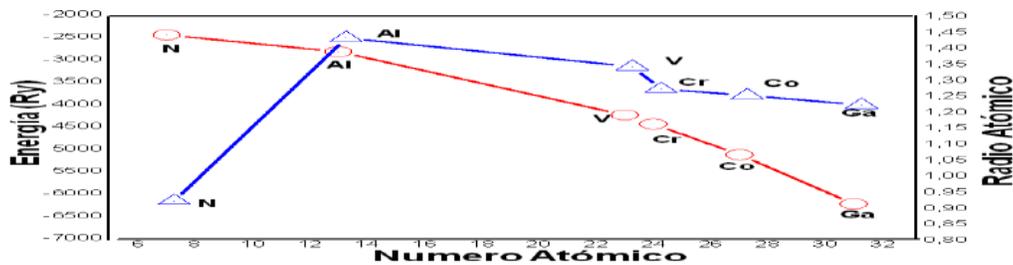


Figura 3. Energía total del equilibrio y el radio atómico en función del número atómico de la impureza sustituida para el rutilo

La energía disminuye al aumentar el número atómico del elemento y tiene un comportamiento similar al radio atómico a medida que aumenta el número atómico (Z) del átomo sustituido, excepto para el N. En la Figura 4 se observa la gráfica del radio covalente y el módulo de volumen en función del número atómico el cual tiene comportamiento similar, considerando que al aumentar este valor el módulo de volumen también aumenta, exceptuando para el Ga.

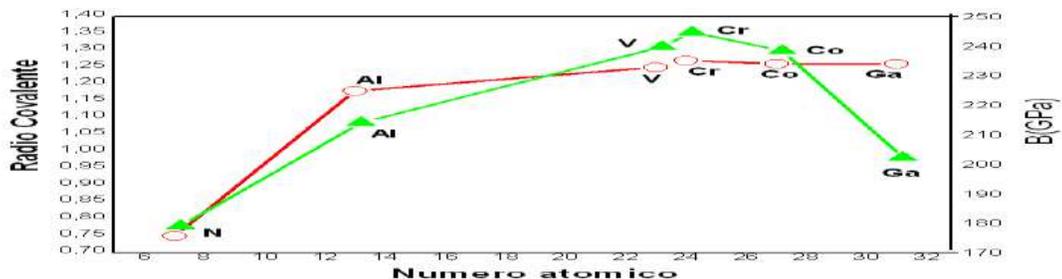


Figura 4. Radio covalente y módulo de volumen en función del número atómico de la impureza sustituida para el rutilo

3.2 Propiedades electrónicas

La Figura 5 establece que la forma de la estructura de bandas es similar a la estructura del cristal de rutilo puro, debido a que la estructura en que cristaliza es la misma; pero dependiendo del elemento introducido muestra características metálicas o semimetálicas. Uno de los resultados de interés obtenidos en esta propuesta experimental se obtiene al sustituir un Ti en el rutilo con Al, N, Ga. Se observa que el borde de la banda de valencia está cerca del nivel Fermi, teniendo estos materiales características de semimetales. Se aprecia un pseudogap de aproximadamente 1.6 eV, 0.5 eV y 1.5 eV para el Al, N, Ga respectivamente. Al introducir Cr y Co se aprecia un diagrama de bandas localizada entre -6 eV y 3 eV entrelazadas las bandas de conducción y de valencia en el nivel de Fermi mostrando el carácter metálico de estos compuestos. El diagrama de bandas es similar al introducir el V, a diferencia de que las bandas de conducción están totalmente ocupadas sobre el nivel de Fermi, y el borde de la banda de valencia vacía. Esta banda ancha nos indica que los electrones en esta zona están bastante localizados y con gran contribución de electrones; este compuesto es un buen conductor de electricidad. Para la estructura con vacancia se observa que hay una desaparición del gap reportado en [4] con un valor de 2.03 eV, las bandas de conducción y valencia se entrelazan en el nivel de Fermi, teniendo un compuesto metálico. Se observa también un corrimiento de las bandas que va desde el nivel de Fermi hasta -7.5 eV, casi 3.5 eV de corrimiento con respecto a la estructura del rutilo puro.

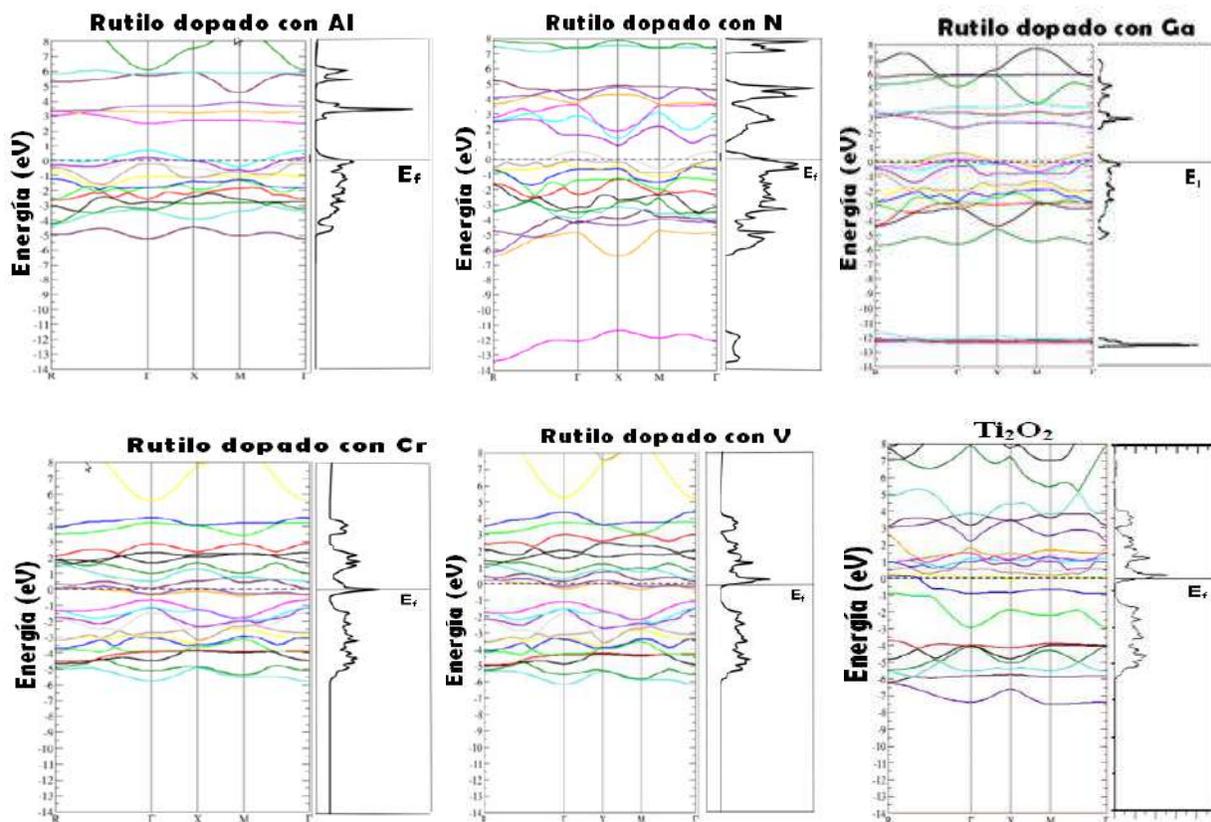


Figura 5. Estructura de bandas para elementos sustituidos en el rutilo con (Al, N, Ga, Cr, V, Ti_2O_2) respectivamente

Observando la Figura 5, para el rutilo con N, se muestra que la banda localizada por debajo de -11 eV está compuesta esencialmente por orbitales N-s y una pequeña contribución de O-s. Los estados de la banda de valencia (BV) entre -6 eV y 0.5 eV corresponden principalmente a los orbitales O-p y O-s, N-p y en menor cantidad Ti-d. Por encima de 2.5 eV aparece una gran contribución de los orbitales de Ti-d que hace mayor el pico de la energía total y en menor contribución O-p y N-p. Para el rutilo con Al, observamos que los estados de la banda de valencia (BV) ubicados entre -5 eV a 0.6 eV, está compuesta esencialmente por orbitales O-p y una pequeña contribución de Ti-d. Por encima de 1 eV aparece una gran contribución de los orbitales de Ti-d que hace mayor el pico de la energía total y en menor contribución O-p y N-p. La contribución del Al es mínima a la estructura de bandas, siendo más notorias entre 6 y 13 eV con orbitales Al-s y un mínimo de Al-p. La estructura de bandas para el Ga muestra una banda localizada en -12 eV con contribución de orbitales Ga-d, una región de (BV) comprendida entre -5 y 0.4 eV con contribución mayor de orbitales O-p y un mínimo de Ga-d y Ti-d. Para la estructura de Co, Cr y V se observa una fuerte contribución de los orbitales Ti-d, Co-d, Cr-d y V-d cerca del nivel de Fermi para cada estructura de bandas de la Figura 5. Para las bandas de conducción en estos casos, se observa una gran contribución de Ti-d y mínimo de O-p en la región de entrelazamiento de bandas. Por debajo de -15 eV se observa una contribución de orbitales O-s.

4 CONCLUSIONES

Se encontró que al sustituir los elementos N, Cr, V, Co, Al, Ga en la estructura del rutilo puro en las posiciones (0.5, 0.5, 0.5) los compuestos conformados con sustitución de Al, N, Ga tienen carácter de semimetales. Mostrando valores de pseudogap de aproximadamente 1.6 eV, 0.5 eV y 1.5 eV para el Al, N, Ga respectivamente. Al generarse vacancias por la sustitución catiónica se observa un comportamiento de metal. Existe una estrecha relación entre el tamaño del radio atómico del elemento sustituido y la energía en el equilibrio, excepto para el N y una relación entre el radio atómico y el módulo de volumen a medida que se incrementa el número atómico del elemento sustituido. La estructura más dura encontrada es la resultante de incorporar Cromo en el rutilo, obteniéndose un módulo de volumen de 243.69 GPa.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kun, R., Tarjan S., Oszko A., Busse M., "Preparation and characterization of mesoporous N-doped and Sulfuric acid treated anatase TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination", *Sci. A: Journal of Solid State Chemistry*, 182, 1, 3076-3084, Junio de 2009.
2. Rubio P. A., Conde A., Olgún D., "First-principles study of anatase and rutile TiO₂ doped with Eu ions: A comparison of GGA and LDA+U calculations", *Sci. A: Physical Review*, 78, 9, 1-9, Abril de 2010.
3. Hour X., Liu A., Huang M., Liao B., Wu X., "First-Principles Band Calculations on Electronic Structures of Ag-Doped Rutile and anatase TiO₂", *Sci. A: Chinese Physics letters*, 26, 7, 1-4, Julio de 2009.

4. Shirley, R., Kraft, M., “Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO_2 from ab initio calculations”, Sci. A: Physical Review; 81, 17, 1-9, Marzo de 2010.
5. Cao F., Tan K., Lin M., Zhang Q., “A Density Functional Study of N-Doped TiO_2 Anatase.”, Sci. A: Chinese Journal of Structural Chemistry, 28, 8, 998-1002, Mayo de 2009.