TẠP CHÍ KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ ĐẠI HỌC DUY TÂN
DTU Journal of Science and Technology 01(32) (2019) 50-53

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DUY TÂN
DUYTAN UNIVERSITY

Cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 pha tạp bởi các nguyên tố N, Fe

Electronic structures of rutile TiO_2 doped with N, Fe

Phạm Lê Minh Thông[a,*], Nguyễn Thị Thu[b]
Minh Thong Pham Le, Thi Thu Nguyen

[a]*Viện nghiên cứu & Phát triển công nghệ cao, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Institute for Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam
[b]*Khoa Dược, Đại học Duy Tân, 03 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam*
Department of Pharmacy, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Danang, Vietnam

(Ngày nhận bài: 29/12/2018, ngày phản biện xong: 08/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Trong nội dung bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 pha tạp bởi các nguyên tố N và Fe bằng các tính toán sử dụng lý thuyết hàm mật độ với phần mềm WIEN2k. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, việc pha tạp làm thay đổi đáng kể cấu trúc điện tử rutile TiO_2, pha tạp N làm giảm năng lượng vùng cấm từ 2.93 eV đối với chất nền rutile TiO_2 tinh khiết xuống còn 1.85 eV trong khi pha tạp Fe tạo nên hợp chất có tính chất bán kim loại.

Từ khoá: Rutile TiO_2, pha tạp N, pha tạp Fe, cấu trúc điện tử, độ rộng vùng cấm, LDA+U

Abstract

The electronic structure of rutile TiO_2 doped with N, Fe has been investigated by density functional theory calculations employing WIEN2k package. DFT calculations show that doping rutile TiO_2 with N or Fe results in significant changes in the electronic structure. For instance, N-doped TiO_2 has a bandgap of 1.85 eV in comparison with that of 2.93 eV in pure rutile TiO_2. Moreover, our DFT calculated results also indicate that Fe-doped TiO_2 is a half-metallic compound.

Keywords: Rutile TiO_2, N-doped TiO_2, Fe-doped TiO_2, electronic structure, bandgap, LDA+U

1. Mở đầu

Rutile TiO_2 [1] là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm vào khoảng 3.0 eV [2]. Nếu rutile TiO_2 hấp thụ một bức xạ ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm (tương ứng với bước sóng nhỏ 380 nm, thuộc vào vùng tử ngoại) thì một electron sẽ bị kích thích và chuyển từ vùng hóa trị đến vùng dẫn tạo ra cặp điện tử - lỗ trống là nguyên nhân tạo ra khả năng xúc tác quang hóa của TiO_2. Sử dụng rutile TiO_2 làm chất xúc tác quang hóa hiện nay chưa đạt hiệu quả cao vì bức xạ ánh sáng có bước sóng nhỏ hơn 380 nm chỉ chiếm một tỉ lệ nhỏ trong quang phổ của ánh sáng mặt trời. Để có thể tận dụng nguồn ánh sáng mặt trời một cách hiệu quả trong các phản ứng quang xúc tác của rutile TiO_2, làm giảm năng lượng vùng cấm của rutile TiO_2 là cách tiếp cận được nhiều nhà khoa học quan tâm chủ yếu bằng cách pha tạp rutile TiO_2 với các nguyên tố hóa học khác nhau [3, 4]. Tính toán cấu trúc điện tử

Email: phamleminhthong@gmail.com

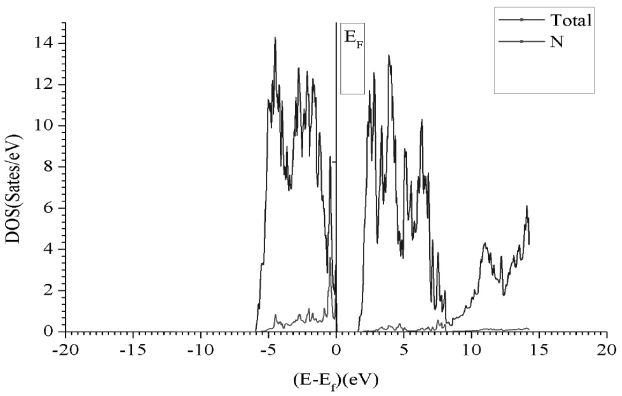
sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ giúp cho việc nhận diện các nguyên tố có khả năng giúp làm giảm năng lượng vùng cấm của TiO_2 một cách nhanh nhất. Vì vậy trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 được pha tạp lần lượt bởi các nguyên tố N và Fe bằng các tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ.

2. Phương pháp nghiên cứu

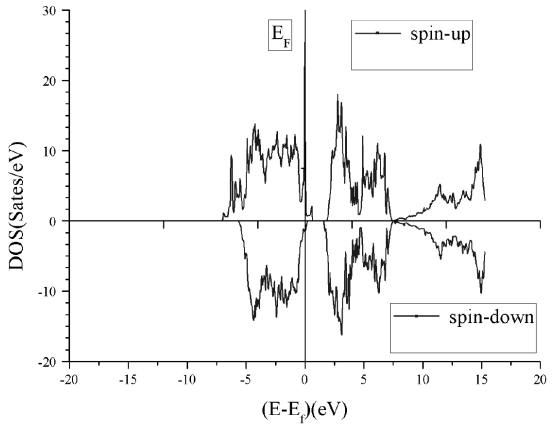
Các tính toán trong bài báo này được thực hiện dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ xấp xỉ mật độ địa phương LDA [5] và phương pháp LDA+U với tham số Hubbard, sử dụng phần mềm WIEN2k [6-9]. Như chúng ta biết, phương pháp LDA+U [10] có thể xử lý tốt các tương tác Coulomb mạnh trên cùng một nút giữa các electron định xứ, đặc biệt là giữa các electron 3d. Trong bài báo trước đây [11], chúng tôi đã xác định được giá trị của tham số Hubbard U = 8.5 eV đối với nguyên tố Titan (Ti) là phù hợp cho các tính toán về cấu trúc điện tử của rutile TiO2. Vì vậy, chúng tôi tiếp tục sử dụng U = 8.5 eV đối với nguyên tố Ti và U = 4.0 eV đối với nguyên tử Fe trong các tính toán trong nghiên cứu này. Giá trị K-mesh = 200 và RMT. Kmax = 7.0 cũng tiếp tục được sử dụng trong các tính toán của nghiên cứu này. Ô mạng tinh thể rutile TiO2 được xây dựng dựa trên các thông số cấu trúc xác định từ thực nghiệm như sau: rutile TiO2 có cấu trúc mạng tinh thể tứ giác, với các thông số mạng a = b = 4.584 Å, c = 2.953 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$; nhóm không gian 136_P42/mnm [12]. Mỗi ô đơn vị có chứa hai nguyên tử Ti ở các vị trí (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5) và bốn nguyên tử oxi ở các vị trí (0.3, 0.3, 0), (0.7, 0.7, 0), (0.2, 0.8, 0.5), (0.8, 0.2, 0.5). Bán kính Muffin - tin của các nguyên tố lần lượt là: RMT(Ti) = 1.94, RMT(O) = 1.72. Các electron hóa trị của Ti và Oxi (O) lần lượt là 3d24s2 và 2s22p4. Để tỉ lệ pha tạp vào rutile TiO2 có ý nghĩa so với các nghiên cứu thực nghiệm, chúng tôi sử dụng siêu ô mạng TiO_2 có kích thước 2x2x1, tức là có chứa 8 nguyên tử Ti và 16 nguyên tử O. Sau đó chúng tôi tạo ra cấu trúc rutile TiO_2 pha tạp bằng cách thay thế một nguyên tử O bằng một nguyên tử N ($Ti_8O_{15}N$) hoặc thay thế một nguyên tử Ti bằng một nguyên tử Fe ($Ti_7O_{16}Fe$). Cấu trúc rutile TiO2 pha tạp N, Fe sẽ được tối ưu hóa để đạt đến trạng thái cân bằng. Tính toán cấu trúc điện tử của TiO_2 pha tạp N, Fe được thực hiện trên các cấu trúc đã được tối ưu tối ưu này.

3. Kết quả và thảo luận

Mật độ trạng thái (density of states, DOS) tổng của các electron trong hợp chất $Ti_8O_{15}N$ và DOS riêng phần của các electron trong nguyên tử N được biểu diễn trên Hình 1. Dựa trên Hình 1 ta thấy, DOS tổng trải dài trên vùng năng lượng từ khoảng - 6 eV đến 15 eV với vùng dẫn lớn hơn so với độ rộng của vùng hóa trị. DOS tổng cũng cho thấy TiO_2 pha tạp N là chất bán dẫn với năng lượng vùng cấm vào khoảng 1.85 eV. Như vậy, việc pha tạp N vào rutile TiO_2 làm giảm bề rộng của vùng cấm từ 2.93 eV [11] đối với chất nền TiO_2 xuống còn 1.85 eV đối với TiO_2 pha tạp N. Hình 1 cũng cho thấy các electron trong nguyên tử N đóng góp vào DOS tổng ở vùng hóa trị nhiều hơn ở vùng dẫn. Như vậy, kết quả tính toán của chúng tôi cho thấy việc pha tạp N vào rutile TiO_2 có khả năng làm tăng hiệu quả quang xúc tác so với rutile TiO_2 tinh khiết. Các nghiên cứu thực nghiệm gần đây đã xác nhận quan điểm này, Oliver Diwald và các cộng sự đã tổng hợp được mẫu TiO_2 có pha tạp N và phát hiện hiệu quả quang xúc tác của mẫu ở vùng ánh sáng khả kiến [13].

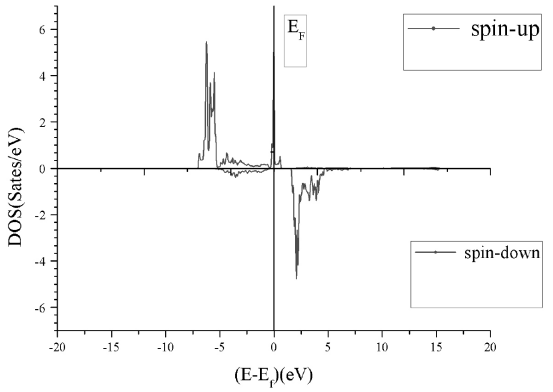


Hình 1. DOS tổng và DOS riêng phần của nguyên tử N đối với hợp chất TiO_2 pha tạp N



Hình 2. DOS tổng của hợp chất TiO_2 pha tạp Fe

DOS tổng và DOS riêng phần của các electron trên orbital 3d của nguyên tử Fe trong hợp chất $Ti_7O_{16}Fe$ được biểu diễn lần lượt trên trên Hình 2 và Hình 3. Dựa vào Hình 3 ta thấy, DOS tổng của các electron trong tính toán với spin-up và spin-down là không hoàn toàn đối xứng với nhau, điều này thể hiện rutile TiO_2 pha tạp Fe có tính chất từ. Đối với trường hợp DOS tổng tính toán với spin-up ta nhận thấy có một số trạng thái vượt qua vị trí năng lượng Fermi, thể hiện tính kim loại của TiO_2 pha tạp Fe. Trong khi đó, kết quả tính toán với spin-down lại cho thấy không có trạng thái nào vượt qua vị trí năng lượng Fermi, thể hiện tính bán dẫn của TiO_2 pha tạp Fe với giá trị năng lượng vùng cấm vào khoảng E_g = 1.4 eV. DOS riêng phần của Fe-3d orbital cũng thể hiện điều này và cho thấy trạng thái của electron vượt qua vị trí năng lượng Fermi là do các electron trên orbital 3d của nguyên tử Fe. Vậy có thể kết luận TiO_2 pha tạp Fe có tính bán kim loại (half-metallic).



Hình 3. DOS riêng phần của các electron 3d của Fe trong cấu trúc TiO_2 pha tạp Fe

4. Kết luận

Bằng các tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ dựa trên xấp xỉ mật độ địa phương và phương pháp LDA+U, chúng tôi đã xác định được cấu trúc điện tử của rutile TiO_2 pha tạp lần lượt bởi các nguyên tố N và Fe. Kết quả nghiên cứu cho thấy, pha tạp N vào rutile TiO_2 làm giảm năng lượng vùng cấm từ 2.93 eV xuống còn 1.85 eV. Pha tạp Fe vào rutile TiO_2 tạo thành cấu trúc có tính bán kim loại. Như vậy, nghiên cứu của chúng tôi cho thấy hợp chất rutile TiO_2 pha tạp N có khả năng được ứng dụng làm xúc tác quang hóa trong vùng ánh sáng khả kiến.

Tài liệu tham khảo

[1] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48 (2003) 53-229.

[2] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, Journal of the American Chemical Society, 118 (1996) 6716-6723.

[3] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, Applied Catalysis B: Environmental, 125 (2012) 331-349.

[4] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chemical Reviews, 95 (1995) 735-758.

[5] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review, 140 (1965) A1133-A1138.

[6] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).

[7] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Computer Physics Communications, 59 (1990) 399-415.

[8] K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, Computer Physics Communications, 147 (2002) 71-76.

[9] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, Computational Materials Science, 28 (2003) 259-273.

[10] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, Physical Review B, 44 (1991) 943-954.

[11] Journal of Science and Technology 3(22) (2017) 89–94

[12] G.V. Samsonov, The Oxide handbook, IFI/Plenum, 1973.

[13] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, S.D. Walck, J.T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO_2(110) in Visible Light, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 6004-6008.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2017.370. Xin chân thành cảm ơn Tiến sĩ Nguyễn Thanh Lộc - Khoa Công nghệ Vật Liệu - Trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh, đã hỗ trợ trong việc sử dụng phần mềm Wien2k để chúng tôi hoàn thành.