

희토류원소를 주입한 TiO_2 의 전자상태에 대한 제1원리연구

김남혁, 한일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《물리학부에서는 세계과학기술발전추세에 맞게 새로운 재료의 개발에서 나서는 문제에 대한 연구사업을 강화하여야 합니다.》(《김정일전집》 제4권 410페이지)

물의 빛분해촉매로 리용되는 TiO_2 은 비교적 큰 금지띠너비(예추석상 3.2eV, 금홍석상 3.0eV)로 하여 태양빛에너르기의 약 4%에 해당하는 자외선대역의 빛만을 흡수한다.

빛촉매의 보임빛응답특성을 높이기 위해 여러 원소들을 주입하는 실험적연구[1-3]가 진행되었지만 그에 대한 기초이론적연구는 충분히 진행되지 못하였다. 한편 밀도범함수이론에 기초하여 TiO_2 에 원소들이 주입되었을 때의 전자상태가 제1원리적으로 연구[4, 5]되고 TiO_2 에서 전자의 강상관성을 고려[6]하였지만 정확한 결과를 얻지 못하였다.

우리는 강상관성을 고려하기 위한 끌롱척력과파라미터를 선형응답방법에서 제1원리적으로 결정하고 이에 기초하여 몇가지 희토류원소가 주입될 때의 TiO_2 (예추석상)의 전자상태를 제1원리적으로 연구하였다.

1. TiO_2 에서 전자의 강상관성

우리는 Ti의 d-전자들사이 강상관성을 DFT(density functional theory)+U방법에 기초하여 고려하였으며 이때 하바드파라미터 U는 선형응답방법에 의하여 제1원리적으로 결정하였다.

U는 1개의 원자위치에 전자들을 국부적으로 추가하는데 필요한 에너르기로써 다음과 같이 계산된다.

$$U = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N \quad (1)$$

여기서 N은 전자수, E_N 은 N계전자의 에너르기이다.

DFT+U방법에서는 1개의 원자에서 전자-전자호상작용은 일정하다고 보기때문에 U는 국부화된 전자밀도에 대한 전에너르기의 2계도함수값으로 볼수 있다.

$$U = \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \quad (2)$$

Ti의 조밀육방구조결정에 대하여 밀도범함수이론의 일반화된 그라디엔트근사법(GGA)을 전에너르기의 변화가 10^{-10}eV 보다 작을 때까지 자체모순없이 순환시켜 바닥상태밀도를 구하였다. 국부화된 전자밀도변화를 주면서 이에 따르는 전에너르기의 변화값을 계산하면 $U = 4.4\text{eV}$ 를 얻게 된다.

U값의 타당성을 검증하기 위하여 우선 TiO_2 의 살창상수(원시단위포)를 평가하였다.

전에너지의 최소값을 주는 살창상수를 구하면 0.545nm의 값이 얻어지는데 이것은 실험값 0.544nm와 잘 일치한다.

다음 얻어진 U 값을 리용하여 TiO_2 의 금지띠너비를 결정하였다.

우리는 DFT+ U 와 결합된 다체섭동론의 GW방법에 기초하여 TiO_2 의 금지띠너비를 계산하였다. 이때 준립자에너지는 다음과 같다.

$$\varepsilon^{\text{QP}} = \varepsilon^{\text{KS}} + Z(\omega) \langle \psi | \Sigma(\omega) - V_{\text{xc}} - V_U | \psi \rangle \quad (3)$$

여기서 ε^{KS} 는 콘-샴에너지, $Z(\omega)$ 는 재규격화인자, $\Sigma(\omega)$ 는 고유에너지항, V_{xc} 는 교환상관포텐셜, V_U 는 하바드항이다.

제1원리프로그램 abinit7.2를 리용한 계산과정은 다음과 같다.

우선 밀도범함수리론의 일반화된 그라디언트근사(GGA-PBE)로 자체모순없는 계산을 진행하여 바닥상태밀도를 얻고 주어진 k 점들에 대한 콘-샴고유값과 고유함수들을 계산하며 이에 기초하여 분극률과 유전행렬의 거꾸를 계산한다. k 점들로는 $4 \times 4 \times 6$ 의 몽크호스트-팩크점들을 취하였으며 k 점들에 대하여 계산한 콘-샴과동함수로 그린함수를 구성하고 이로부터 동력학적으로 차폐된 포텐셜과 고유에너지항을 계산한다.

평면파에너지절단은 30Ha로, 사영자보강파의 절단반경은 60Ha로 그리고 바닥상태밀도계산에 100개의 띠를 취하였다. GW계산에서 꿀롱교환몹을 평가하는데 30Ha 운동에너지절단을, 상관을 평가하는데 10Ha 에너지절단을 리용하였다. 또한 유전행렬과 고유에너지를 계산하는데 180개의 띠를 취하였으며 평면파절단에너지는 6.0Ha를 리용하였다.

이때 TiO_2 에추석상의 금지띠너비는 3.34eV로 얻어지는데 이것은 실험값 3.2eV와 잘 일치하였다.

이로부터 우리는 Ti화합물의 경우 d-전자들의 강상관성을 고려하기 위한 꿀롱척력과 라메터로 $U=4.4\text{eV}$ 를 리용할수 있다는 결론을 얻을수 있다.

2. 희토류원소가 주입된 TiO_2 의 전자상태계산

우리는 희토류원소 La, Ce, Pr, Nd, Sm들을 주입한 TiO_2 에추석상의 전자상태를 제1원리적으로 연구하였다. 여기서는 희토류원소들이 Ti원소를 부분적으로 치환한 구조에서 계산하였다.

구체적으로 TiO_2 에추석상의 $2 \times 1 \times 1$ 초세포에서 1개의 Ti원자가 희토류원자로 치환된 경우를 계산해보았다. 이 경우에 혼입물의 원자농도는 4.17%로 볼수 있다.

우리는 란탄원소가 치환되었을 때 DFT의 GGA방법으로만 금지띠너비를 계산하였다.

계산은 프로그램 Atompaw3.0을 리용하여 란탄족원소들의 PAW형의포텐셜을 발생시키고 평면파토대의 에너지절단을 30Ha로, 몽크호스트-팩크의 k 점그물표본화는 $5 \times 5 \times 3$ 으로 하였다. 바닥상태를 계산하기 위한 자체모순없는 반복계산은 전에너지의 변화가 10^{-6}eV 보다 작을 때까지 진행하며 구조최적화는 매 원자에 작용하는 힘이 0.25eV/nm보다 작을 때까지 진행하였다.

La, Ce, Pr, Nd, Sm으로 치환된 TiO_2 의 상태밀도곡선을 구하고 이로부터 금지띠너비를 계산하면 각각 2.18, 1.89, 2.29, 2.21, 2.19eV이며 이것들은 GGA로 계산된 TiO_2 의 2.28eV보

다 작다는것을 알수 있다.

계산된 금지띠너비의 크기와 혼입물에에너지준위의 위치에 따라 분류하면 Ce를 내놓은 다른 원소들로 치환된 TiO_2 에서의 금지띠너비변화는 크지 않다는것을 알수 있다.

Ce가 치환된 TiO_2 의 금지띠너비는 0.4eV정도 감소하는데 그것은 Ce의 4f상태가 전도띠의 밑부분에 위치하기때문이다. 이로부터 Ce가 치환될 때 더 정확한 계산결과를 얻기 위해 우리는 Ti의 d-전자들사이 강상관성을 고려하도록 하였다.

국부스핀밀도범함수방법에 전자의 강상관성을 고려한 LSDA(local spin density approximation)+U방법에 의하여 계산된 Ce가 치환된 TiO_2 의 상태밀도는 그림과 같다.

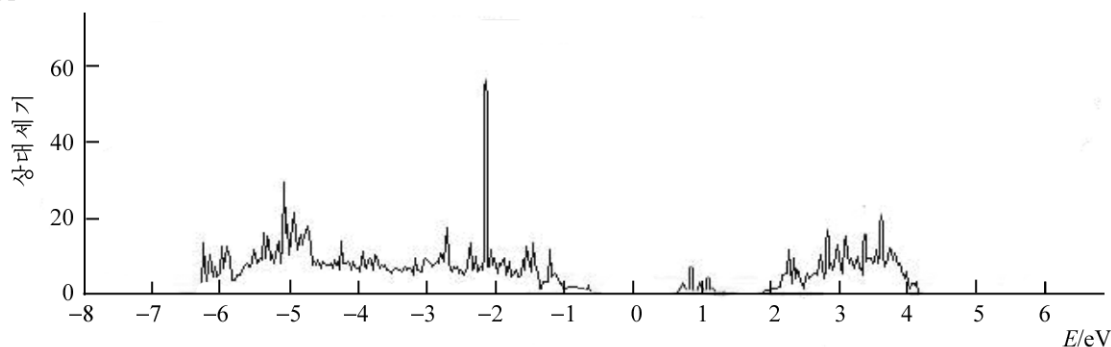


그림. Ce가 치환된 TiO_2 의 상태밀도

Ce가 치환된 계의 금지띠너비는 2.6eV로 얻어지는데 이것은 금지띠너비의 중간위치에 Ce의 4f상태가 나타나기때문에 생기는것으로 설명할수 있다. 그리하여 Ce가 치환되는 경우 값전자는 Ce의 4f준위로 이동하였다가 다시 전도띠로 이동한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) TiO_2 에서 d-전자들의 강상관성을 고려하기 위한 쿨롱척력파라미터 U 를 선형응답 방법으로 얻었으며 이에 기초하여 실험과 잘 일치되는 금지띠너비를 계산하였다.

2) 몇가지 희토류원소로 치환될 때 TiO_2 의 금지띠너비변화를 계산하고 Ce가 치환될 때 보임빛응답을 일으킬수 있다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] K. Yang et al.; J. Phys. Chem., B 110, 24011, 2006.
- [2] F. De Angelis et al.; J. Phys. Chem., C 114, 6054, 2010.
- [3] X. Han et al.; J. Phys. Chem., C 115, 8274, 2011.
- [4] Y. Wang et al.; Solid State Commun., 136, 186, 2005.
- [5] G. Shao; J. Phys. Chem., C 112, 18677, 2008.
- [6] C. E. Patrick et al.; Journal of Physics : Condensed. Matter, 24, 202201, 2012.

주제105(2016)년 2월 5일 원고접수

First-Principles Study on Electronic States of TiO_2 doped with Rare Earth Elements

Kim Nam Hyok, Han Il

We studied the electronic states of TiO_2 under the consideration of electron correlation using GGA+ U method. And then we calculated the electronic states of TiO_2 doped with rare earth elements such as Ce, Pr.

Key words: first-principles, TiO_2 , electronic correlation