

Ti₂O₃의 전자구조에 대한 제1원리적연구

리문혁, 김경일

이산화티탄(TiO₂)은 독성이 없고 금지띠가 넓은 반도체재료로서 치약과 칠감 등에서 흰 색깔으로 널리 리용되며 화학적안정성이 높은것으로 하여 여러가지 특이한 성질들을 가진다. 실례로 자외선쪼임을 하면 려기되어 빛촉매로 작용하며 물분해와 유리표면우에서 물기제거, 여러가지 기질우에서 세균제거에 리용할수 있다. 그러나 이산화티탄은 금지띠가 넓은것으로 하여 자외선대역의 빛을 흡수하게 되며 따라서 빛효률이 떨어지게 된다. 빛효률을 높이기 위하여 보임빛대역의 빛을 흡수하도록 하자면 금지띠폭을 줄여야 한다.

금지띠폭을 줄이기 위한 연구사업은 처음에 혼입물을 첨가하고 혼입물의 량과 조성을 변화시키는 방향에서 진행되었으나 전자-구멍쌍의 재결합확률이 큰것으로 하여 광범히 응용되지 못하고있다.[1] 최근에 산소결핍형이산화티탄 즉 아산화티탄(TiO_{2-x})이 이산화티탄에 비하여 금지띠폭이 좁고 혼입물첨가이산화티탄에 비하여 재결합확률이 작은것으로 하여 빛효률이 높고 전도성이 좋다는 사실이 밝혀져 빛촉매와 빛전지, 연료전지분야에서 큰 주목을 끌고있다.[2-4]

론문에서는 강상관계에 대하여 실험과 잘 맞는 DFT+U방법[5]을 리용하여 아산화티탄의 한가지 종류인 Ti₂O₃의 전자구조를 해석하였다.

론문에서는 Quantum Espresso(version 6.1)[6]를 리용하여 모든 계산을 진행하였다. 계산에서는 교환-상관밀도범함수로서 LDA의 CA-PZ[7, 8]를 리용하였다. Ti의 3d궤도에 대한 U값을 5.44eV(0.4Ry)[9]로 설정하였으며 스핀분극을 고려하지 않았다.

Ti₂O₃의 결정구조를 그림 1에 보여주었다. Ti₂O₃의 결정형은 R-3C로서 삼방정계에 속하며 원자개수는 30개(Ti 12개, O 18개)이다.(그림 1의 ㉠과 ㉡))

계산시간을 단축하기 위하여 단위세포로 넘겨 계산을 진행한다. 이때 원자개수는 10개(Ti 4개, O 6개)이다.(그림 1의 ㉢과 ㉣))

우선 U값을 도입한 경우와 도입하지 않은 경우 BFGS알고리즘[10]을 리용하여 기하학적구조최적화를 진행함으로써 Ti₂O₃단위포의 실험파라미터와 원자들의 위치를 얻어내고 실험값과 비교하였다.(표)

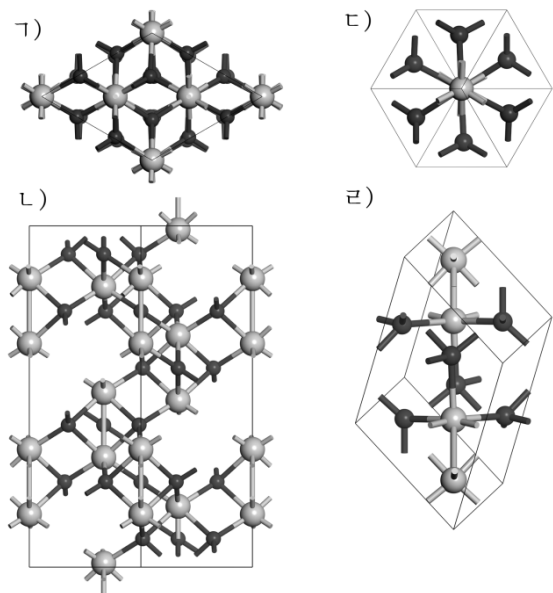


그림 1. Ti₂O₃의 결정구조

표에서 보는바와 같이 LDA+U를 리용하는 경우 살창파라미터는 실험값보다 작아졌으며 LDA의 경우에 실험값과 보다 잘 일치한다.

표. Ti_2O_3 의 살창파라미터 및 구조파라미터

	LDA	LDA+U	실험
a	5.47	5.36	5.43
b	5.43	5.35	5.43
c	5.35	5.32	5.43
α	55.00	58.67	56.58
β	54.54	58.45	56.58
γ	54.27	58.72	56.58
Ti-Ti	2.65	2.46	2.59
Ti-O	1.97	2.04	2.01

그리고 Ti원자들사이의 거리는 LDA의 경우에 실험값보다 커지고 LDA+U의 경우에 작아졌으며 Ti 원자와 O원자사이의 거리는 LDA의 경우에 작아지고 LDA+U의 경우에 커졌다. 전반적으로 LDA의 경우에 LDA+U의 경우보다 실험에서 얻은 살창구조에 가깝다는것을 알수 있다.

LDA와 LDA+U의 경우에 각각 얻어진 구조로부터 띠구조계산을 진행하였다. 여기서 비점유궤도수를 18개로, k 점경로를 $F \rightarrow G \rightarrow Z$ 로 설정하였다.

계산된 띠구조를 그림 2에서 보여주었다. 그림 2에서 페르미준위(LDA의 경우에 $E_F=14.05\text{eV}$,

LDA+U의 경우에 $E_F=13.42\text{eV}$)를 점선으로 나타내었다.

그림 2에서 알수 있는바와 같이 LDA의 경우에 금지띠에너지는 0.12eV 로서 매우 좁으며 보통온도에서 Ti_2O_3 은 도체로 해석될수 있다.

그러나 LDA+U의 경우에는 금지띠에너지가 1.62eV 로서 Ti_2O_3 의 빛 흡수스펙트럼 측정실험[11]에서 나타나는 큰 흡수봉우리의 위치(1.5eV 근방)와 비교적 잘 일치하며 반도체로 해석할수 있다.

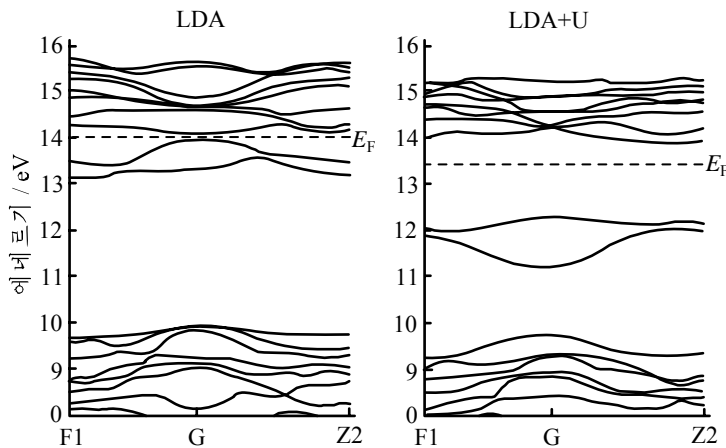
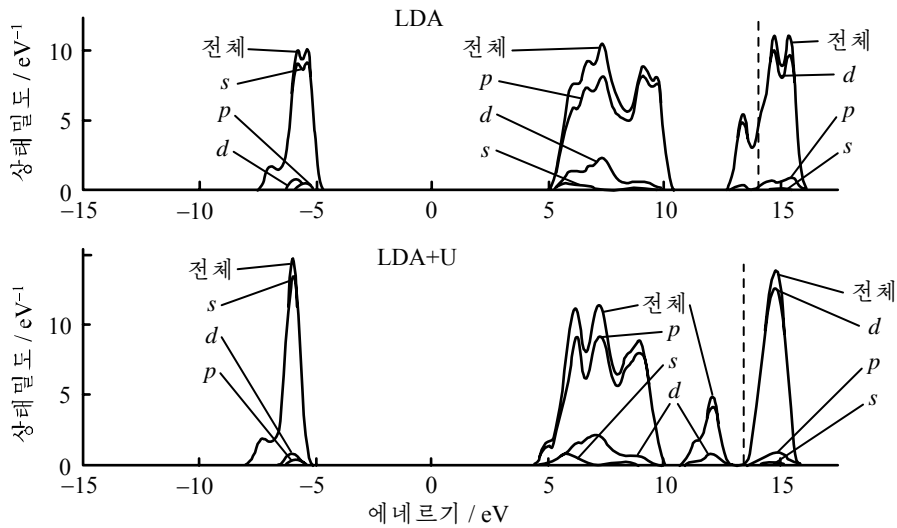


그림 2. Ti_2O_3 의 띠구조

LDA와 LDA+U를 리용하여 계산한 Ti_2O_3 의 상태밀도(DOS)를 그림 3에서 보여주었다.

그림 3에서 알수 있는바와 같이 페르미준위근방에는 Ti의 $3d$ 궤도가 놓여있으며 이것은 가전자띠와 전도띠가 Ti의 $3d$ 궤도에 놓인다는것 즉 Ti의 $3d$ 궤도에서 전자-구멍쌍이 발생한다는것을 의미한다. 그리고 LDA의 경우에 Ti의 $3d$ 궤도는 분리되지 않지만 LDA+U의 경우에는 현저하게 분리되며 Ti_2O_3 이 반도체라는것을 다시 확증하는것으로 된다.

그림 3. Ti₂O₃의 상태밀도(DOS)

맺는 말

- 1) LDA의 경우에 LDA+U의 경우보다 Ti₂O₃의 실험구조가 실지구조에 더 가깝다.
- 2) LDA+U계산을 통하여 Ti₂O₃이 반도체라는것을 확증하였다.
- 3) Ti₂O₃에서 전자-구멍쌍의 발생은 Ti의 3d궤도에서 일어난다.

참고 문헌

- [1] W. Choi et al.; J. Phys. Chem., **98**, 13669, 1994.
- [2] G. Wang et al.; Nano Lett., **11**, 3026, 2011.
- [3] X. Chen et al.; Science, **331**, 746, 2011.
- [4] J. Wang et al.; Adv. Mater., **29**, 1603730, 2017.
- [5] S. L. Dudarev et al.; Phys. Rev., **B 57**, 1505, 1998.
- [6] P. Giannozzi et al.; J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 395502, 2009.
- [7] D. M. Ceperley et al.; Phys. Rev. Lett., **45**, 566, 1980.
- [8] J. P. Perdew et al.; Phys. Rev., **B 23**, 5048, 1981.
- [9] M. Weissmann et al.; Phys. Rev., **B 84**, 144419, 2011.
- [10] B. G. Pfrommer et al.; J. Comput. Phys., **131**, 233, 1997.
- [11] S. Tominaka; Inorganic Chemistry, **51**, 10136, 2012.

Ab initio Study of Electronic Structure of Ti_2O_3

Ri Mun Hyok, Kim Kyong Il

We proved that the structure of Ti_2O_3 obtained by LDA is more similar to the experimental result than that by LDA+U and electron-hole pair appears between $3d$ orbitals of Ti. LDA+U calculation showed that Ti_2O_3 of which the band-gap energy is 1.62eV is a semiconductor.

Key words: Ti_2O_3 , DFT+U