

การศึกษาหลักการพื้นฐานของสมบัติทางไฟฟ้าและ สมบัติเชิงแสง ของไทเทเนียมไดออกไซด์

First-Principles Study of Electronic Structure and Optical Properties of TiO_2

ดร.อับดุลมุตตา ธาตรีบุตร (Dr.Abdulmutta Thattribud)^{1*} วรพันธ์ บุญประกอบ (Woraphant Bunprakop)**

(Received: October 7, 2021; Revised: February 8, 2022; Accepted: February 10, 2022)

บทคัดย่อ

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง นำมาใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการ Photocatalysis เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เป็นพิษ มีสมบัติทางเคมีที่เสถียร และช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 2.00-3.20 eV เป็นช่วง UV และ VB ในงานวิจัยนี้ใช้หลักการพื้นฐานของทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน ศึกษาโครงสร้างเสถียรของ TiO_2 (Rutile, Anatase และ Brookite) แล้วนำไปคำนวณหาสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสงโดยใช้การประมาณพลังงาน E_{xc} 3 รูปแบบคือ LDA GGA และ MGGA การประมาณฟังก์ชัน MGGA ให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน 2.83, 3.10 และ 2.93 eV ตามลำดับ ผลที่ได้ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด จากนั้นคำนวณความหนาแน่น อิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะมาจากการกระจายตัวของอะตอม Ti-d และ O-p ผลของการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นช่วงความยาวคลื่น 250-450 nm ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของ UV

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is an efficient photocatalyst material. Titanium dioxide is widely used the photocatalysis process since titanium dioxide is non-toxic. It has stable chemical properties and has a band gap 2.00-3.20 eV in the UV and VB ranges. In this work, the first-principles calculation based on the density functional theory was used. The stable structure electronic structure and optical properties of TiO_2 (Rutile, Anatase and Brookite) were studied by using three exchange-correlation E_{xc} LDA, GGA, and MGGA obtained 2.83, 3.10 and 2.93 eV, respectively. It was found that the MGGA provide the band gap calculated value very closed to the experiment results. Density of state of the electrons mostly become from the contributed of Ti-d and O-p atoms. The absorption effect occurs in the wavelength range of 250-450 nm, which the UV range.

คำสำคัญ: ช่องว่างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะ การดูดกลืนแสง

Keywords: Band gap, Density of state, Optical absorption

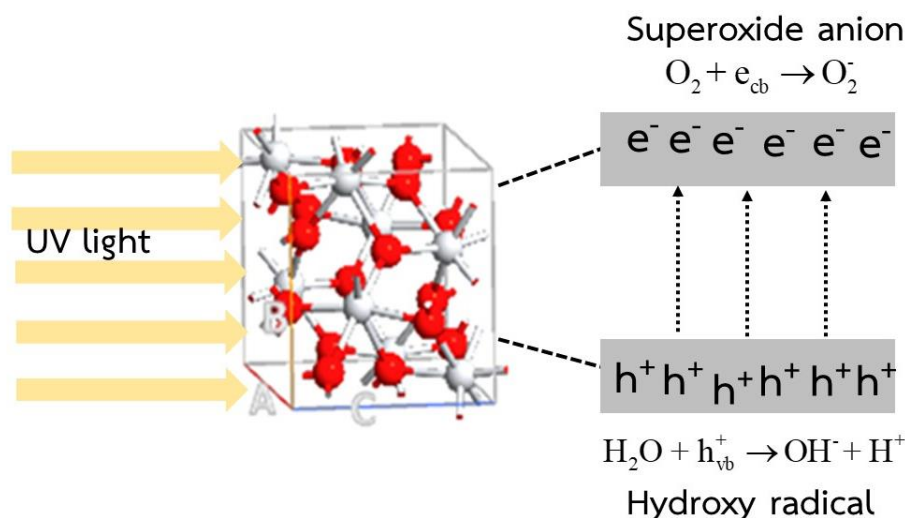
¹Corresponding author: abdulmutta.t@psu.ac.th

*ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ (ฟิสิกส์) คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

**นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

บทนำ

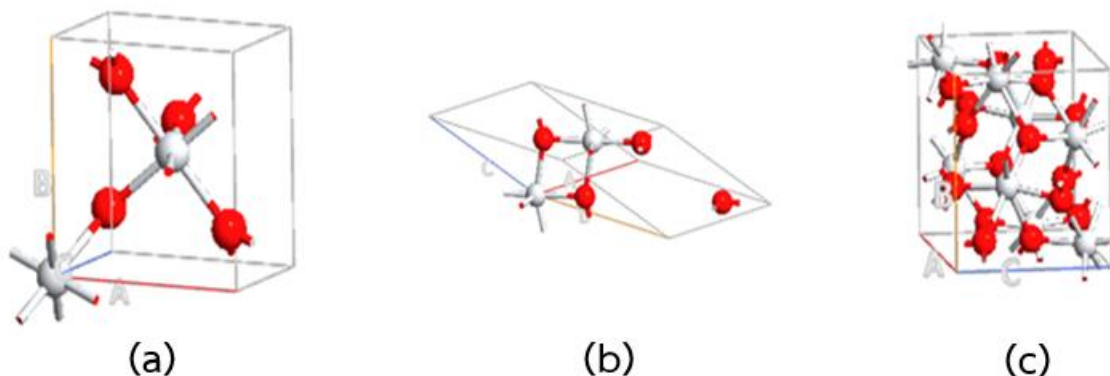
แหล่งพลังงานแสงอาทิตย์เป็นทางเลือกในการนำมาใช้ประโยชน์เพื่อกระตุ้นวัสดุสารกึ่งตัวนำโดยการเปลี่ยนจากพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าเช่น เซลล์แสงอาทิตย์ หรือเซลล์โฟโตโวลตาอิก เซลล์ไฟฟ้าเคมีทางแสง และปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยแสง (Photocatalysts) ปรากฏการณ์ปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงค้นพบโดย Fujishima และ Honda ในปี 1972 เป็นวัสดุที่อยู่ในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์แสงเมื่อวัสดุถูกกระตุ้นด้วยแสงวัสดุดูดซับพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างแถบพลังงาน ทำให้อิเล็กตรอนแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในแถบการนำ ทำให้ในแถบเวเลนซ์เกิดหลุม (hole) ประจุบวก เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล (e^-h^+) [1-3] ภาพที่ 1 ตรงบริเวณผิวของสารกึ่งตัวนำมี h^+ ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นไฮดรอกซิลเรดิคัล $OH^\cdot$ และอิเล็กตรอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในน้ำเกิดเป็นสารซูเปอร์ออกไซด์เรดิคัล $O_2^\cdot$ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ H_2O_2 โดยที่ $OH^\cdot$ และ $O_2^\cdot$ ทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ละลายแตกตัวถูกย่อยสลายได้ [4-5] ดังสมการที่ (1) (2) และ (3) แสดงการเกิดปฏิกิริยาการที่มีแสงเข้าไปกระตุ้นสารกึ่งตัวนำ TiO_2



ภาพที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์แสง

TiO_2 มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณ 3.0-3.2 eV [6-8] มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ ตรงบริเวณผิวของสารนี้มีสมบัติชอบน้ำ และเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N สามารถดูดกลืนแสงในช่วง UV ถึง VB มีขนาดของอนุภาคในระดับนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี สารประกอบอินทรีย์บางชนิดเป็นพิษต่อน้ำจะดูดซับพื้นผิวของ TiO_2 เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากกระบวนการเร่งปฏิกิริยาดด้วยแสง TiO_2 มีรูปแบบโครงสร้างผลึก 3 แบบคือ รูไทล์ (Rutile), อะนาเทส (Anatase) และบรูกไคท์ (Brookite) โดยที่ผลึก Anatase และ Rutile จะมีโครงสร้างแบบเตตระกอนอล (Tetragonal) ส่วน

Brookite มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ทั้งสามโครงสร้างเกิดจากหน่วยพื้นฐานรูปทรงแปดหน้า (octahedral) Ti 1 อะตอม ล้อมรอบด้วย O 6 อะตอม แสดงในภาพที่ 1.2



ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างผลึกแบบ (a) Rutile (b) Anatase และ (c) Brookite

โครงสร้างผลึกแบบ Anatase เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบ Rutile โครงสร้างผลึกทั้ง Anatase และ Rutile นิยมนำมาศึกษาปฏิกิริยาเร่งด้วยแสง โดยที่ Anatase จะให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า Rutile เนื่องจาก Anatase มีช่องว่างแถบพลังงานที่มากกว่า Rutile ทำให้การรวมกันของคู่อิเล็กตรอน e^- และ h^+ ในอัตราที่ต่ำ โครงสร้าง Anatase และ Rutile มีแถบช่องว่างพลังงาน 3.2 eV และ 3.0 eV สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 384 และ 410 nm ตามลำดับ [9]

งานวิจัยนี้เป็นการคำนวณทางวิทยาศาสตร์เพื่อศึกษาคุณสมบัติของ TiO_2 โดยใช้การวิเคราะห์โมเดลทางคณิตศาสตร์ และการคำนวณสมรรถนะสูง มีทฤษฎีความหนาแน่นเชิงฟังก์ชัน (DFT) ภายใต้การประมาณพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน 3 รูปแบบคือ Local Density Approximation (LDA), Generalized Gradient Approximation (GGA), และ Meta-Generalized Gradient Approximation (MGGA) สำหรับใช้คำนวณหาโครงสร้างเสถียร สมบัติทางไฟฟ้า ความหนาแน่นสถานะและ สมบัติเชิงแสงหลังจากนี้ก็จะนำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองและผลการคำนวณของนักวิจัยท่านอื่น

ทฤษฎีและวิธีการคำนวณ

DFT เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้คำนวณหาโครงสร้างระดับพลังงานและการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในวัสดุ Kohn และ Sham (1965) [10-11] ได้เสนอแนวคิดเปลี่ยนการคำนวณหาฟังก์ชันคลื่นโดยตรงเป็นการคำนวณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทน สามารถทำได้ง่ายขึ้น โดยมีสมการการคำนวณเรียกว่า สมการ Kohn - Sham (KS)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

โดยที่พลังงานศักย์ยังผล V_{eff} มีฟังก์ชันดังนี้

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' - \sum_I \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (6)$$

โดยที่ V_{xc} คือ อนุพันธ์เชิงฟังก์ชันของพลังงานสหสัมพันธ์-แลกเปลี่ยน

สมการ KS สามารถคำนวณหาพลังงานของระบบได้อย่างถูกต้องแม่นยำทุกๆเทอมในสมการ (4) และ (5) ยกเว้นสมการที่ (6) E_{xc} คือ พลังงานสหสัมพันธ์แลกเปลี่ยน เนื่องจากยังไม่มีใครทราบฟังก์ชันที่ถูกต้องแน่นอนได้จึงมีการประมาณฟังก์ชันนี้ตามสูตรของผู้คิดค้น โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้ฟังก์ชันการประมาณเป็น LDA-PW [12] GGA-PBE [13] และ MGGA-TB09 [14] การคำนวณงานวิจัยนี้ผู้วิจัยใช้ฟังก์ชันคลื่นแบบคลื่นระนาบ

$$\Psi_k = \sum_G C_G^k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (7)$$

โดย Ψ_k คือ คลื่นระนาบ

C_G^k คือ ค่าคงที่

$\mathbf{G}$ คือ reciprocal vectors

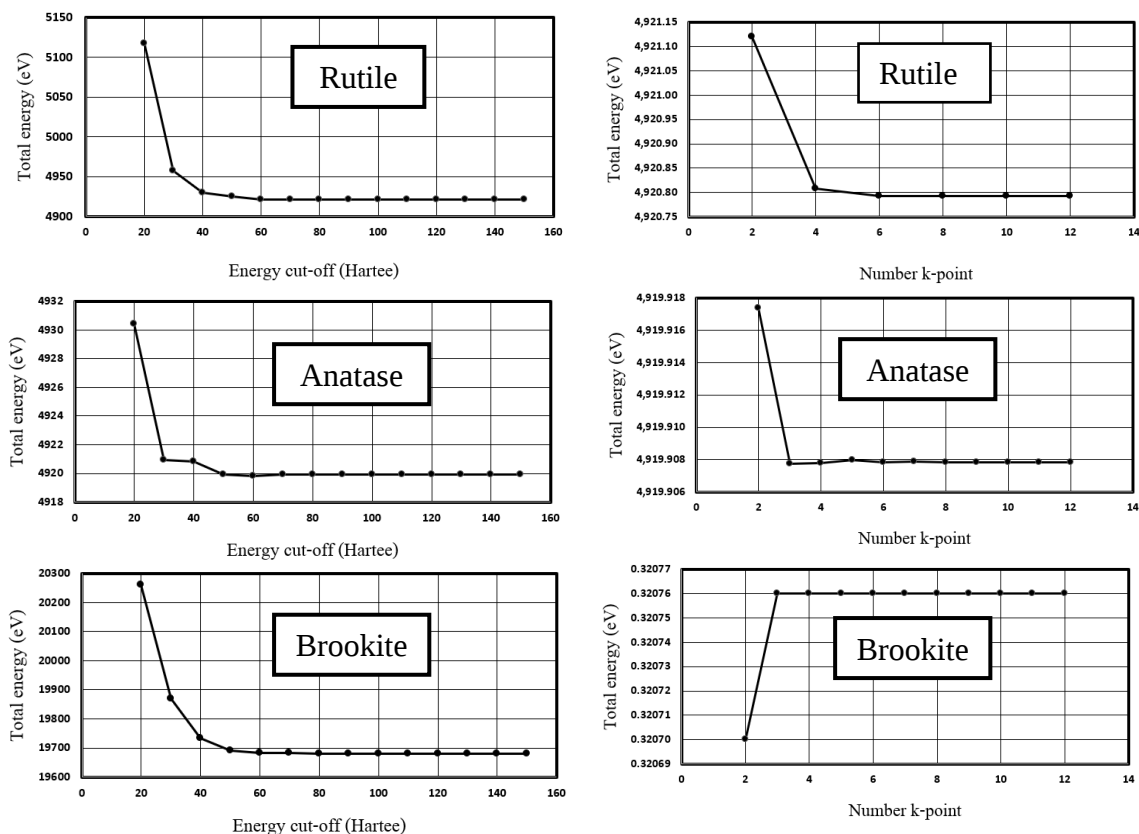
คลื่นระนาบในสมการที่ (7) สำหรับสารที่เป็นผลึกจะมีจำนวน basis set เป็นจำนวนมาก และต้องสอดคล้องกับเงื่อนไขขอบเขต $G < G_c$ นั่นคือ reciprocal vectors ทุก basis set G_c ถูกกำหนดด้วยพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระที่สอดคล้องกับค่า G_c แทน เรียกว่า “cut-off energy” นิยามดังนี้

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_c^2}{2m_e} \quad (8)$$

โดย E_{cut} คือ พลังงานที่ควบคุมฟังก์ชันคลื่นฐานหลัก

m_e คือ มวลของอิเล็กตรอน

การหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวม กับ E_{cut} คือการตรวจสอบตัวควบคุม basis set ให้มีขนาดพอเหมาะ ตรวจสอบพลังงานหลังจากคำนวณสมการ KS โดยการเปลี่ยนค่า E_{cut} ขนาดต่าง ๆ ดังภาพที่ 3 แสดงถึงตัวอย่างการคำนวณ E_{cut} กับ ค่า k-point mesh ของระบบเพื่อตรวจสอบพลังงานรวมเข้าสู่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมสำหรับการคำนวณของแต่ละโครงสร้าง



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมของระบบ กับ Energy cut-off และค่า k-point mesh ของโครงสร้าง Rutile, Anatase และ Brookite 1 หน่วยเซลล์

จากภาพที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมกับ Energy cut-off ของโครงสร้างแบบ Rutile Anatase และ Brookite เป็นข้อกำหนดเบื้องต้นสำหรับการคำนวณทางด้านวัสดุศาสตร์ การตรวจสอบ E_{cut} ให้มีขนาดพอเหมาะกับระบบที่คำนวณ โดยคำนวณ E_{cut} ขนาดต่าง ๆ กับพลังงานรวมของระบบเมื่อพลังงานรวมเข้าสู่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมกับระบบที่คำนวณซึ่งจากกราฟค่าที่ได้ประมาณ 60 70 80 Hartree (1 Hartree, Ha = 27.21 eV) ของแต่ละโครงสร้างตามลำดับ และตรวจสอบความสัมพันธ์กับพลังงานรวมกับ k-points เป็นการตรวจสอบตัวควบคุมbasis set โดยใช้ k-points ที่ขนาดต่าง ๆ พลังงานรวมที่เข้าสู่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมในที่นี้คือ number 8 ของทั้ง 3 โครงสร้าง โดยการคำนวณแบบ GGA เป็นตัวแทนที่เหมาะสมสำหรับระบบ จะได้ E_{cut} และ k-points ที่สามารถนำไปใช้แทนการคำนวณแบบ LDA และ MGGA ได้

ในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม DFT [15, 16] คำนวณโครงสร้างเสถียร (Optimized structure) โดยใช้วิธีการของ BFGS [5] หลักการคือ การขยับของอะตอมทีละนิดและนำไปคำนวณหาพลังงานของระบบจนกระทั่งพลังงานของระบบเข้าสู่ค่า 1×10^{-8} Ha เมื่อได้โครงสร้างเสถียรของ TiO_2 Rutile Anatase Brookite ผู้วิจัยจะไปใช้คำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงาน (Band structure) โดยใช้การประมาณแบบ LDA-PW GGA-PBE และ MGGA-TB09 วิเคราะห์การกระจายตัวของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนโดยการคำนวณความหนาแน่นสถานะ (Density of State, DOS) และสุดท้ายและหาค่าการดูดกลืนแสงเพื่อทำนายและยืนยันผลการทดลองของสาร TiO_2 Rutile Anatase Brookite

ผลและอภิปรายผลการวิจัย

การคำนวณในงานวิจัยมี 3 ส่วน คือ โครงสร้างเสถียร, โครงสร้างแถบพลังงาน ความหนาแน่นสถานะ และสมบัติเชิงแสง ของโครงสร้างแบบ Rutile, Anatase และ Brookite โดยใช้เทคนิคการประมาณของ LDA, GGA และ MGGA ของ TiO_2 จากตารางที่ 1 คำนวณโครงสร้างผลึกแบบ Rutile Anatase และ Brookite ใน 1 หน่วยเซลล์

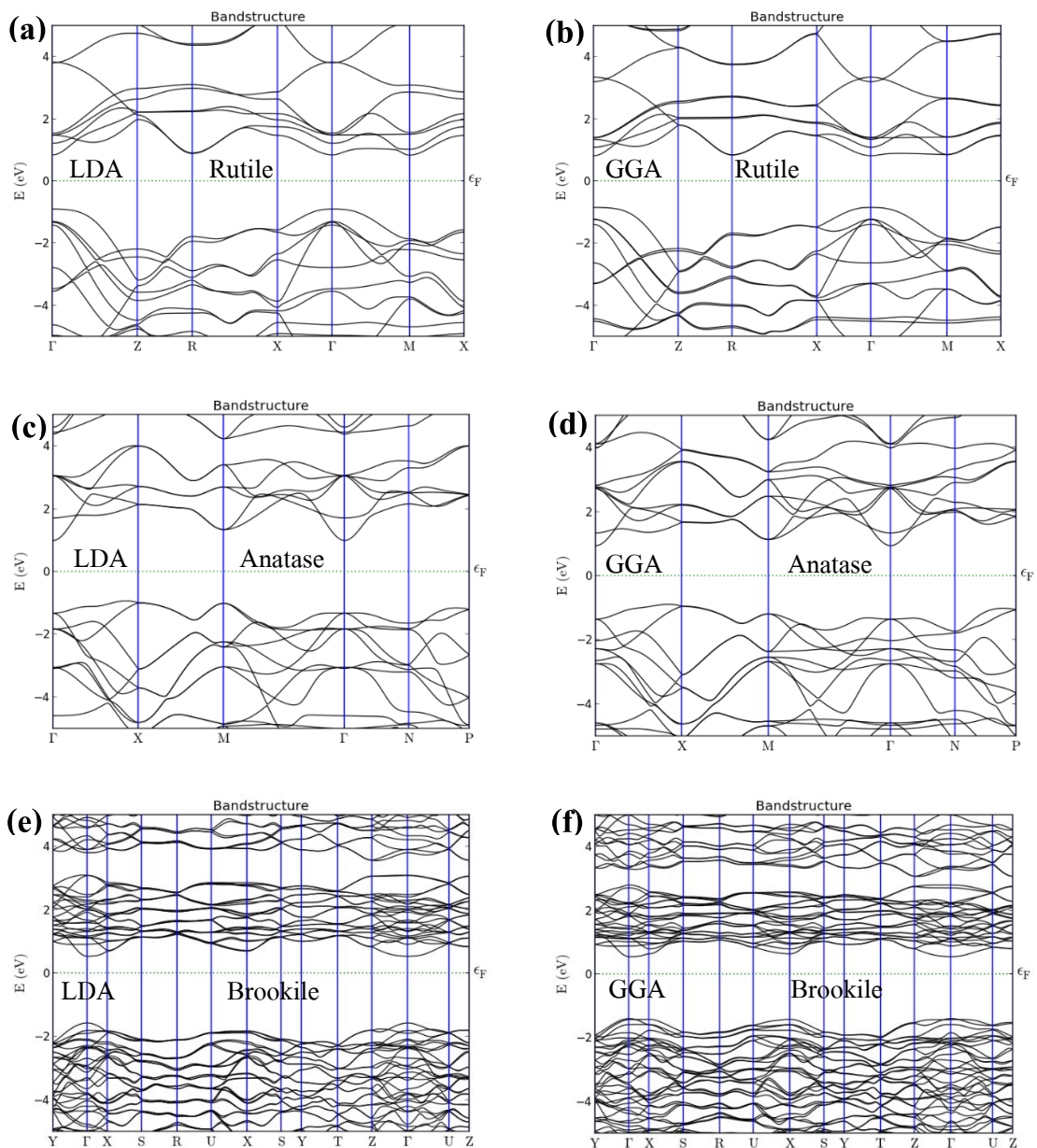
ตารางที่ 1 แสดงค่าคงที่ผลึกในแต่ละแกนของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างแบบ Rutile Anatase และ Brookite

Tetragonal		a (Å)	b (Å)	c (Å)	%ความคลาดเคลื่อน		
					a (Å)	b (Å)	c (Å)
Rutile	Exp*	4.59	4.59	2.95			
	LDA	4.58	4.58	2.95	0.21	0.21	0.00
	GGA	4.68	4.68	3.00	1.96	1.96	1.94
	MGGA	4.59	4.59	2.94	0.00	0.00	0.33
Anatase	Exp*	3.78	3.78	9.51			
	LDA	3.75	3.75	9.67	0.79	0.79	1.68
	GGA	3.76	3.76	9.58	0.52	0.52	0.73
	MGGA	3.75	3.75	9.67	0.79	0.79	1.68
Brookite	Exp*	9.17	5.44	5.13			
	LDA	9.11	5.44	5.16	0.65	0.00	0.58
	GGA	9.40	5.55	5.18	2.50	0.18	0.97
	MGGA	9.19	5.40	5.11	0.21	0.73	0.38

*[16-18]

จากการคำนวณพบว่าค่าของโครงสร้างผลึกแบบ Rutile Anatase และ Brookite โดยวิธีการคำนวณโดยการประมาณแบบ LDA GGA และ MGGA ของทั้ง 3 โครงสร้าง พบว่าการคำนวณ DFT ให้ค่าคงที่ผลึกที่ถูกต้องแม่นยำในทุก ๆ การประมาณฟังก์ชัน E_{xc} การคำนวณโดยการประมาณแบบ MGGA นั้นให้ค่าที่ใกล้เคียงค่าจากการทดลองมากที่สุด

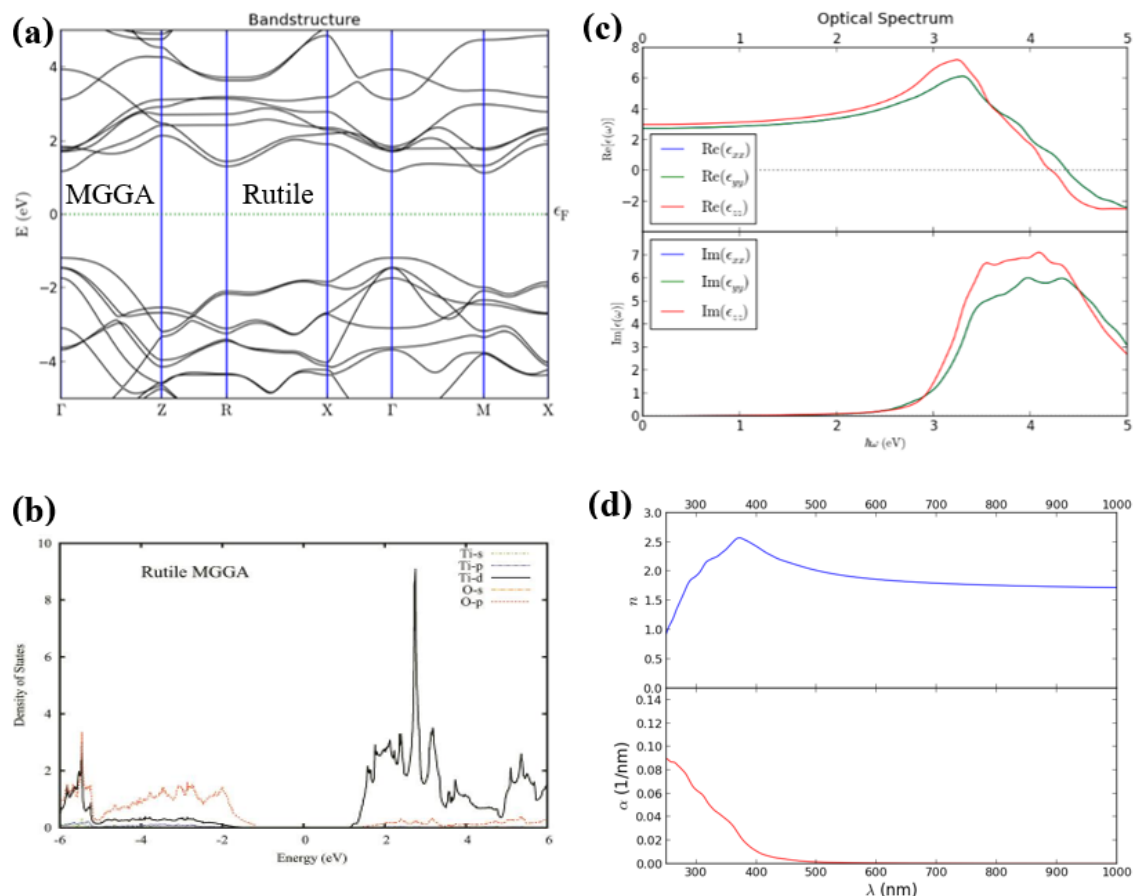
การคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของ TiO_2 1 หน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Rutile, Anatase และ Brookite พบว่าแถบพลังงานนั้นแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ แถบเวเลนซ์ และแถบการนำ ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 Band structure ของ TiO₂ โครงสร้างแบบ Rutile Anatase และ Brookite โดยใช้การประมาณฟังก์ชัน และ GGA

จากภาพที่ 4(a) 4(b) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานกับจุดสมมาตรของผลึก Rutile คือ Γ Z R X M Γ จุดสมมาตรของผลึกแสดงถึงเส้นทางการคำนวณ เพื่อให้ครอบคลุมถึงการกระจายตัวของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนและสามารถตัวแทนของทั้งระบบได้ การคำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้าง Rutile โดยใช้วิธีการประมาณแบบ LDA และ GGA ได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.67 1.74 eV ตามลำดับ คลาดเคลื่อนจากการทดลอง 42.0 44.3% ตามลำดับ และพบว่าจุดที่ให้ค่าพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์อยู่ที่จุด Γ และ แถบการนำให้ค่าพลังงานต่ำสุดที่จุด Γ และ M ช่องว่างแถบพลังงานระหว่าง Γ - Γ เรียกว่า Direct band gap คือ การวัดจากค่าพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์

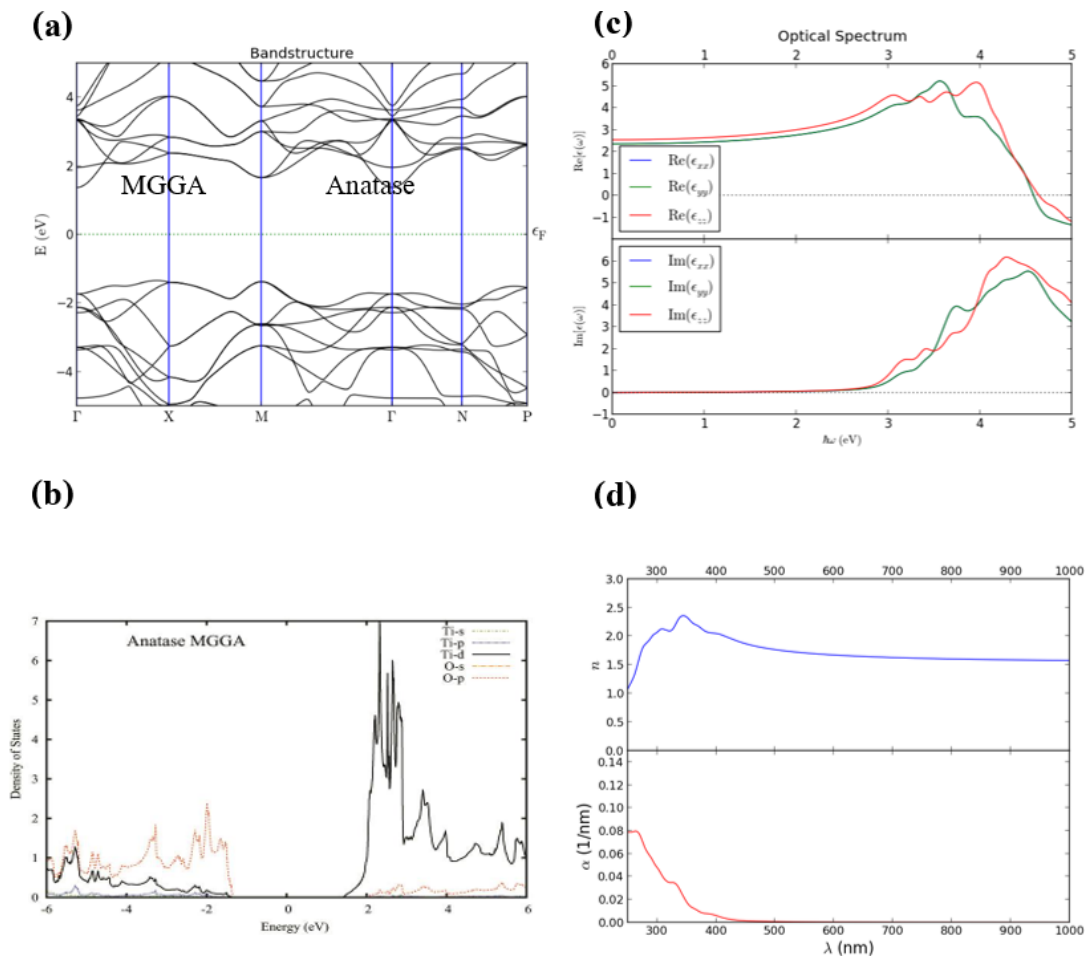
ที่จุด Γ กับแถบการนำที่จุด Γ ช่องว่างแถบพลังงานระหว่าง Γ – M เรียกว่า Indirect band gap คือ การวัดจากค่าพลังงานสูงสุดของแถบเวเลนซ์ที่จุด Γ กับแถบการนำให้ค่าพลังงานต่ำสุดที่จุดใด ๆ ที่มีค่าพลังงานต่ำสุด ภาพที่ 4(c) 4(d) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานกับจุดสมมาตรของผลึก Anatase คือ Γ X M Γ N P โดยใช้วิธีการประมาณแบบ LDA และ GGA ได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.29 eV และ 2.32 eV ตามลำดับ คลาดเคลื่อนจากการข้อมูลการทดลอง 27.5% 28.4% ตามลำดับ พบว่าจุดที่ให้ค่าพลังงานสูงสุด ของแถบเวเลนซ์อยู่ที่จุด X และ แถบการนำให้ค่าพลังงานต่ำสุดที่จุด Γ Direct band gap คือจุด X–X Indirect band gap คือจุด X– Γ ภาพที่ 2(e) 2(f) จุดสมมาตรของผลึก Brookite คือ Y Γ X S R U T Z คำนวณหาโครงสร้างแถบพลังงานของโครงสร้างแบบ Brookite โดยใช้วิธีการประมาณแบบ LDA และ GGA ได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 1.94 2.10 ตามลำดับ คลาดเคลื่อนจากการข้อมูลการทดลอง 36.3 41.2% ตามลำดับ พบว่าจุดที่ให้ค่าพลังงานสูงสุด ของแถบเวเลนซ์อยู่ที่จุด Γ และ แถบการนำให้ค่าพลังงานต่ำสุดที่จุด Γ และ X Direct band gap คือจุด Γ – Γ Indirect band gap คือจุด Γ –X จากการคำนวณทั้ง 3 โครงสร้าง การประมาณพลังงาน E_{xc} โดยใช้สูตรการคำนวณของ LDA-PW GGA-PBE ให้ค่าที่คลาดเคลื่อนจากการทดลองโดยประมาณ 30-50% เนื่องจากคำนวณ DFT จากสูตรที่ดังกล่าวเหมาะสมกับระบบที่อยู่สถานะพื้นหรือ Ground state ผู้วิจัยได้เริ่มศึกษาหาฟังก์ชันการประมาณที่สามารถทำนายผลของช่องว่างแถบพลังงานที่อยู่ภายใต้การคำนวณ DFT พบว่า MGGA-TB09 ให้ผลที่ใกล้เคียงกับผลการทดลอง กรณีระบบมีธาตุทรานซิชันออกไซด์และเป็นสารกึ่งตัวนำ



ภาพที่ 5 แสดง (a) Band structure (b) Density of States (c) Optical Spectrum และ (d) ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ของ TiO_2 โครงสร้างแบบ Rutile โดยใช้การประมาณฟังก์ชัน MGGA

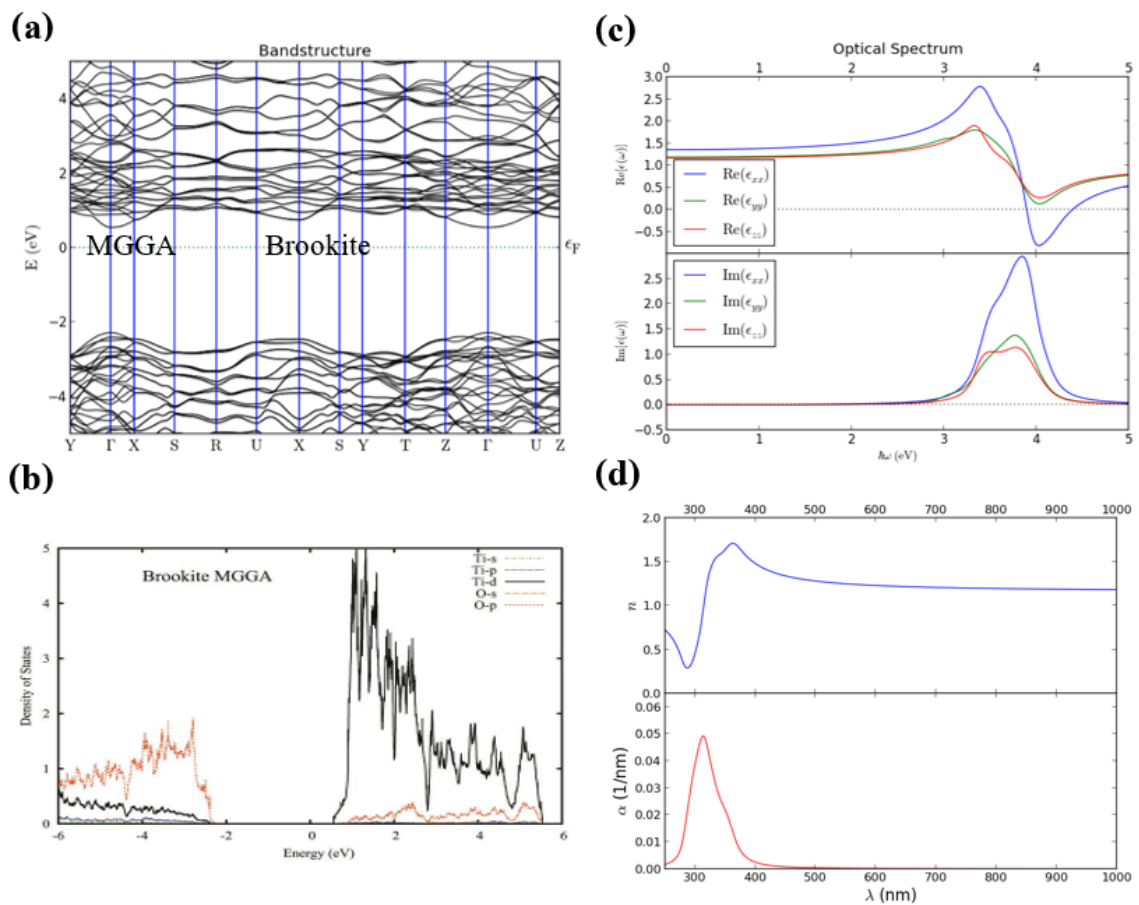
จากภาพที่ 5(a) แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของผลึกแบบ Rutile โดยใช้การประมาณแบบ MGGA ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.83 eV เทียบข้อมูลจากการทดลอง 2.90-3.00 eV [17] ต่ำกว่าจากการทดลองและคลาดเคลื่อนเท่ากับ 2.41-5.67% การคำนวณแบบ MGGA ให้ค่าการคำนวณที่ใกล้เคียงที่สุด โดยใช้เวลาการคำนวณที่เทียบเท่ากับ LDA และ GGA ซึ่งเราสามารถนำการประมาณแบบ MGGA นี้ไปคำนวณและทำนายหาคุณสมบัติเชิงแสงของ TiO_2 ต่อไป

ภาพที่ 5(b) ความหนาแน่นสถานะ (DOS) คำนวณโดยการประมาณแบบ MGGA พบว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรวมที่ชั้นเวเลนซ์จะอยู่ในช่วง -7.00 ถึง -2.00 eV มาจากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนของธาตุ O-p ออร์บิทัล แถบการนำพบว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในช่วง 1.7 ถึง 6.00 eV มาจากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนของ Ti-d ออร์บิทัล เกิดเป็นช่องว่างพลังงาน 2.83 eV เหมือนกับโครงสร้างแถบพลังงาน ภาพ 5(c) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าไดอิเล็กทริกกับพลังงาน เพื่อหาสมบัติเชิงแสงที่ได้จากการคำนวณแบบ MGGA เมื่อมีการฉายแสงเข้าไปในระนาบผลึกแนวแกน xx yy และ zz ส่วนจริง $\text{Re}(\epsilon)$ แสดงถึงการสะท้อนพลังงาน และส่วนจินตภาพ $\text{Im}(\epsilon)$ แสดงถึงการดูดกลืนแสงจากกราฟ $\text{Re}(\epsilon)$ เมื่อฉายแสงตั้งแต่ระดับพลังงาน 0.00 ถึง 2.00 eV มีการสะท้อนพลังงานคงที่ในช่วงระดับพลังงานต่ำ ๆ ที่ระดับพลังงานตั้งแต่ 2.00 ถึง 4.00 eV จะมีการสะท้อนเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ 3.10 eV และเริ่มลดลงที่ 3.10 eV เป็นต้นไป ซึ่งให้ความหมายสอดคล้องกันกับ $\text{Im}(\epsilon)$ หมายถึงค่าการดูดกลืนแสงที่พลังงาน 2.50-2.80 eV เป็นต้นไปจะเริ่มเกิดการดูดกลืนแสงของ TiO_2 ภาพที่ 5(d) พิจารณาดัชนีการหักเห กับความยาวคลื่น ที่ 350 nm ให้ค่าสูงสุด และลดลงเรื่อย ๆ เมื่อความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น การดูดกลืนของแสงอยู่ในช่วง 200 ถึง 400 nm และลดลงเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน ซึ่งสามารถตีความได้ว่าที่มีโครงสร้างแบบ Rutile จะเกิดปฏิกิริยากับแสงได้ในช่วงความยาวคลื่น Ultraviolet (UV < 380 nm)



ภาพที่ 6 แสดง (a) Band structure (b) Density of States (c) Optical Spectrum และ (d) ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ของ TiO_2 โครงสร้างแบบ Anatase โดยใช้การประมาณฟังก์ชัน MGGA

จากภาพที่ 6(a) 6(b) โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของ Anatase ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.10 eV เทียบข้อมูลจากการทดลอง 3.20 eV [17] ต่ำกว่าจากการทดลองและคลาดเคลื่อนเท่ากับ 3.12% แถบเวเลนซ์ปรากฏระดับพลังงานสูงสุดที่จุดสมมาตร **M** แถบการนำปรากฏระดับพลังงานต่ำสุดที่จุด Γ มาจากผลความหนาแน่นอิเล็กตรอนแถบเวเลนซ์ของ O-p ออร์บิทัล ช่วงระดับพลังงาน -6 ถึง -1.5 eV แถบการนำพบว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในช่วง 1.55 ถึง 6.00 eV มาจากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนของ Ti-d ออร์บิทัล ซึ่งอิเล็กตรอนทั้งสองบริเวณนี้จะง่ายต่อการเกิด Hybridization ของ Ti-d กับ O-p ภาพ 6(c) 6(d) กราฟ $\text{Re}(\epsilon)$ ปรากฏกราฟระดับพลังงาน 0.00 ถึง 2.00 eV มีการสะท้อนคงที่ในช่วงระดับพลังงานต่ำ ๆ จากนั้นที่ระดับพลังงาน ตั้งแต่ 2.00 ถึง 3.50 eV มีการสะท้อนเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ประมาณ 3.20 eV และเริ่มลดลงที่ 3.20 eV เป็นต้นไป กราฟ $\text{Im}(\epsilon)$ เกิดการดูดกลืนแสงช่วงระดับพลังงาน 3.00-4.10 eV สอดคล้องกับช่องว่างแถบพลังงาน พิจารณาดัชนีหักเหแสด กับความยาวคลื่น ที่ 250 nm ไปจนถึงประมาณ 350 nm พบว่าจะมีค่าดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงลดลงเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถตีความว่าโครงสร้างแบบ Anatase จะเกิดปฏิกิริยากับแสงได้ในช่วงความยาวคลื่น UV (< 380 nm)



ภาพที่ 7 แสดง (a) Band structure (b) Density of States (c) Optical Spectrum และ (d) ดัชนีหักเห และสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง ของ TiO₂ โครงสร้างแบบ Brookite โดยใช้การประมาณฟังก์ชัน MGGGA

จากภาพที่ 7(a) 7(b) โครงสร้างแถบพลังงาน และ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของ Brookite ค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 2.93 eV เทียบข้อมูลจากการทดลอง 3.30 eV [17] ต่ำกว่าจากการทดลองและคลาดเคลื่อนเท่ากับ 11.21% แถบเวเลนซ์ระดับพลังงานสูงสุดที่จุดสมมาตร Γ แถบการนำระดับพลังงานต่ำสุดที่จุด Γ การกระจายตัวอิเล็กตรอน O-p ออร์บิทัล ช่วงระดับพลังงาน -6.00 ถึง -2.40 eV แถบการนำพบว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในช่วง 0.53 ถึง 5.50 eV มาจากการกระจายตัวของอิเล็กตรอนของ Ti-d ออร์บิทัล เกิด hybridization ของ Ti-d กับ O-p จากภาพที่ 7(c) 7(d) กราฟ Re(ϵ) ตั้งแต่ระดับพลังงาน 0.00 ถึง 2.50 eV มีการสะท้อนคงที่ในช่วงระดับพลังงานต่ำ ๆ จากนั้นที่ระดับพลังงาน ตั้งแต่ 2.50 ถึง 3.40 eV มีการสะท้อนเพิ่มขึ้นและสูงสุดที่ประมาณ 3.40 eV และเริ่มลดลงที่ 3.40 eV เป็นต้นไปจนถึงที่ 4.00 eV สอดคล้องกับ กราฟ Im(ϵ) ค่าการดูดกลืนแสงที่พลังงาน 2.90 eV เป็นต้นไป จะเริ่มมีการดูดกลืน พิจารณาดัชนีหักเหกับความยาวคลื่น ที่ 250 nm ไปจนถึงประมาณ 290 nm พบว่าโครงสร้างแบบ Brookite มีการสะท้อนลดลงในขณะที่ความยาวคลื่นของแสงก็เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับความยาวคลื่น ในช่วงของ UV 290-400 nm

สรุปผลการวิจัย

การคำนวณหลักการพื้นฐานคำนวณหาคุณสมบัติของ TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Rutile Anatase และ Brookite โดยอาศัยการแก้สมการ Kohn-Sham แบบ self-consistent ส่วนความถูกต้องของคำตอบนั้นจะขึ้นอยู่กับค่าประมาณ E_{xc} ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ LDA-PW GGA-PBE และ MGGA-TB09 โครงสร้างแถบพลังงานให้ผลค่าช่องว่างแถบพลังงานของผลึกโดยโครงสร้าง TiO_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ Rutile Anatase และ Brookite โดยใช้การประมาณ MGGA ให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดผู้วิจัยจึงใช้การคำนวณแบบ MGGA ในการศึกษาหาความหนาแน่นสถานะ และคุณสมบัติเชิงแสง ผลการคำนวณความหนาแน่นสถานะ (DOS) พบว่าผลความหนาแน่นอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมต่าง ๆ ในโครงสร้าง Rutile, Anatase และ Brookite จะมีลักษณะใกล้เคียงกันคือแถบเวเลนซ์ อิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะมาจาก O-p ออร์บิทัล และที่แถบการนำอิเล็กตรอนส่วนใหญ่มาจาก Ti-d ออร์บิทัล ซึ่งอิเล็กตรอนในบริเวณนี้จะง่ายต่อการเกิด Hybridization ซึ่งเป็นพื้นฐานให้กับผู้วิจัยว่าถ้าต้องการลดหรือเพิ่มขนาดช่องว่างแถบพลังงานสามารถวิเคราะห์ผ่านความหนาแน่นสถานะได้ซึ่งเป็นแนวทางสำหรับผู้วิจัยในการสังเคราะห์สาร การศึกษาคุณสมบัติเชิงแสงพบว่าทั้งโครงสร้าง Rutile, Anatase และ Brookite ให้ผลที่สอดคล้องกันคือ เมื่อพิจารณาช่วงของการดูดกลืนแสงกับความยาวคลื่น ที่ 250 - 450 nm โครงสร้าง Rutile Anatase และ Brookite จะเกิดปฏิกิริยากระตุ้นด้วยแสงได้ดีในช่วงความยาวคลื่นของ UV

เอกสารอ้างอิง

1. Rahimi N, Pax RA, Gray EM. *Review of functional titanium oxides. I: TiO_2 and its modifications.* Progress in Solid State Chemistry, 2016. 44(3): p. 86-105.
2. Mohamad M, et al. *A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. 31: p. 405-414.
3. Su C, et al. *Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide.* Thin Solid Films, 2006. 498(1): p. 259-265.
4. Noman MT, Ashraf M.A., and Ali A. *Synthesis and applications of nano- TiO_2 : a review.* Environmental Science and Pollution Research, 2019. 26(4): p. 3262-3291.
5. Broyden CG. *The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations.* IMA Journal of Applied Mathematics, 1970. 6(1): p. 76-90.
6. Amtout A, Leonelli R. *Optical properties of rutile near its fundamental band gap.* Physical Review B, 1995. 51(11): p. 6842-6851.
7. Tang H, et al. *Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films.* Journal of Applied Physics, 1994. 75(4): p. 2042-2047.
8. Evtushenko YM, et al. *Optical Properties of TiO_2 Thin Films.* Physics Procedia, 2015. 73: p. 100-107.
9. Nam Y, et al. *Photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles: a theoretical aspect.* Journal of Materials Chemistry A, 2019. 7(23): p. 13833-13859.
10. Hohenberg P, Kohn W. *Inhomogeneous Electron Gas.* Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.

11. Kohn W, Sham LJ. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
12. Perdew JP, Wang Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. 45(23): p. 13244-13249.
13. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. 77(18): p. 3865-3868.
14. Tran F, Blaha P. *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. Physical Review Letters, 2009. 102(22): p. 226401.
15. Gonze X, et al. *ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties*. Computer Physics Communications, 2009. 180(12): p. 2582-2615.
16. Smidstrup S, et al. *First-principles Green's-function method for surface calculations: A pseudopotential localized basis set approach*. Physical Review B, 2017. 96(19): p. 195309.
17. Burdett JK, et al. *Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K*. Journal of the American Chemical Society, 1987. 109(12): p. 3639-3646.
18. *Titanium oxide (TiO₂): crystal structure, lattice parameters and related parameters of anatase: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41D: "Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II" in SpringerMaterials (https://doi.org/10.1007/10681735_160)*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.