

STUDI TEORITIS SIFAT STRUKTUR DAN ELEKTRONIK MATERIAL TITANIUM DIOKSIDA DENGAN KALKULASI TEORI FUNGSIONAL KERAPATAN

Muhammad Hilmy Alfaruqi
Program Studi Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Teknologi Sumbawa
muhammad.hilmy.alfaruqi@uts.ac.id

ABSTRACT

Titanium dioxides (TiO₂) are considered as important materials which can be found in many applications. Besides, the uniqueness of these materials is placed in their varied crystal structures such as anatase, rutile, and brookite. In this study, we present calculation results on structural and electronic properties of anatase and brookite TiO₂ polymorphs using density functional theory. Simulated X-ray diffraction patterns of both materials are also discussed. For electronic calculation, we implemented the density of states calculations without and with Hubbard correction variation. Our results indicate that the implementation of Hubbard correction greatly influences the band gap energy value while general trend shows that TiO₂ exhibits semiconductor characteristic. The present study may become an additional reference for providing an insight for materials design particularly TiO₂ and other oxides.

Keywords: Titanium dioxide, Density functional theory, Anatase, Brookite, Hubbard variation

ABSTRAK

Titanium dioksida (TiO₂) merupakan material penting yang dapat ditemukan di berbagai macam aplikasi. Di samping itu, keunikan TiO₂ terletak pada kristal strukturnya yang sangat beragam seperti anatase, rutile, dan brookite. Pada penelitian ini, kami menyajikan hasil kajian teoritis sifat struktur dan elektronik material TiO₂ anatase dan brookite menggunakan kalkulasi teori fungsional kerapatan. Simulasi pola difraksi sinar-X dari dua struktur tersebut juga diamati dan dibahas. Untuk sifat elektronik, kami melakukan kalkulasi selain tanpa memasukkan koreksi Hubbard penambahan koreksi Hubbard dengan berbagai nilai juga dilakukan. Penambahan koreksi Hubbard sangat berpengaruh pada nilai dari energi celah pita. Namun secara umum, hasil perhitungan menunjukkan TiO₂ memiliki karakteristik semikonduktor. Studi ini dapat dijadikan bahan rujukan yang dapat digunakan untuk melakukan desain material khususnya TiO₂ dan oksida lainnya.

Kata Kunci: Titanium dioksida, Teori fungsional kerapatan, Anatase, Brookite, Variasi *Hubbard*

PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi yang kita rasakan, erat kaitannya dengan perkembangan di dunia material baik secara langsung atau tidak langsung [1]. Bahkan, situasi sosial politik yang terjadi di suatu daerah dapat juga dipicu oleh keberadaan sebuah material [2]. Karena itu, material memiliki peranan yang cukup penting dalam aktivitas sehari-hari. Di antara material yang cukup penting adalah *titanium dioksida* atau TiO₂ [4]. Menariknya, TiO₂ ini disebut sebagai material *polymorphic* karena memiliki berbagai jenis struktur kristal. Setidaknya ada tiga struktur kristal yang banyak digunakan, yaitu *rutile*, *anatase*, dan *brookite* [4].

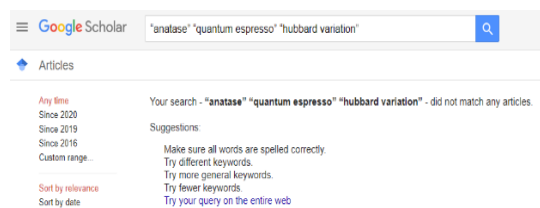
TiO₂ dapat ditemukan pada berbagai macam aplikasi, mulai dari alat elektronik hingga untuk

perawatan tubuh [5]. Sebagai contoh, TiO₂ dapat digunakan untuk anoda material pada baterai ion litium, fotokatalis, sel surya, lapisan antibakteri dan krim tubuh [5,6]. TiO₂ dapat dipreparasi dengan berbagai metode sintesis, seperti *pyrosynthesis* dan juga sol-gel [7,8].

Dalam mempelajari sifat material, di samping dengan cara eksperimen, studi teoritis menggunakan kalkulasi density functional theory – DFT (teori fungsional kerapatan, TFK) telah banyak dilakukan [9]. Pada dasarnya, TFK merupakan sebuah pendekatan matematis yang digunakan untuk menghitung total energi pada sebuah sistem [9]. Pendekatan ini menggunakan berbagai aproksimasi. Hal ini disebabkan persamaan *Schrödinger* badan-banyak (*many-body*) tidak dapat diselesaikan dengan mudah.

Walaupun demikian, dengan menggunakan TFK ini, sifat-sifat material dapat diprediksi, meskipun sering kali masih didapatkan perbedaan nilai dengan hasil eksperimen. Namun, perbedaan yang tidak terlalu besar dari hasil eksperimen tentu juga dapat diraih sehingga dapat digunakan untuk memberikan gambaran awal atau tren pada sebuah sistem [10]. Hal ini tentunya sangat bermanfaat untuk desain sebuah material. Pada penelitian sebelumnya, kami telah melakukan kajian teoritis dengan kalkulasi TFK pada material LiFePO_4 [11]. Pada artikel kali ini, kami menyajikan hasil kajian teoritis dengan kalkulasi TFK untuk material TiO_2 *anatase* dan *brookite*.

Hasil penelusuran kami, literatur terkait studi material TiO_2 *anatase* dan *brookite* menggunakan teknik TFK belum terlalu banyak, terlebih lagi yang menggunakan program *open-source Quantum Espresso* (QE), baik literatur internasional dan nasional. Gambar 1. menunjukkan hasil pencarian pada mesin pencari *Google Scholar* dengan kata kunci "*anatase*" "*quantum espresso*" "*hubbard variation*" yang akses pada 18 Desember 2020. Dapat kita lihat, literatur terkait belum ditemukan sehingga hal ini memotivasi kami untuk melakukan kajian teoritis material TiO_2 menggunakan program QE, khususnya juga implementasi variasi koreksi *Hubbard*. Di sini kami menyajikan hasil studi sifat struktur dan elektronik dari TiO_2 *anatase* dan *brookite*. Kami berharap studi ini dapat menjadi acuan dalam melakukan kajian teoritis material yang tentunya dapat digunakan untuk berbagai aplikasi.



Gambar 1. Hasil penelusuran topik terkait penelitian ini di *Google Scholar*

METODE PENELITIAN

Pada artikel ini, kami menggunakan paket QE untuk menjalankan kalkulasi TFK. Kalkulasi tersebut menerapkan gelombang teraugmentasi proyektor (*Projector Augmented Wave pseudopotential*) dan fungsional *Perdew-Burke-Emzerhof* (PBE) untuk menggambarkan kontribusi korelasi pertukaran (exchange correlation) electron [12-14]. Adapun batas energi fungsi gelombang, *ecutwfc*, yang digunakan adalah 30 Ry (408 eV) dengan nilai parameter *degauss*

0.01. Pseudopotential yang digunakan untuk Ti adalah *Ti.pbe-sp-van_ak.UPF* sedangkan untuk O adalah *O.pbe-rrkjus.UPF* untuk mempresentasikan interaksi antara elektron dan ion.

Kalkulasi pertama yang kami lakukan adalah optimasi struktur dengan nilai ambang batas gaya 0.001 dan ambang batas konvergensi 1×10^{-6} menggunakan k-point $3 \times 3 \times 1$. Algoritma optimasi *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) digunakan pada perhitungan ini. Untuk visualisasi struktur, kami menggunakan program *open-source VESTA* [15,16]. Sebagai catatan, untuk struktur awal, kami menggunakan file *.cif* yang diperoleh dari *database Materials Project*. Adapun contoh file input QE yang digunakan dapat lihat pada Gambar 2. Seluruh file input dan output QE untuk kalkulasi optimasi struktur pada penelitian ini dapat diakses pada laman Github kami [17]. Untuk kalkulasi sifat elektronik, kami menggunakan k-point $6 \times 6 \times 3$ tanpa memasukkan koreksi *Hubbard U* dan dengan variasi koreksi *Hubbard U*, yaitu 4, 4.2, dan 4.4 eV.

```

1  &CONTROL
2    calculation = "vc-relax"
3    forc_conv_thr = 1.00000e-03
4    max_seconds = 1.72800e+05
5    nstep = 100
6    outdir = "./"
7    prefix = "espresso"
8    pseudo_dir = "C:\Users\user\burai\pseudopot"
9    title = "TiO2-anatase-relax-1(Optimize)"
10   wf_collect = .TRUE.
11   wfcdir = "./"
12 /
13
14  &SYSTEM
15    a = 3.78450e+00
16    c = 9.51430e+00
17    degauss = 1.00000e-02
18    ecutrho = 2.70000e+02
19    ecutwfc = 3.00000e+01
20    ibrav = 6
21    nat = 12
22    nspin = 2
23    ntyp = 2
24    occupations = "smearing"
25    smearing = "gaussian"
26    starting_magnetization(1) = 2.00000e-01
27    starting_magnetization(2) = 0.00000e+00
28 /
29
30  &ELECTRONS
31    conv_thr = 1.00000e-06
32    electron_maxstep = 200
33    mixing_beta = 4.00000e-01
34    startingpot = "atomic"
35    startingwfc = "atomic+random"
36 /
37
38  &IONS
39    ion_dynamics = "bfgs"
40 /

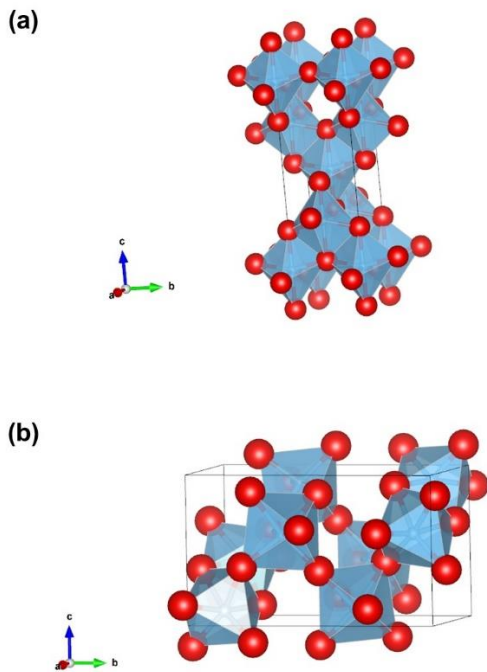
```

Gambar 2. File input yang digunakan dalam kalkulasi TFK menggunakan paket QE

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 3. menampilkan struktur kristal TiO_2 *anatase* dan *brookite* yang telah dioptimasi dengan kalkulasi TFK. Dapat kita lihat bahwa pada

struktur kristal *anatase* dan *brookite*, keduanya memiliki kesamaan bahwa sel unit (*unit cell*) tersusun dari oktahedra TiO_6 . Anatase merupakan jenis TiO_2 yang relatif stabil dan dapat dipreparasi dengan mudah pada temperatur rendah [18]. Pada anatase, kita dapat melihat oktahedra TiO_6 terkoneksi melalui tepi (*edge*) dan pojok (*corner*) membentuk *space group tetragonal I41/amd*. Pengamatan lebih detail, pada TiO_2 tipe anatase ini terlihat jalur (*path*) yang dapat digunakan untuk aplikasi baterai, misalnya saja baterai ion litium. Dengan adanya jalur tersebut, ion litium dapat keluar masuk dengan relative mudah. Parameter kisi dari TiO_2 anatase hasil optimasi dengan kalkulasi TFK adalah $a = b = 3.779 \text{ \AA}$ dan $c = 9.591 \text{ \AA}$ dengan sudut $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



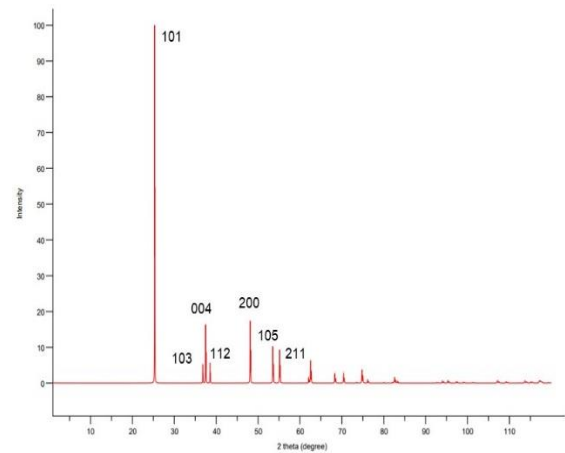
Gambar 3. Ilustrasi struktur kristal TiO_2 (a) *anatase* dan (b) *brookite* yang telah dioptimasi

Tabel 1. Konstanta kisi material hasil kalkulasi TFK

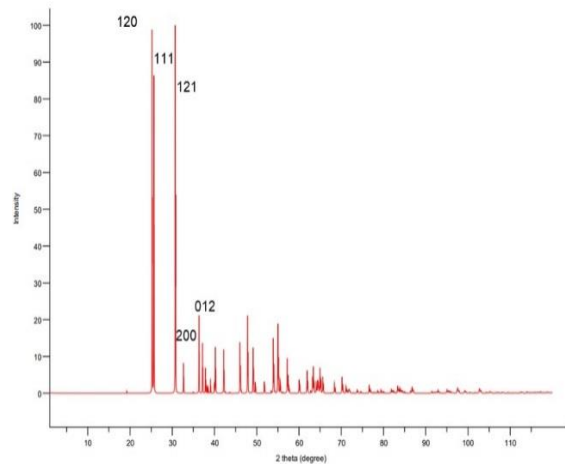
Material	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	Volume (\AA^3)
Anatase	3.779	3.779	9.591	137.027
Brookite	5.133	5.133	9.220	259.492

Berbeda dengan *anatase*, TiO_2 jenis *brookite* termasuk dalam *space group orthorhombic Pcab*. Walaupun *brookite* juga tersusun dari oktahedra TiO_6 yang terkoneksi tepi dan pojok, namun pola

koneksi yang berbeda menghasilkan struktur yang berbeda dengan *anatase*. Pada *brookite* kita juga dapat melihat jalur yang cukup jelas untuk ion-ion, sebagaimana pada *anatase*. Adapun parameter kisi dari TiO_2 *brookite* hasil optimasi dengan kalkulasi TFK adalah $a = b = 5.133 \text{ \AA}$ dan $c = 9.220 \text{ \AA}$ dengan sudut $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Hasil optimasi struktur baik TiO_2 *anatase* dan *brookite* sesuai dengan pengamatan dari eksperimen yang dilakukan sebelumnya [19].



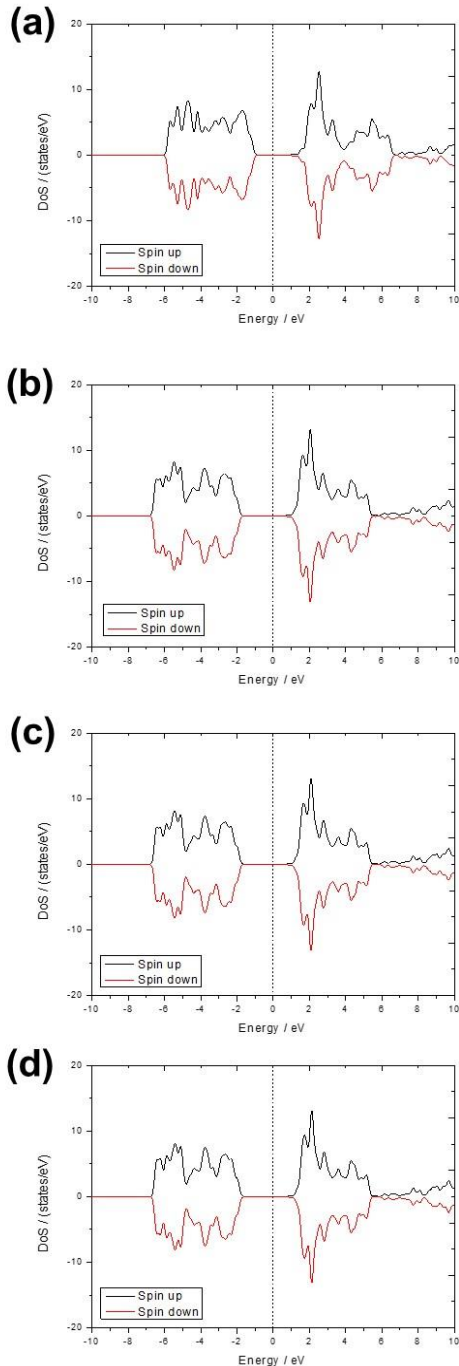
Gambar 4. Simulasi pola XRD TiO_2 anatase



Gambar 5. Simulasi pola XRD TiO_2 brookite

Dengan mendapatkan struktur TiO_2 anatase dan brookite yang telah dioptimasi, simulasi pola difraksi sinar-X (pola XRD) struktur tersebut dapat dilakukan. Gambar 4 dan 5 masing-masing menampilkan pola XRD dari TiO_2 *anatase* dan *brookite*. Pada pola XRD *anatase* dapat terlihat refleksi dari bidang-bidang 101, 103, 004, 112, 200, 105, dan 211, sesuai dengan pola XRD standar JCPDS No. 21-1272. Sedangkan untuk TiO_2 *brookite*, refleksi bidang 120, 111, 121, 200

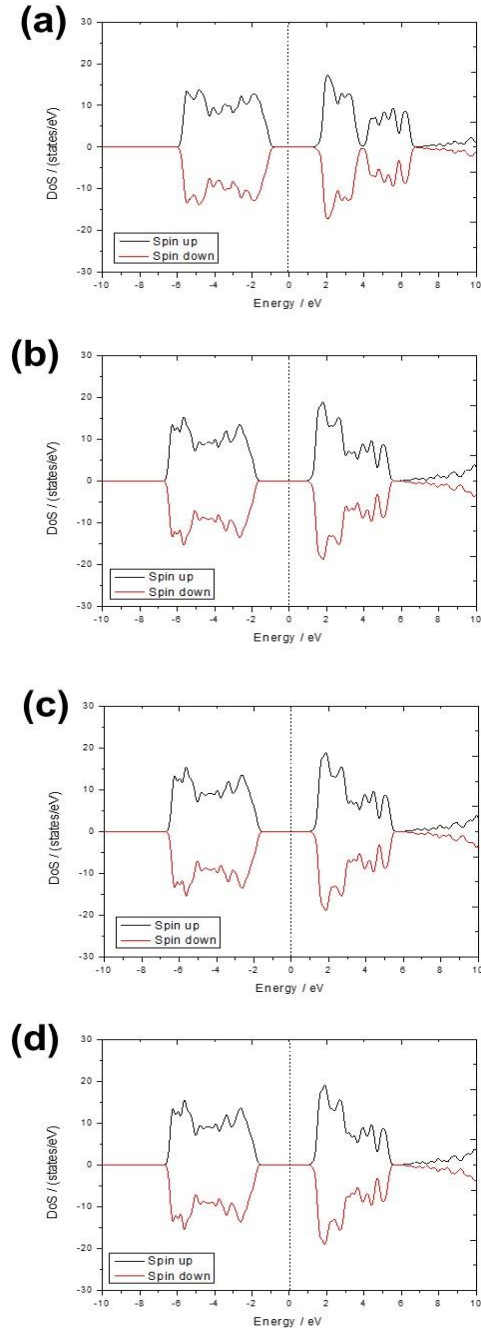
dan 012 dapat terindeks dengan JCPDS No. 29-1360.



Gambar 6. Plot kerapatan keadaan material TiO_2 anatase (a) tanpa koreksi Hubbard U, dengan koreksi Hubbard U (b) 4, (c) 4.2, dan (d) 4.4 eV

Kemudian, dengan kalkulasi TFK, kami juga melakukan perhitungan kerapatan keadaan (Density of States, DoS) untuk TiO_2 anatase dan brookite. Kami melakukan variasi perhitungan

tanpa koreksi Hubbard U dan dengan nilai koreksi Hubbard U, yaitu 4, 4.2, dan 4.4 eV.



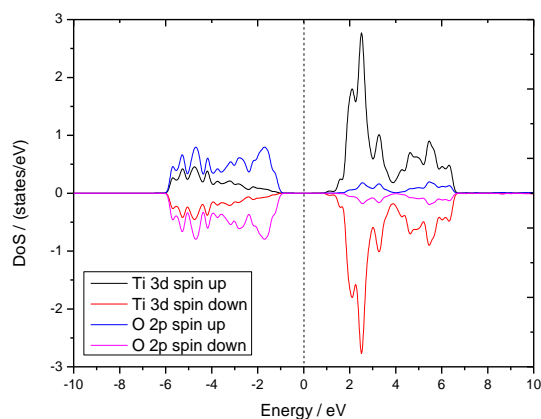
Gambar 7. Plot kerapatan keadaan material TiO_2 brookite (a) tanpa koreksi Hubbard U, dengan koreksi Hubbard U (b) 4, (c) 4.2, dan (d) 4.4 eV

Gambar 6 dan 7, masing-masing menampilkan plot DoS total dan proyeksi untuk TiO_2 anatase dan brookite. Dari DoS total dapat kita lihat pada kalkulasi tanpa koreksi Hubbard U, nilai dari energi celah pita untuk TiO_2 anatase adalah 1.68 eV.

Dengan penambahan koreksi *Hubbard U* 4, 4.2, dan 4.4 maka nilai energi celah pita masing-masing adalah 2.1, 2.24, dan 2.23 eV.

Selanjutnya untuk *brookite*, tanpa memasukkan koreksi *Hubbard U*, maka didapatkan energi celah pita dengan nilai 1.99. Setelah variasi koreksi *Hubbard U* dimasukkan, yaitu 4, 4.2, dan 4.4, maka didapat energi celah pita masing-masing dengan nilai 2.42, 2.36, dan 2.41 eV.

Melihat DoS proyeksi (Gambar 8), kita dapat melihat bahwa tanpa atau dengan variasi koreksi *Hubbard*, TiO₂ anatase memiliki karakter yang sama, yaitu TiO₂ memiliki sifat semikonduktor. Kemudian, pita konduksi dan valensi TiO₂ anatase tersusun atas hibridisasi orbital 3d dari titanium dan orbital 2p dari oksigen. Pada pita konduksi, didominasi oleh orbital 3d dari titanium, sedangkan pada pita valensi didominasi oleh orbital 2p dari oksigen.



Gambar 8. Plot kerapatan keadaan proyeksi material TiO₂ anatase

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian kami menggunakan kalkulasi TFK yang diimplementasikan pada paket QE untuk TiO₂, kami dapat menyimpulkan beberapa catatan: (1) optimasi struktur yang dilakukan pada dua material yaitu TiO₂ *anatase* dan *brookite* sangat dekat dengan hasil pengamatan eksperimen; (2) pola XRD yang dihasilkan dari simulasi juga cocok dengan pola standar JCPDS, yang mana pola standar tersebut adalah hasil dari pengujian eksperimen; (3) variasi nilai koreksi *Hubbard* sangat mempengaruhi nilai dari energi celah pita; dan (4) konfigurasi elektron pada pita konduksi dan valensi dapat diamati. Tentunya, studi penambahan nilai koreksi *Hubbard* lainnya sangat diperlukan untuk memberikan hasil yang lebih akurat dan studi ini dapat menjadi pelengkap bahan acuan dalam mempelajari material secara teori menggunakan kalkulasi TFK.

REFERENSI

- [1] W.D. Callister Jr. dan Rethwisch, D.G., 2020. "Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach", John Wiley & Sons.
- [2] R. Vakulchuk, I. Overland, dan D. Scholten, "Renewable Energy and Geopolitics: A Review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 122, hlm. 109547, 2020.
- [3] Z. Xing, J. Zhang, J. Cui, J. Yin, T. Zhao, J. Kuang, Z. Xiu, N. Wan, dan W. Zhou, "Recent Advances in Floating TiO₂-based Photocatalysts for Environmental Application". Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 225, hlm. 452-467, 2018.
- [4] T. Zhu, dan S.P. Gao, "The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs," The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 118, hlm.11385-11396, 2014.
- [5] J. Prakash, S. Sun, H.C. Swart, dan R.K. Gupta, "Noble Metals-TiO₂ Nanocomposites: from Fundamental Mechanisms to Photocatalysis, Surface Enhanced Raman Scattering and Antibacterial Applications," Applied Materials Today, Vol. 11, hlm. 82-135, 2018.
- [6] K. Li, B. Li, J. Wu, F. Kang, J.K. Kim, dan T.Y. Zhang, "Ultrafast-Charging and Long-Life Li-ion Battery Anodes of TiO₂-B and Anatase Dual-Phase Nanowires," ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 9, hlm. 35917-35926, 2017.
- [7] V. Mathew, J. Gim, M.H. Alfaruqi, S. Kim, J. Song, J.P. Baboo, S. Kim, S. Park, D. Kim, dan J. Kim, "A Porous TiO₂ Electrode Prepared by an Energy Efficient Pyro-synthesis for Advanced Lithium-Ion Batteries," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 162, hlm. A1220, 2015.
- [8] W.A. Thompson, C. Perier, dan M.M. Maroto-Valer, "Systematic Study of Sol-Gel Parameters on TiO₂ Coating for CO₂ Photoreduction," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 238, hlm. 136-146, 2018.
- [9] Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, G. Sai Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson dan G. Ceder, "Materials Design Rules for Multivalent Ion Mobility in Intercalation Structures", Chemistry of Materials, Vol. 27, hlm. 6016-6021, 2015.
- [10] A. Ismail, H.A. Prabowo dan M.H. Alfaruqi, "Potassium-Intercalated Manganese Dioxide as Lithium-ion Battery Cathodes: A Density Functional Theory Study", Sinergi, Vol. 23, hlm. 55-60, 2019.

- [11] L. Suhaimi, S. Bahtiar, M.H. Alfaruqi, "Studi Teoritis Material Katoda Baterai Ion Litium LiFePO_4 Berdasarkan Kalkulasi Teori Fungsional Kerapatan," *Hexagon*, Vol. 1, hlm. 52-56, 2020.
- [12] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni dan I. Dabo, "*QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials*", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, hlm. 395502, 2009.
- [13] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli dan M. Cococcioni, "*Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 29, hlm. 465901, 2017.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke dan M. Ernzerhof, "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*", *Physical Review Letters*, Vol. 77, hlm. 3865, 1996.
- [15] K. Momma dan F. Izumi, "*VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 41, hlm. 653-658, 2008.
- [16] K. Momma dan F. Izumi, "*VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data*", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 44, hlm. 1272-1276, 2011.
- [17] Repositori DFT TiO_2 , GitHub, <https://github.com/hilmyalfaruq/DFT-TiO2>
- [18] V. Aravindan, Y.S. Lee, R. Yazami, dan S. Madhavi, "*TiO₂ Polymorphs in 'Rocking-Chair' Li-Ion Batteries*," *Materials Today*, Vol. 18, hlm. 345-351, 2015.
- [19] B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, dan J. Zhang, "*Brookite TiO₂ Nanoflowers*," *Chemical communications*, Vol. 34, hlm. 5115-5117, 2009.