



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

**Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

**Estudio de las propiedades  
electrónicas y estructurales de la  
heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$**

**TESIS**

**Que para obtener el grado Académico de Maestro en  
Ciencias e Ingeniería de Materiales**

**Presenta:**

**Luis Antonio Cipriano Marcos**

**Asesor:**

**Dr. Óscar Olvera Neria**

Ciudad de México, 18 de septiembre del 2018



# Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco por permitirme realizar los estudios de maestría y por brindarme tanto durante estos años.

A mi asesor el Dr. Óscar Olvera Neria, por las enseñanzas, confianza, apoyo y por aceptarme en su grupo de trabajo.

A los Dres. Gianfranco Pacchioni, Sergio Tosoni y Elisa Albanese por aceptarme y apoyarme durante una estancia de investigación en la Università degli Studi di Milano-Bicocca.

A mis sinodales los Dres. Gloria Alicia del Ángel Montes, Catalina Ester Haro Pérez, Miguel Ángel Valenzuela Zapata y Óscar Olvera Neria por su disponibilidad para revisar la tesis.

A mi madre la Sra. Catalina Marcos López y a mi padre el Sr. Crescencio Cipriano Arias por su apoyo incondicional. A mis hermanas por apoyarme en cada una de las decisiones tomadas para seguir con mi formación académica.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a Julio César por la discusión de puntos importantes sobre la tesis.

A los miembros del Área de Física Atómica Molecular Aplicada, en especial a los Dres. Luz María García, Alberto Rubio y Enrique Poulain por aceptarme en su área de trabajo y por el apoyo otorgado.

A mis compañeros de generación por las vivencias durante nuestra formación y al posgrado de Ciencias en Ingeniería de Materiales.

Al CONACYT por la beca de maestría y por el soporte para realizar una estancia de investigación en el extranjero.

Al Laboratorio de Física Atómica Molecular Aplicada y al Laboratorio de Matemática Aplicada y Cómputo de Alto Rendimiento del Departamento de Matemáticas (ABACUS) por el tiempo de cómputo prestado para el desarrollo de esta tesis.



## Índice

Resumen.....	1
1. Introducción.....	3
2. Hipótesis.....	7
3. Justificación.....	7
4. Objetivos.....	9
4.1 Objetivo particular.....	9
4.2 Objetivos específicos.....	9
5. Estado del arte.....	9
6. Metodología.....	13
6.1 Estructura electrónica empleando ondas planas.....	13
6.2 Estructura electrónica empleando orbitales atómicos.....	14
7. Resultados.....	17
7.1 Estudio en volumen.....	17
7.1.1 Ondas planas.....	17
7.1.1.1 Defectos en volumen.....	20
7.1.2 Orbitales atómicos.....	26
7.2 Tensión entre superficies.....	30
7.3 Superficies $\text{TiO}_2$ (101) y $\text{ZrO}_2$ (101) empleando ondas planas.....	34
7.3.1 Defectos en las superficies de $\text{TiO}_2$ (101) y $\text{ZrO}_2$ (101).....	38
7.4 Superficies (101) y (001) para $\text{TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2$ empleando orbitales atómicos.....	43
7.4.1 Alineamiento de las bandas con respecto al nivel de vacío.....	48
7.5 Formación de la heterounión.....	49
7.5.1 Heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001) con ondas planas (VASP).....	49
7.5.2 Heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001) utilizando orbitales atómicos.....	50
7.5.2.1 Alineamiento de las bandas con el potencial electrostático para la heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001).....	52
7.6 Vacancias de oxígeno en la heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001).....	54
8. Conclusiones.....	59
Apéndice A: Teoría de funcionales de la densidad.....	61
A.1 Antecedentes.....	61
A.2 Funcionales GGA.....	64
A.3 Funcionales híbridos.....	65
A.4 Constante dieléctrica.....	66
Apéndice B: Funciones de base.....	68
B.1 Ondas planas y el método de PAW.....	68
B.2 Orbitales atómicos.....	71
Apéndice C: Tipos de heterounión.....	73
Apéndice D: Teoría del potencial electrostático para el alineamiento de bandas.....	76
9. Referencias.....	79



## Resumen

Para describir las propiedades electrónicas y estructurales de la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) y la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), así como la formación de la heterounión entre ambos óxidos, se empleó la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Se reporta que la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  presenta propiedades fotocatalíticas superiores a los óxidos por separado, principalmente para la oxidación de compuestos orgánicos estables. El objetivo de este trabajo fue caracterizar, electrónicamente y estructuralmente, la heterounión para estudiar el rol de las vacancias de oxígeno en la actividad fotocatalítica. Además, se estableció una metodología que nos permite diseñar materiales híbridos que sean activos en la región visible del espectro electromagnético.

Para caracterizar el tipo de heterounión que presenta el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se alinearon las bandas de energía utilizando la función trabajo para cada uno de los óxidos. El alineamiento se realizó tomando como referencia al vacío y utilizando el modelo del potencial electrostático. Con el primer método la diferencia entre las bandas de conducción ( $\Delta_{\text{BC}}$ ) de los óxidos es  $\Delta_{\text{BC}} = 0.82$  eV y la diferencia entre las bandas de valencia ( $\Delta_{\text{BV}}$ ) es  $\Delta_{\text{BV}} = 1.19$  eV. Usando el potencial electrostático los valores obtenidos son  $\Delta_{\text{BC}} = 1.094$  eV y  $\Delta_{\text{BV}} = 0.442$  eV. Ambos métodos permiten representar las observaciones experimentales.

Con la metodología teórica empleada en este trabajo – es decir los tipos de aproximaciones utilizadas – se reprodujeron las características que hacen que el material  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  sea clasificado como una heterounión tipo I. En donde la brecha de energía prohibida de la anatasa queda embebida en la brecha de la zirconia, es decir, los electrones fotogenerados se promueven desde el máximo de la banda de valencia, hacia el mínimo de la banda de conducción de los estados  $\text{Ti } 3d$  de la anatasa.

Dado que la brecha de energía prohibida de la anatasa no se ve alterada cuando participa en la heterounión, los factores electrónicos no se consideran clave en el aumento de la actividad catalítica del sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La generación de vacancias de oxígeno en la región de la interfaz del material permite generar estados ocupados cercanos a la banda de conducción, reduciendo la brecha energética de forma significativa, sin embargo, el número de estados electrónicos es marginal y el efecto de las vacancias en las propiedades catalíticas de la heterounión no es significativo.





## 1. Introducción

La mayoría de los procesos industriales generan, de manera inevitable, contaminantes y desechos como resultado de las operaciones internas para su producción. Estos desechos se producen a través del ciclo de vida del producto, desde la transformación de la materia prima hasta el uso final que le da el consumidor<sup>1</sup>.

Algunos de los desechos industriales son los compuestos derivados de fenol. La eliminación de estos compuestos presenta bajas eficiencias si se usan los métodos convencionales, tales como la filtración, coagulación, y los procesos biológicos. La fotocatalisis se encuentra dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA), y como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o poco eficientes<sup>2</sup>. En los últimos años la fotocatalisis se ha utilizado para la degradación de moléculas orgánicas con estructura química estable (derivados del fenol), proceso en el que se emplean como catalizadores algunos óxidos de semiconductores, tal es el caso del  $\text{TiO}_2$  u óxidos mixtos<sup>3,4</sup>.

H. Lin *et al.*<sup>5</sup> observaron que la brecha de energía prohibida en monocristales de  $\text{TiO}_2$  decrece de 3.239 a 3.173 eV cuando el tamaño de partícula decrece de 29 a 17 nm, en tanto que se incrementa de 3.173 a 3.289 eV cuando el tamaño de partícula va de 17 a 3.8 nm (atribuido al confinamiento cuántico de las partículas en el  $\text{TiO}_2$ ). Ellos evaluaron la capacidad de oxidación fotocatalítica del compuesto 2-clorofenol usando como catalizador los monocristales de  $\text{TiO}_2$ , determinando que con tamaños pequeños de partícula (mayor área superficial específica) la velocidad de degradación de este compuesto aumenta, pero al incrementar el tamaño de partícula se genera una disminución de la velocidad de degradación. Este hecho demuestra que no solo los factores electrónicos, como la brecha de energía prohibida, inciden en la eficiencia para degradar compuestos muy estables, sino también los factores geométricos o de forma como el área superficial específica.

G Morales-Mendoza *et al.*<sup>6</sup> encontraron que la fotodegradación del fenol puede llevarse a cabo en condiciones anaerobias sobre materiales de hidróxidos de doble capa (LDH, por sus siglas en inglés) estratificados Zn/Al. Y que para lograr la completa mineralización del fenol es necesario dopar a los materiales LDH con Mn y realizar la reacción en condiciones anaerobias. El grupo de Morales considera que las condiciones aerobias no tienen influencia alguna en la actividad fotocatalítica de los materiales LDH sintetizados por ellos

y que probablemente la disminución de la actividad en estas condiciones puede deberse a la influencia de la fuente de  $O_2$  en el sistema fotocatalítico. Además, es probable que la presencia de  $O_2$  pueda producir una competencia para los sitios de adsorción con los protones en un medio acuoso, lo cual disminuye la transferencia de electrones en el fotocatalizador.

Cheng *et al.*<sup>7</sup> estudiaron las propiedades fotocatalíticas de las nanoestructuras híbridas  $TiO_2$ - $ZrO_2$ , las cuales fueron obtenidas por la deposición específica de  $TiO_2$  amorfo sobre nanobarras de  $ZnO$ . Estos autores concluyen que la eficiencia catalítica de los productos de recocido varía con la temperatura de recocido, lo cual se origina a partir de las relaciones estequiométricas entre  $TiO_2$  y  $ZnO$ , permitiendo con ello modificar la brecha de energía prohibida de la fase  $TiO_2$ , el área superficial específica y la cantidad de grupos hidroxilo superficiales que mejoran las propiedades catalíticas en la nanoestructura híbrida.

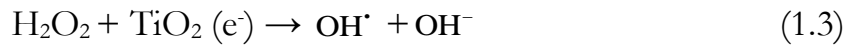
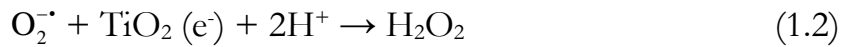
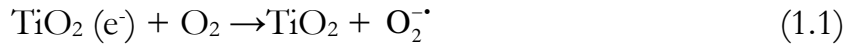
El uso de materiales híbridos en celdas fotovoltaicas es de gran interés, por ello es necesario conocer la diferencia entre las bandas de valencia y de conducción. Samantha S. Wilson *et al.*<sup>8</sup> midieron el voltaje en circuito abierto para la interfaz de  $ZnO/Cu_2O$  bajo una iluminación estándar de AM1.5 (donde la radiación solar atraviesa una trayectoria 1.5 veces mayor a la que recorre el sol cuando está en el cenit), lo cual permitió observar que cuando se tiene una interfaz estequiométrica se puede alcanzar el voltaje correcto dictado para el alineamiento de las bandas, mientras que la interfaz no estequiométrica presenta grandes déficits de voltaje de circuito abierto. Los resultados obtenidos permiten concluir que un alineamiento adecuado se logra cuando se tienen interfaces estequiométricas.

Chiara Gionco *et al.*<sup>9</sup> mediante la técnica de sol-gel obtuvieron sistemas de  $CeO_2$ - $TiO_2$  utilizando diferentes concentraciones de  $CeO_2$ . Con una concentración de 10% de  $CeO_2$  lograron duplicar el área superficial específica con respecto a ambos óxidos por separado. El contacto íntimo entre los dos semiconductores durante el proceso de síntesis les permitió formar sistemas heterogéneos, con los que se logra obtener una fase mixta de titanato de cerio ( $Ce_2Ti_2O_7$ ). La heterounión exhibe un desplazamiento de la banda prohibida hacia el rojo con respecto a los óxidos puros, lo cual causa una absorción pronunciada en el rango visible. La absorción en el rango visible llevó al grupo de Chiara a evaluar las propiedades fotoquímicas de los sistemas siguiendo la metodología propuesta en un trabajo previo, pero no observaron presencia de portadores de carga. Por lo que

concluyen que la principal aplicación de este sistema es en el área de la catálisis heterogénea, más no en la fotocatalisis.

Xianzhi fu *et al.*<sup>10</sup> prepararon óxidos mixtos de silica (SiO<sub>2</sub>) o zirconia (ZrO<sub>2</sub>) con anatasa (TiO<sub>2</sub>), los cuales presentan mejores rendimientos que la anatasa para el proceso de oxidación fotocatalítica de etileno. Determinaron que la concentración óptima para formar óxidos mixtos entre TiO<sub>2</sub> con ZrO<sub>2</sub> es del 12 % en peso, mientras que con SiO<sub>2</sub> es del 16 %. Concluyen que el incremento en la actividad fotocatalítica se debe a la incorporación de zirconia o silica a la matriz de anatasa, con ello obtienen una mayor acidez superficial, modifican el área superficial específica, una mayor porosidad, y alteran la estructura cristalina.

La incorporación de dopantes al TiO<sub>2</sub> genera estados intrabanda, los cuales pueden actuar como trampas de electrones. Los portadores de carga, electrones y huecos, son esenciales para la formación de especies altamente oxidantes como el radical OH<sup>•</sup>, como se muestra a continuación:



Dada la estabilidad de los derivados de fenol, se deben emplear las especies oxidantes con el mayor potencial de oxidación para promover la degradación completa de las especies orgánicas. El radical presenta un potencial de oxidación de 2.80 E<sup>0</sup>/V; es decir, es la especie más oxidante después del F<sub>2</sub>, ver Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación de una serie de oxidantes.

Oxidantes	E <sup>0</sup> /V
F <sub>2</sub>	3.00
HO <sup>•</sup>	2.80
·O <sub>2</sub>	2.42
O <sub>3</sub>	2.01
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	1.81
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.76
KMnO <sub>4</sub>	1.70
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.70
HOCl	1.49
Cl <sub>2</sub>	1.27
ClO <sub>2</sub>	1.27
O <sub>2</sub>	1.20

La concentración, disponibilidad, movilidad y tiempo de vida media de los huecos y electrones fotogenerados incide en la abundancia de los radicales OH<sup>•</sup>. Una estrategia para disminuir la recombinación y evitar las trampas de electrones es el diseño de heterouniones de óxidos de metales de transición. Las heterouniones tienen la ventaja de que no presentan estados altamente localizados en la brecha de energía, y con ello se evitan las trampas y la recombinación de portadores de carga. Por ello, en esta tesis de maestría se estudia el efecto de las vacancias de oxígeno en la heterounión de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> como una alternativa para fotogenerar portadores de carga.

## 2. Hipótesis

Los procesos de transferencia de carga, así como las propiedades electrónicas y estructurales de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se modifican cuando se generan defectos en el sistema. Estos defectos pueden ser vacancias de oxígeno que modifican la estabilidad del sistema.

## 3. Justificación

En la actualidad, el estudio de superficies catalíticas, materiales híbridos, así como la implementación de estos en diversas áreas de estudio es un tema que sigue llamando la atención de investigadores de diversas partes del planeta. En particular, en áreas que involucran la preservación del ambiente. Existe un sinnúmero de trabajos experimentales en los que se sintetizan, caracterizan y evalúan superficies catalíticas obtenidas a partir de diversos óxidos de semiconductores, en ocasiones óxidos puros o mezclas estequiométricas de estos con la intención de mejorar sus propiedades. Así como existen trabajos experimentales, también los existen teóricos, los cuales permiten responder, explicar y complementar preguntas e inquietudes que surgen en los diversos grupos experimentales.

Para tener una descripción adecuada de la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) y zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) es importante conocer cómo se modifican las propiedades electrónicas y estructurales superficiales. Cuando se caracteriza un material de manera experimental, se puede conocer cuáles son los planos que presentan mayor abundancia y la forma que presentan. Debido a que se conoce de manera precisa cómo se comportan ante procesos de óxido-reducción y ante defectos estructurales, se realizó el estudio de las superficies empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) implementada en códigos de química cuántica. Para predecir un mejor comportamiento fotocatalítico y estructural en los semiconductores elegidos, así como para establecer una metodología que nos permita diseñar fotocatalizadores en la región visible del espectro electromagnético, se propone realizar acoplamiento de óxidos. En este caso, se realizó el estudio de la formación de la interfaz entre las superficies de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

Los estudios teóricos sobre las superficies catalíticas permiten analizar, comprender y caracterizar cómo varían las propiedades electrónicas y estructurales de un material a un costo asequible. Además, es posible realizar experimentos en condiciones controladas, como por ejemplo inducir defectos como las vacancias de oxígeno y evaluar su impacto en las propiedades de la heterounión.

El conocimiento detallado de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  permitirá comprender porqué se mejoran las propiedades catalíticas con respecto a los óxidos por separados en la oxidación de derivados de fenol estables.

La heterounión propuesta la conforma la anatasa, que ha sido ampliamente estudiada en fotocatalisis y es considerada un semiconductor de brecha de energía amplia, 3.2 eV, y la zirconia con una brecha de energía de alrededor de 5 eV, un aislante. Responder qué hace que la interacción entre un semiconductor y un aislante resulte en un mejor catalizador para la degradación de compuestos orgánicos es pertinente para el abatimiento de la contaminación.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo particular

Estudiar teóricamente la variación de las propiedades electrónicas y estructurales de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  cuando se presentan defectos, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT).

### 4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar la estructura electrónica de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  mediante cálculos de química cuántica y la teoría de estado sólido.
- Determinar la concentración óptima de  $\text{ZrO}_2$  que estabiliza el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .
- Establecer el efecto en la estructura electrónica de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  debido a las vacancias de oxígeno.

## 5. Estado del arte

El semiconductor  $\text{TiO}_2$  ha ganado un interés sustancial debido a sus propiedades químicas y físicas que le permiten usos muy variados. En el área de catálisis ambiental es ampliamente utilizado como fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos, debido a su alta estabilidad química, eficiencia, disponibilidad y bajo costo<sup>11</sup>. Sin embargo, su actividad fotocatalítica sigue siendo insuficiente para aplicaciones prácticas, debido a la alta recombinación de los pares electrón-hueco<sup>12</sup>, y a su brecha de energía prohibida amplia. No absorbe radiación electromagnética en la región visible.

Teniendo en cuenta las deficiencias prácticas del  $\text{TiO}_2$ , en los últimos años se han realizado acoplamientos de superficies catalíticas, especialmente las de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{ZrO}_2$ , los cuales presentan una brecha energética de 3.2-5.1 eV, respectivamente<sup>13</sup>. El aumento en la actividad fotocatalítica del compuesto de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  se ha asociado a los cambios estructurales, tales como una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño, un alto contenido de la fase de anatasa y una variación de la banda de energía<sup>14</sup>.

Guerrero-Araque *et al.*<sup>15</sup> sintetizaron el sistema  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un bajo contenido de precursores de  $\text{ZrO}_2$  (1% mol de  $\text{ZrO}_2$ ) con lo que determinaron que el ion  $\text{Zr}^{4+}$  se incorpora a la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , lo que permite generar vacancias de oxígeno. A mayores contenidos de precursor de  $\text{ZrO}_2$  se forman heterouniones de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (5% y 10% en moles de  $\text{ZrO}_2$ ). Guerrero-Araque evaluó la actividad fotocatalítica de los sistemas midiendo la fotodegradación de ácido fenoxiacético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y soluciones de 4-clorofenol. Concluyen que el mejor rendimiento se obtiene cuando el porcentaje de precursores es de 5%, lo cual atribuyen a la generación de estados superficiales en la interfaz de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

La mayoría de los usos de una superficie catalítica están enfocados en la degradación u oxidación de moléculas orgánicas, captura de contaminantes y aplicaciones para la transformación de energía. Por ejemplo, Palma del Valle *et al.*<sup>16</sup> estudiaron la evolución de los sitios de Ba sobre alúmina y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , los cuales se emplean como catalizadores para almacenar  $\text{NO}_x$ . La caracterización permitió, no sólo identificar la naturaleza de las diversas especies adsorbidas (nitrito y nitrato), sino también que el soporte  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  presenta una densidad de sitios superficiales para la adsorción de  $\text{NO}_x$  tres veces mayor a la de la alúmina.

Bernaurdshaw Neppolian *et al.*<sup>17</sup> sintetizaron mediante el método de sol-gel una serie de óxidos binarios mesoporosos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  con diferentes concentraciones de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Encontraron que el sistema binario presenta mejores propiedades catalíticas para la degradación de 4-clorofenol, que cuando se tienen a los óxidos por separado. Esto debido a que la incorporación de la zirconia en la anatasa promueve la formación de nanopartículas con estructura similar a la de la anatasa, una alta área de superficie específica y la formación de sitios ácidos. El grupo de Neppolian explica que la alta reactividad se debe a la fácil transferencia de los foto-electrones generados en la superficie de la banda de conducción de  $\text{ZrO}_2$  a la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  a través de fuertes interacciones químicas, lo cual evita la recombinación de los foto-electrones y los huecos. Para que este modelo sea funcional sería necesario generar estados localizados encima de la banda de valencia de  $\text{TiO}_2$  y debajo de la banda de conducción del  $\text{ZrO}_2$ , lo cual reduciría la brecha de energía del material, pues de otra manera no sería posible fotoexcitar los electrones de la zirconia e inyectarlos en la anatasa como lo reporta el grupo de Neppolian.



Lawan Kokporka et al.<sup>18</sup> utilizaron fotocatalizadores de nanocristales mesoporosos de óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y un material sensibilizador como el Eosin Y (EY) para la producción de hidrógeno mediante el rompimiento de moléculas con radiación de luz visible. Lawan y su grupo encontraron que la incorporación de  $\text{ZrO}_2$  permite preservar y mejorar la estabilidad térmica de la estructura del ensamble mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  a altas temperaturas de calcinación. Los mejores rendimientos para la producción de hidrógeno irradiando con luz solar se obtuvieron con los materiales en los que se tiene una relación molar de 95:5 entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente.

Hernández-Ramírez et al.<sup>19</sup> estudiaron la oxidación parcial de metanol para producir  $\text{H}_2$ , utilizando como catalizador Au soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Concluyen que, en solución ácida, el catalizador que mejor funciona es  $\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . Sin embargo, el  $\text{Au/ZrO}_2$  es el mejor catalizador para la producción de hidrógeno sin formación de CO como producto lateral.

M. E. Manríquez et al.<sup>20</sup> prepararon óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  empleando 10, 50 y 90 % en peso de precursores de  $\text{ZrO}_2$  (butóxido de zirconio) en  $\text{TiO}_2$  (butóxido de titanio) mediante el método de síntesis sol-gel. Empleando difracción de rayos X (DRX) determinaron que se obtienen materiales amorfos cuando el contenido de precursores de zirconio es mayor al 10 % en peso y que la mayor área superficial específica se logra con la muestra de 50% en peso de  $\text{ZrO}_2$  ( $244 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Con la intención de controlar los sitios ácido-básicos para la catálisis, el grupo de Manríquez realizó la adsorción de piridina (sitios ácidos) y adsorción de  $\text{CO}_2$  (sitios básicos) en las muestras, observaron un incremento de sitios ácidos con los materiales mixtos. La formación de sitios básicos la atribuyen a la formación de carbonatos en las muestras.

Athapol Kitiyanan et al.<sup>21</sup> mediante el método de sol-gel prepararon un electrodo basado en óxidos metálicos de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  con la intención de mejorar la eficiencia de las celdas solares. A una concentración de 5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  observaron la absorción en la región ultravioleta (380 nm), lo cual da una brecha de energía de 3.27 eV aproximadamente; es decir, más grande que para la anatasa pura (3.2 eV). La incorporación de la zirconia a la anatasa incrementa el área superficial; y con ello se aumenta la conversión de energía solar hasta en 17% con respecto a una celda fabricada con  $\text{TiO}_2$  puro. La celda fabricada con el electrodo de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  permitió generar una fotocorriente de cortocircuito de alrededor de  $13 \text{ mA}/\text{cm}^2$  y un voltaje de circuito abierto de aproximadamente 600 mV.

Finalmente se menciona el trabajo realizado por Matthias Batzill<sup>22</sup> quien realizó un análisis para explicar por qué los sistemas basados en óxidos de metales de transición son eficientes en el área de fotocatalisis. Matthias describe que la eficiencia de los óxidos metálicos en fotocatalisis se debe a la actividad superficial que presentan distintos planos expuestos, a la difusión de los electrones y huecos en las superficies o interfaces, a la separación de la carga, a la modificación de las propiedades estructurales al formar mezclas entre los distintos óxidos, a la superficie del potencial de banda plana y porque las superficies en los materiales se comportan de forma diferente con respecto al volumen.

El uso del material  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  es variado en más de un área de estudio, por lo que se realizó un trabajo teórico con la intención de explicar cómo se alinean las bandas de valencia y conducción de los óxidos con respecto a lo reportado de forma experimental, para después establecer el efecto de las vacancias de oxígeno en la heterounión. De esta manera, se evaluó cómo los factores electrónicos influyen en el incremento de la actividad catalítica de la heterounión con respecto a los óxidos por separado. A nuestro conocimiento, existen pocos estudios teóricos que expliquen cómo se modifica la estructura electrónica de los óxidos en la heterounión<sup>7,23-25</sup>. Este conocimiento es fundamental para proponer heterouniones partiendo de un diseño desde primeros principios.

## 6. Metodología

El estudio de la formación de la heterounión entre el dióxido de titanio fase anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) y el dióxido de zirconio fase tetragonal ( $\text{ZrO}_2$ ) se desarrolló con la teoría de funcionales de la densidad<sup>26,27</sup> (DFT, por sus siglas en inglés) implementada en los programas de estructura electrónica: VASP 5.4.1 y Crystal14.

### 6.1 Estructura electrónica empleando ondas planas

Los cálculos con ondas planas, para la anatasa y zirconia en volumen y con las superficies más estables, se realizaron con el programa VASP 5.4.1<sup>28-31</sup>. En VASP se implementa la aproximación de la densidad local (temperatura finita), teniendo a la energía libre como cantidad variacional. Para describir el comportamiento de cada átomo en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  se consideró explícitamente a los electrones de valencia para cada elemento: Ti ( $3p4s3d$ ), Zr ( $4s4p5s4d$ ) y O ( $2s2p$ ). Los orbitales fueron expandidos en un conjunto de ondas planas con un límite de energía cinética de 600 eV. Los electrones del núcleo se trataron con la aproximación del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés)<sup>32,33</sup>. Para calcular la energía de intercambio y correlación se utilizó la funcional desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE)<sup>34</sup>, tal como se formula en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) de la teoría de funcionales de la densidad. Para corregir la correlación parcial y el error de auto-interacción en los metales se utilizó el método PBE+ $U$ <sup>35-37</sup>, con el que se mejora la descripción de la estructura y propiedades electrónicas de ambos óxidos. La brecha de energía prohibida de los semiconductores es sistemáticamente subestimada por la aproximación DFT, pues se sabe que los estados desocupados no son bien descritos, por lo que el nivel de la banda de conducción tiene un error que afecta el cálculo de la brecha de energía. Para desplazar el nivel de energía de la banda de conducción, así como para describir los estados altamente localizados en la brecha, se incorpora una repulsión adicional en los electrones  $d$  de los metales. Los parámetros de Hubbard  $U$  para la corrección de los estados  $d$  de Ti y Zr fueron  $U = 3.0$  y  $U = 4.0$  eV, respectivamente.

El estudio en volumen para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , se realizó con un mallado de puntos  $k$  de  $8 \times 8 \times 4$  y  $8 \times 8 \times 8$ , respectivamente. La relajación estructural de todos los átomos en la celda se hizo con los siguientes criterios de convergencia:  $1 \times 10^{-6}$  eV para la convergencia de la energía

en los ciclos de campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés) y  $1 \times 10^{-3}$  eV/Å para la relajación iónica.

Para el estudio de las superficies más estables, así como el estudio de los defectos en volumen y superficie se utilizó una energía de corte de 400 eV y un mallado de puntos  $k$  centrados en gamma de  $4 \times 4 \times 1$ . Los criterios de convergencia del ciclo electrónico SCF fueron los mismos que con el estudio en volumen.

## 6.2 Estructura electrónica empleando orbitales atómicos

Los cálculos en volumen y superficie para cada óxido, así como la formación de la heterounión con funcionales de intercambio-correlación se realizó con el código CRYSTAL14<sup>38,39</sup>. Este programa emplea la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA); es decir, el tratamiento de los orbitales cristalinos (OC) se realiza como una serie de combinaciones lineales de funciones de Bloch (FB), donde las funciones de base están definidas en términos de funciones locales y designadas como orbitales atómicos (OA), ecuación (6.1) y (6.2).

$$\psi_i(r; k) = \sum_{\mu} a_{\mu,i}(k) \phi_{\mu}(r; k) \quad (6.1)$$

$$\phi_{\mu}(r; k) = \sum_g \varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) e^{ik \cdot g} \quad (6.2)$$

Estas funciones locales se expresan como una combinación lineal de un cierto número de funciones de tipo gaussiano (FTG), ecuación (6.3) y (6.4).

$$\phi_{\mu}(r; k) = \sum_g \varphi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) e^{ik \cdot g} \quad (6.3)$$

$$\phi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) = \sum_j^{n_g} d_j G(\alpha_j; r - A_{\mu} - g) \quad (6.4)$$

Donde:

$r$  = coordenada de un electrón.

$g$  = vector de dirección de la red de la suma sobre todos los vectores de red de una red directa.

$k$  = vector de red que define un punto en la red recíproca.

$A$  = coordenada de un átomo en la celda de referencia.

$a$  = coeficientes variacionales, los cuales multiplican las BF

$d$  = coeficiente de la gaussiana primitiva.

$\psi_i$  = función de onda local para cada orbital atómico

$\phi_{\mu}$  = orbital atómico

$G$  = función gaussiana

Una forma de describir las interacciones electrónicas de la anatasa y la zirconia es hacer uso de funcionales de intercambio-correlación híbridos. Tales funcionales se construyen mezclando una parte de la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock con una parte de la energía de intercambio de la aproximación de gradiente generalizado o con una aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés). En nuestro caso se usó la aproximación de gradiente generalizado. Una forma general de escribir el funcional híbrido de intercambio (X) y correlación (C) es con la siguiente ecuación (6.5).

$$E_{xc}^{GH} = (1 - \alpha) * E_x^{GGA} + \alpha * E_x^{HF} + E_c^{GGA} \quad (6.5)$$

Donde  $\alpha$  es la fracción de intercambio de Hartree-Fock (HF), GH representa a cualquier funcional híbrido y GGA es la aproximación del gradiente generalizado.

La optimización de la geometría se realizó empleando los siguientes conjuntos de base: 8-6411 (d311f)<sup>40</sup> para titanio y 8-411d11G<sup>41</sup> para oxígeno. Para el zirconio se utilizaron dos bases distintas, la primera fue una base que considera a todos los electrones (*all-electron*) Zr-BDC<sup>42</sup> y la segunda una que considera los efectos relativistas HAYWSC\_311d31G<sup>43</sup> a través de un potencial de core efectivo (ECP, por sus siglas en inglés).

Para discernir qué funcional es el que mejor reproduce las propiedades del TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> se probaron tres funcionales híbridos. El funcional PBE0<sup>44</sup> y el HSE06<sup>45</sup> que presentan un intercambio exacto de Hartree-Fock de  $\alpha=1/4$ , y el B3LYP desarrollado por Becke-Lee-Yang-Parr<sup>46,47</sup> con un intercambio exacto de  $\alpha=1/5$ .

El desplazamiento de la banda de valencia y conducción para cada óxido se describió empleando dos metodologías. La primera considera el alineamiento de los bordes de la banda de valencia y conducción con respecto al nivel de vacío. En la segunda metodología se alinearon las bandas con respecto al potencial electrostático y los parámetros de red de cada óxido en la heterounión utilizando la metodología implementada por C. G. Van De Walle and R. M. Martin<sup>48</sup>, y que fue recientemente aplicada por Conesa<sup>25</sup>.

El alineamiento de las bandas de valencia y conducción de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> es importante para predecir el comportamiento electrónico de la heterounión, por ello, una parte significativa del trabajo fue establecer una metodología que permita alinear bandas y formar la heterounión entre ambos óxidos, para después estudiar el efecto de las vacancias de oxígeno en la estructura electrónica de la heterounión.



## 7. Resultados

### 7.1 Estudio en volumen

La descripción del comportamiento y las propiedades electrónicas de la anatasa y la zirconia se realizó a partir de un estudio en volumen para cada óxido, empleando ondas planas y orbitales atómicos como metodologías de estudio.

#### 7.1.1 Ondas planas

Para optimizar el parámetro de celda de cada óxido se tomaron como punto de partida los valores publicados en trabajos experimentales. En la Tabla 7.1 se muestran los parámetros de red iniciales para cada óxido.

Tabla 7.1. Parámetros de red experimentales para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

Sistema	Temperatura (K)	Grupo espacial	Parámetro de red	
			a (Å)	c (Å)
$\text{TiO}_2$ <sup>49</sup>	15	I 4 <sub>1</sub> /amd	3.78	9.50
$\text{ZrO}_2$ <sup>50</sup>	1523	P 4 <sub>2</sub> /nmc	3.64	5.27

Después de optimizar la estructura electrónica de cada sistema, y con ello determinar la energía total, en la Tabla 7.2 se presentan los parámetros de red obtenidos en este trabajo, así como una comparación con los trabajos experimentales.

Tabla 7.2. Parámetros de red optimizados usando ondas planas implementadas en VASP usando el nivel de teoría PBE+U.

Sistema	Parámetros de red		Referencia
	a (Å)	c (Å)	
$\text{TiO}_2$	<b>3.84</b>	<b>9.73</b>	Este trabajo
	3.78	9.50	Experimental <sup>49</sup>
	3.80	9.72	Teórico <sup>51</sup>
	3.79	9.51	Experimental <sup>52</sup>
$\text{ZrO}_2$	<b>3.66</b>	<b>5.23</b>	Este trabajo
	3.64	5.27	Experimental <sup>50</sup>
	3.61	5.18	Experimental <sup>53</sup>
	3.64	5.17	Teórico <sup>54</sup>

De la Tabla 7.2 se observa que los parámetros de red obtenidos son similares a los reportados en trabajos previos. En el caso de la anatasa, los datos coinciden con el trabajo teórico de Muscat *et al.*<sup>51</sup>, en tanto que, para la zirconia, los resultados son muy parecidos a los reportados en trabajos experimentales y teóricos. Las Figuras 1 y 2 presentan la celda convencional para cada óxido.

El método PBE+*U* describe satisfactoriamente los parámetros de red de la anatasa y la zirconia tetragonal. En la anatasa, el Ti se coordina con seis oxígenos, y el Zr se coordina con ocho oxígenos en la zirconia.

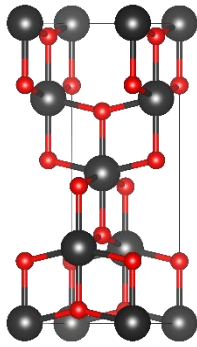


Figura 1. Celda convencional de Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ).

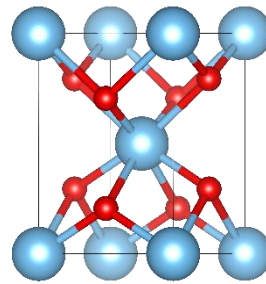


Figura 2. Celda convencional de Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ).

Una vez optimizados los parámetros de red de cada óxido y corroborado que están dentro del rango de los valores obtenidos tanto en trabajos experimentales como teóricos, se calculó la densidad de estados con y sin el parámetro de Hubbard con la finalidad de describir la estructura electrónica de cada material. La densidad de estados para cada óxido se presenta en la Figura 3. En ambos óxidos, la banda de valencia (BV) está dominada por los estados O  $2p$  y la banda de conducción (BC) por los estados  $d$ ; Ti  $3d$  para la anatasa y Zr  $4d$  para la zirconia.



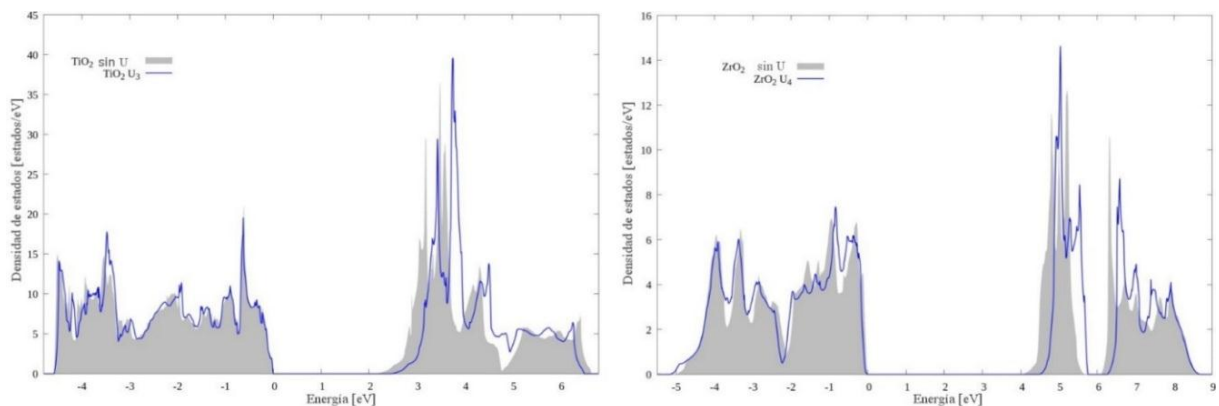


Figura 3. Densidad de estados total para  $\text{TiO}_2$  (izquierda) y  $\text{ZrO}_2$  (derecha), con y sin parámetro de Hubbard.

La brecha de energía prohibida para la anatasa, aun considerando la corrección del parámetro de Hubbard, es más pequeña que la reportada. El valor experimental oscila entre 3.1 y 3.4 eV<sup>55</sup>, dependiendo de la temperatura a la que se mide, mientras que el valor obtenido en este trabajo fue 2.7 eV. Para la zirconia se observó que la banda de energía prohibida es pequeña, 4.5 eV, en comparación con el valor medido experimentalmente (5.8 a 6.62 eV)<sup>56</sup>.

El mínimo de la banda de conducción se desplaza hacia energías más altas al incorporar la repulsión adicional en los electrones  $d$  a través del modelo de Hubbard. Por lo tanto, la energía de la brecha prohibida se incrementa para ambos óxidos. A medida que aumenta el parámetro de Hubbard  $U$ , la brecha de energía también aumenta, pero se modifican los parámetros de red. En otras palabras, no existe un criterio variacional para determinar el valor de  $U$ .

Los resultados obtenidos para ambos óxidos difieren de los trabajos experimentales debido a que no se tiene una descripción adecuada de las propiedades electrónicas usando la aproximación del gradiente generalizado. La corrección de la brecha de energía prohibida es marginal usando el modelo de Hubbard por lo que se deben explorar otras alternativas. Una de las alternativas es usar funcionales de intercambio y correlación híbridas para tomar en cuenta la autointeracción y mejorar el cálculo de la brecha de energía. El cálculo de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock empleando ondas planas no es eficiente computacionalmente, aunque en principio es posible determinarla. Desde el punto de vista computacional, los tiempos de cómputo rápidamente se incrementan haciendo inviables los cálculos con ondas planas y funcionales híbridas de manera simultánea.

Para paliar estos inconvenientes, también se empleó el método de orbitales atómicos utilizando diferentes funcionales híbridos. El método PBE+*U* describe, al menos, cualitativamente los estados localizados intrabanda que se generan cuando se incorporan defectos como las vacancias de oxígeno.

#### 7.1.1.1 Defectos en volumen

Cuando se realiza la síntesis de los materiales, difícilmente se obtienen estructuras perfectas. Uno de los principales defectos que se generan son las vacancias de oxígeno. Por ello, se estudió cómo se modifica la estructura electrónica del TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> cuando se generan vacancias de oxígeno.

Utilizando la metodología de PBE+*U* se estudió la generación de vacancias de oxígeno (V<sub>O</sub>) en la anatasa y la zirconia. Para ambos óxidos se construyó una supercelda de 2×2×2 a partir de la celda primitiva. Las superceldas propuestas están constituidas por 48 átomos: (TiO<sub>2</sub>)<sub>16</sub> y (ZrO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>. Cuando se genera una vacancia de oxígeno, equivale a tener una concentración de 2.08% mol de vacancias de oxígeno (1/48). La generación de vacancias se propuso en tres sitios diferentes.

En los trabajos experimentales se estudia con frecuencia el impacto de incrementar el porcentaje de los precursores de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, aumentando la concentración desde 1% hasta 50% en peso. Cuando la concentración de los precursores de zirconia o titania es muy pequeña (<5% peso), los átomos de Zr o Ti se incorporan a la matriz del óxido en mayor concentración como dopantes. Por lo tanto, con la misma supercelda se probó la sustitución de un átomo de titanio por uno de zirconio, o uno de zirconio por uno de titanio, lo que es equivalente a tener una concentración de dopantes del 2.08% mol (1/48). Para la sustitución de Ti o Zr se propusieron dos sitios de reemplazo. En la Figura 4 se muestra la geometría de la supercelda de ambos óxidos, así como los sitios para generar las vacancias y las sustituciones. El Ti está coordinado a 6 átomos de O, mientras que el Zr está coordinado a 8 átomos de O, ver Figura 4.

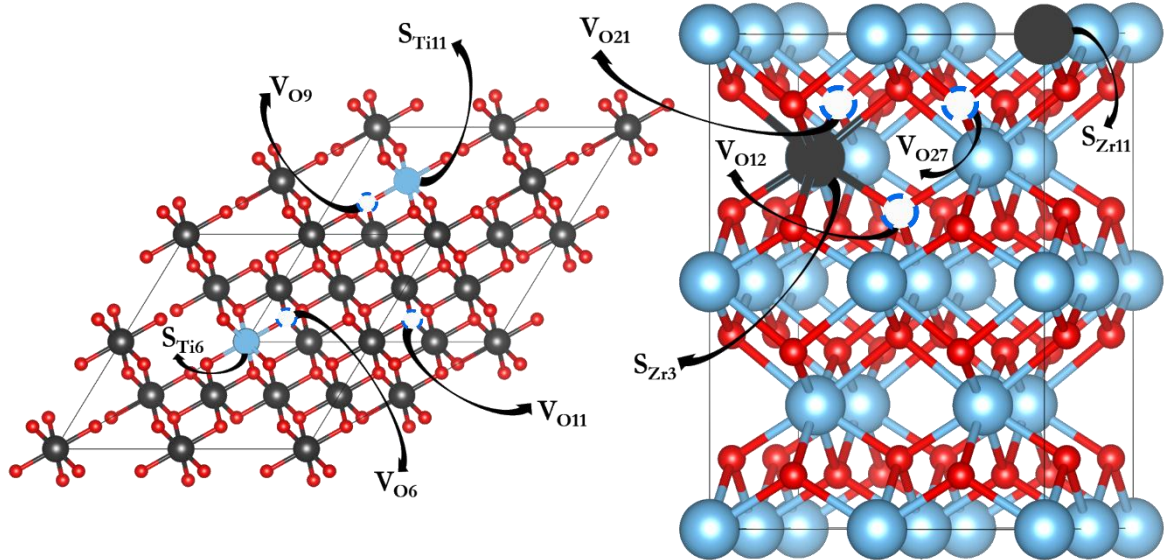


Figura 4. Supercelda  $2 \times 2 \times 2$  de  $\text{TiO}_2$  (izquierda) y  $\text{ZrO}_2$  (derecha) para el estudio de defectos en volumen: vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) y sustitución de metales ( $S_{Ti}$ ,  $S_{Zr}$ ).

La generación de las vacancias de oxígeno en la anatasa se realizó considerando tres oxígenos diferentes. El primer sitio propuesto se obtuvo eliminando al oxígeno 6 ( $V_{O6}$ ) en la supercelda de  $(\text{TiO}_2)_{16}$ . La segunda vacancia se generó al eliminar el oxígeno 9 en la supercelda ( $V_{O9}$ ), mientras que el tercer sitio se genera eliminando al oxígeno 11 ( $V_{O11}$ ), ver Figura 4.

El estudio de los defectos sustitucionales en la supercelda de la anatasa se llevó a cabo reemplazando un átomo de Ti por uno de Zr, en dos posiciones diferentes ( $S_{Ti16}$  y  $S_{Ti11}$ ). En ambos casos, la contribución debido a los orbitales  $d$  del zirconio es similar.

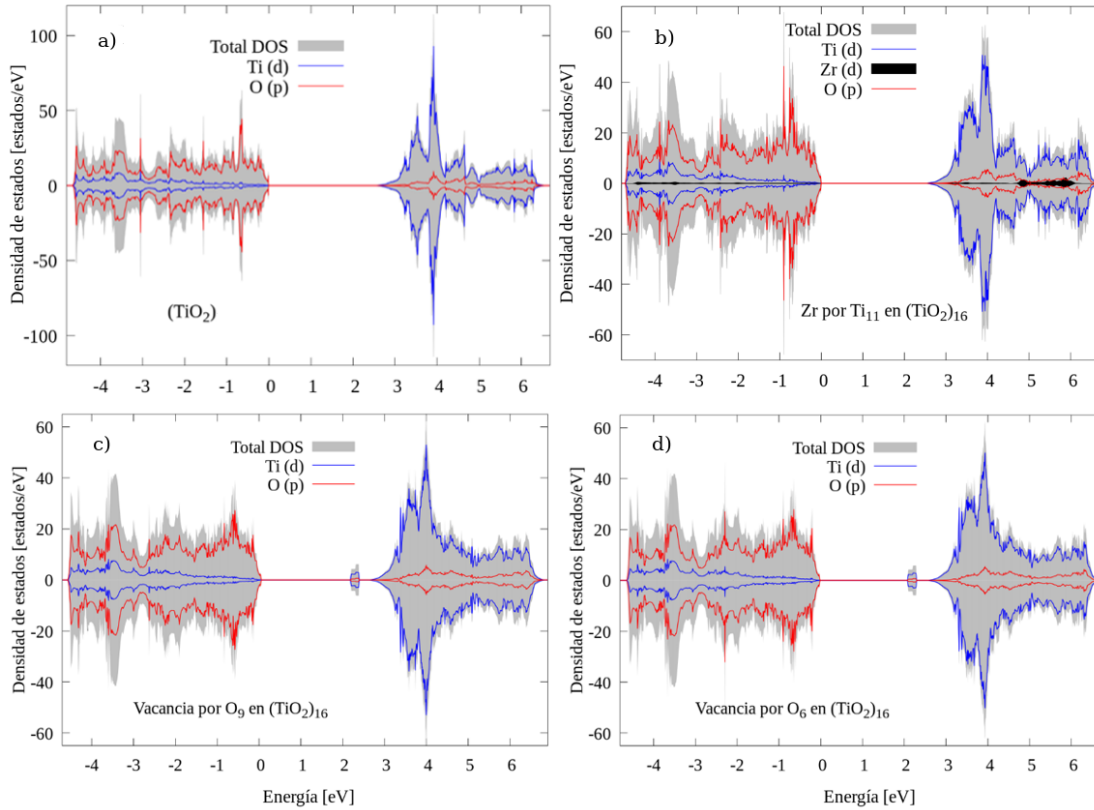


Figura 5. Densidad de estados para los defectos generados en la supercelda de  $\text{TiO}_2$ . a) Anatasa sin defectos, b) Sustitución de Zr por el  $\text{Ti}_{11}$  ( $S_{\text{Ti}11}$ ), c) Vacancia de oxígeno  $V_{\text{O}9}$  y d) Vacancia de oxígeno  $V_{\text{O}6}$ .

Después de generar los defectos y optimizar las estructuras se calculó la brecha de energía prohibida para cada sistema propuesto, sin embargo, en la Figura 5 solo se presentan los casos más destacados. La Tabla 7.3 presenta los valores de la brecha energética para cada caso, en negritas se enmarcan los valores más destacados.

Tabla 7.3. Brecha de energía para los defectos en la supercelda de  $(\text{TiO}_2)_{16}$  calculados con el método de PBE+U.

Sistema	Brecha de energía (eV)
<b><math>\text{TiO}_2</math> (a)</b>	<b>2.80</b>
<b><math>V_{\text{O}6}</math> (c)</b>	<b>0.40</b>
<b><math>V_{\text{O}9}</math> (d)</b>	<b>0.42</b>
$V_{\text{O}11}$	0.45
$S_{\text{Ti}6}$	2.65
<b><math>S_{\text{Ti}11}</math> (b)</b>	<b>2.65</b>

Al generar una supercelda de  $\text{TiO}_2$  para modelar el volumen, la brecha de energía prohibida se abre 0.1 eV en comparación con la celda primitiva, quedando la brecha en 2.8 eV.

La generación de vacancias de oxígeno permite formar estados interbanda cercanos a la banda de conducción y modificar el nivel de Fermi, ver Figura 5c y 5d.

Cuando el oxígeno es removido del sistema, el átomo de Ti se reduce:  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ . Los estados de  $\text{Ti}^{3+}$  aparecen 0.4 eV debajo del mínimo de la banda de conducción y se encuentran ocupados. La disminución de la brecha de energía debido a las vacancias de oxígeno es marginal en el desempeño del catalizador, pues la densidad de estados del  $\text{Ti}^{3+}$  es baja. Además, si bien es cierto que las vacancias de oxígeno permiten fotogenerar electrones con menor energía, la recombinación también se favorece cancelando cualquier ganancia. El nivel de energía de los estados  $\text{Ti}^{3+}$  debajo de la banda de conducción es independiente de la posición del oxígeno removido.

La sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$  permite reducir 0.15 eV la brecha de energía prohibida, ver Figura 5b. Debido a que el Ti y el Zr son isoelectrónicos, no se producen estados localizados en la brecha de energía, pero sí se desplaza el mínimo de la banda de conducción del Zr-TiO<sub>2</sub>. Los estados Zr *4d* aparecen dispersos y alejados de los bordes de las bandas, Figura 5b, pues los estados *4d* son más estables energéticamente que los estados Ti *3d*. El radio iónico de Shannon del Ti es 0.605 Å y del Zr 0.720 Å, por lo que durante la sustitución del Ti hay una deformación, al menos local, al incorporar un átomo más grande. El efecto del tamaño del Zr y de los estados *4d* más estables son los causantes de la disminución de la brecha de energía de la anatasa dopada Zr-TiO<sub>2</sub>.

Para determinar cómo se modifican las propiedades ópticas del TiO<sub>2</sub> al generar defectos en su estructura se calculó el espectro de absorción del TiO<sub>2</sub> con vacancias de oxígeno, así como para la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$ , (Zr-TiO<sub>2</sub>). En la Figura 6 solo se muestra una comparación entre los diferentes sitios por vacancias de oxígeno con respecto al TiO<sub>2</sub> puro. La generación de vacancias de oxígeno mejora las propiedades ópticas, es decir, se aumenta la absorción de la radiación electromagnética particularmente en la región visible de 450-900 nm.

Mientras que al sustituir un átomo de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$ , la absorción disminuye ligeramente a pesar de que la brecha de energía para el sistema dopado disminuye 0.15 eV, en términos prácticos se puede afirmar que las propiedades ópticas del Zr-TiO<sub>2</sub> son las mismas que del sistema puro.

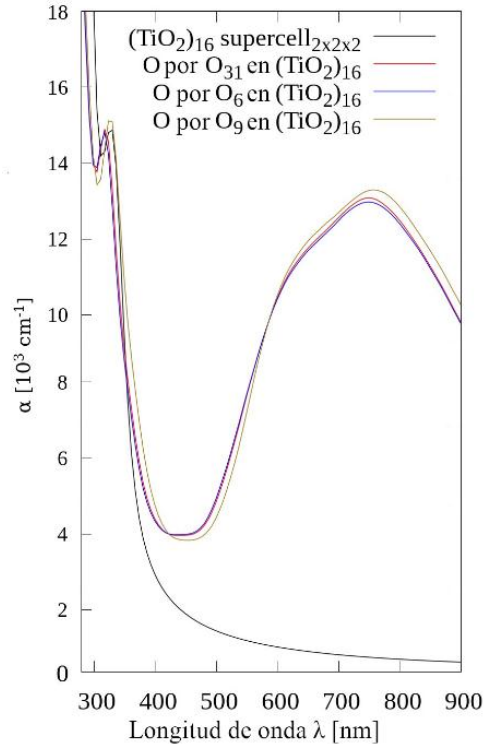


Figura 6. Espectro de absorción debido a vacancias de oxígeno en  $\text{TiO}_2$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría PBE+U con ondas planas.

También se estudió cómo cambia la estructura electrónica de la zirconia con la incorporación de una vacancia de oxígeno y la sustitución de un átomo de Zr por Ti para formar Ti-ZrO<sub>2</sub>, es decir, un análisis similar al que se realizó con el catalizador con una matriz de anatasa. En primer lugar, la generación de las vacancias de oxígeno en la zirconia se realizó considerando tres oxígenos diferentes. El primer sitio propuesto se obtuvo eliminando al oxígeno 12 ( $\text{V}_{\text{O}12}$ ) en la supercelda de ZrO<sub>2</sub>. El segundo sitio eliminando al oxígeno 21 ( $\text{V}_{\text{O}21}$ ), mientras que el tercer sitio se generó eliminando al oxígeno 27 ( $\text{V}_{\text{O}27}$ ).

El estudio de los defectos sustitucionales en la supercelda de ZrO<sub>2</sub>, se llevó a cabo reemplazando dos átomos de Zr por Ti ( $\text{S}_{\text{Zr}3}$  y  $\text{S}_{\text{Zr}11}$ ), uno a la vez. La contribución de los orbitales *d* del Ti es similar en todos los casos.

Después de generar los defectos y optimizar las estructuras, se calculó la densidad de estados para cada sistema, sin embargo, en la Figura 7 solo se presentan las densidades de estados para los casos que permiten reducir la brecha de energía de manera significativa. En la Tabla 7.4 se presentan los valores de la brecha energética para cada caso y en negritas se enmarcan los sitios que reducen la brecha de energía con respecto al sistema sin defectos.

Tabla 7.4. Brecha energética para los defectos en la supercelda de  $(\text{ZrO}_2)_{16}$

Sistema	Brecha de energía (eV)
$\text{ZrO}_2$	4.50
$\mathbf{V}_{\text{O}12}$	<b>1.60</b>
$\text{V}_{\text{O}21}$	1.62
$\mathbf{V}_{\text{O}27}$	<b>1.60</b>
$\mathbf{S}_{\text{Zr}3}$	<b>3.70</b>
$S_{\text{Zr}11}$	3.70

En la Tabla 7.4 se observa que la brecha energética de la supercelda de  $\text{ZrO}_2$  se mantiene en 4.5 eV como con la celda convencional. La generación de vacancias de oxígeno permite formar estados interbanda, casi a la mitad de brecha de energía prohibida. La brecha energética se reduce a 1.6 eV aproximadamente (ver Figura 7c y 7d). La sustitución de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  permite generar estados interbanda a 0.8 eV de la banda de conducción, y con ello, una reducción de la brecha de energía de 4.5 a 3.7 eV, Figura 7b.

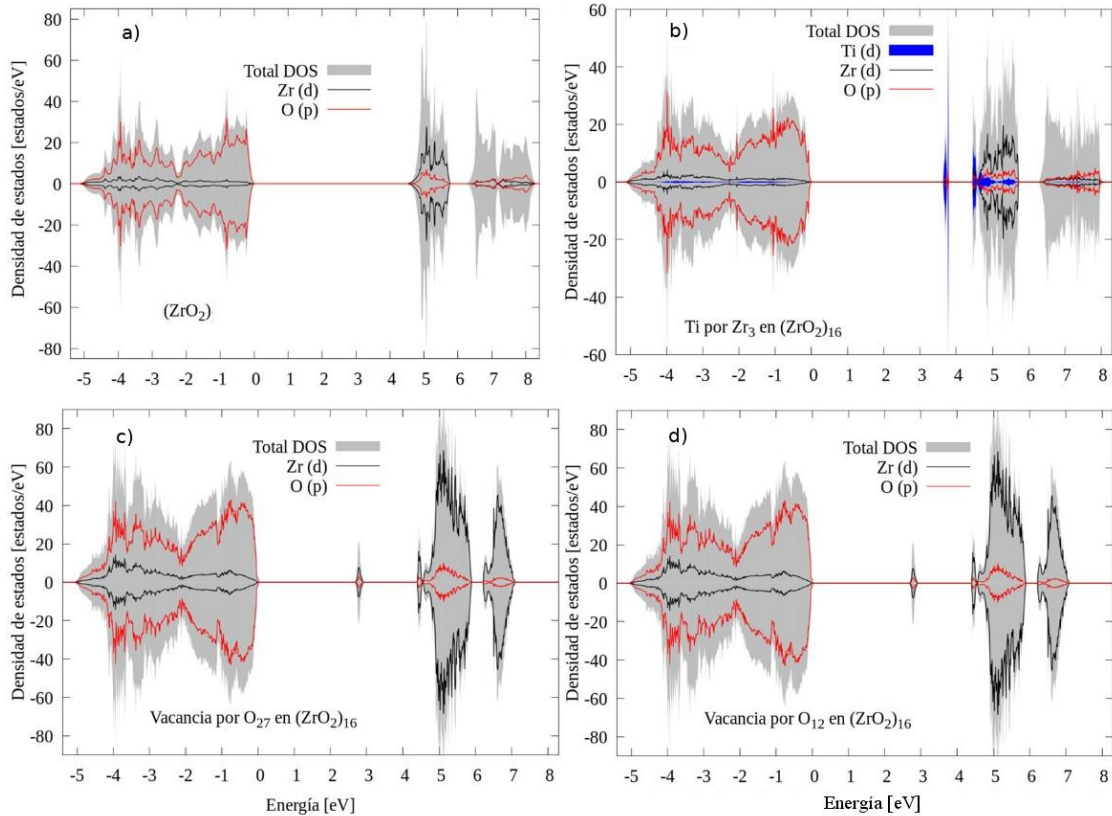


Figura 7. Densidad de estados para los defectos generados en la supercelda de  $\text{ZrO}_2$ . a) Densidad de estados de  $\text{ZrO}_2$  sin defectos, b) Sustitución de un Zr por un átomo de Ti, y Vacancias de oxígeno generadas en los sitios: c)  $\text{O}_{27}$  y d)  $\text{O}_{12}$ .

Al igual que con la anatasa, se calculó el espectro de absorción para determinar cómo se modifican las propiedades ópticas de la zirconia al generar defectos en su estructura. En la Figura 8 se presenta una comparación entre los espectros de absorción de radiación en la región visible para los materiales con vacancias de oxígeno y la zirconia pura. La generación de vacancias de oxígeno en la  $ZrO_2$  mejora las propiedades ópticas, es decir, se aumenta la absorción de la radiación electromagnética de forma considerable. Cuando se sustituye un átomo de Zr por uno de Ti, la absorción en el espectro electromagnético prácticamente no se modifica debido a que los átomos de Zr y Ti son isoelectrónicos.  $\alpha$

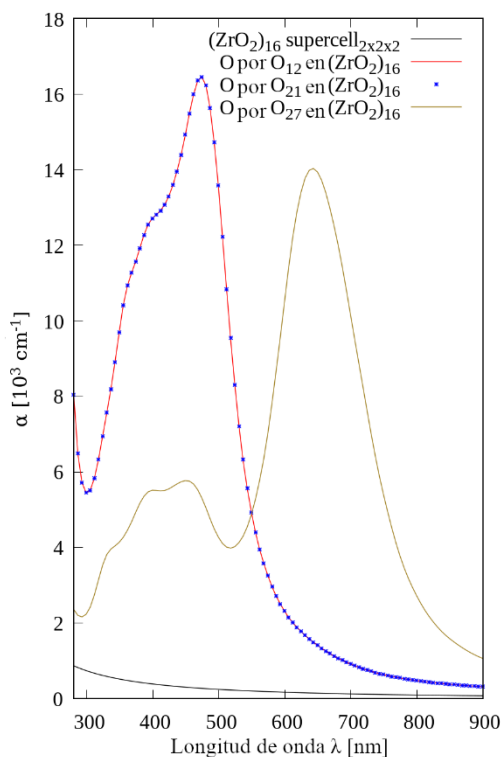


Figura 8. Espectro de absorción debido a vacancias de oxígeno en  $ZrO_2$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría PBE+U con ondas planas.

### 7.1.2 Orbitales atómicos

Los parámetros iniciales para la optimización de la geometría y el cálculo de la estructura electrónica fueron los mismos que con el método de ondas planas. En la Tabla 7.5 se presentan los parámetros de red optimizados usando funciones de base que consideran de manera explícita todos los electrones para el Zr y funciones de base relativistas para el Ti; además de una comparación con los valores experimentales.



Tabla 7.5. Parámetros de red y brecha de energía obtenidos con funcionales híbridos.

Óxido	Parámetro de red		Band-gap (eV)	Funcional
	a (Å)	c (Å)		
TiO <sub>2</sub>	3.80	9.62	3.76	B3LYP
	3.78	9.50	3.61	HSE06
	3.78	9.49	3.25	PBE0
	3.78	9.52	3.42 (4 K)	Experimental <sup>57</sup>
ZrO <sub>2</sub>	3.65	5.31	5.92	B3LYP
	3.61	5.23	5.70	HSE06
	3.61	5.22	6.46	PBE0
	3.64	5.27	5.78-6.62	Experimental <sup>56</sup>

Los parámetros obtenidos con los tres funcionales están cerca de los obtenidos por el grupo de G. Pacchioni et al.<sup>58</sup> y con los que se reporta de forma experimental. Usando estos parámetros geométricos se determinó la densidad de estados para el TiO<sub>2</sub> con los tres funcionales, Figura 9a (B3LYP), 9b (HSE06) y 9c (PBE0). La Figura 9d muestra la variación de la banda prohibida con los funcionales propuestos.

El funcional híbrido que presenta una mejor descripción de la estructura electrónica del TiO<sub>2</sub> es el HSE06. El funcional PBE0 sobreestima el gap del TiO<sub>2</sub> en 1.0 eV, por lo que se decidió continuar trabajando solo con los funcionales HSE06 y B3LYP. De la Figura 9 se observa que el máximo de la banda de valencia está constituida por los estados O *2p*, mientras que el mínimo de la banda de conducción lo constituyen los estados Ti *3d*.

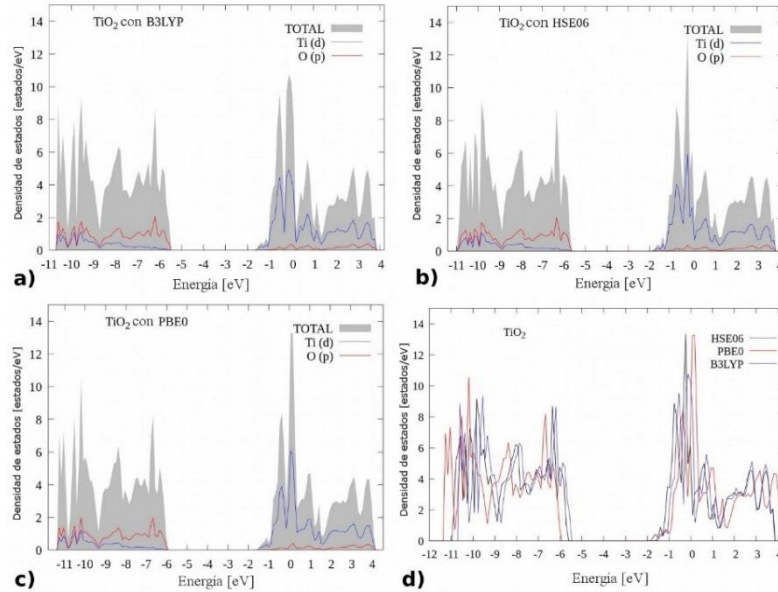


Figura 9. Densidad de estados total para la anatasa en volumen con funcionales híbridos B3LYP, HSE06 y PBE0.

También se calculó la densidad de estados para  $ZrO_2$ , Figura 10. La comparación del cambio en la brecha de energía cuando se utilizan diferentes funcionales híbridos se muestra en la Figura 10d. A diferencia de la anatasa, se logra una descripción adecuada de la densidad de estados con los tres funcionales. El funcional HSE06 es el que mejor describe la estructura electrónica de la zirconia. La densidad de estados total de la zirconia muestra que el máximo de la banda de valencia se caracteriza por los estados O  $2p$ , en tanto que el mínimo de la banda de conducción por los estados Zr  $4d$ .

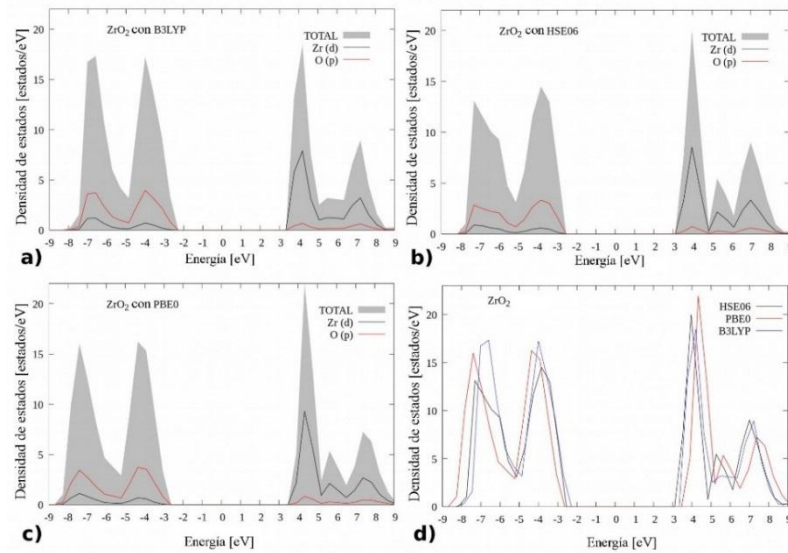


Figura 10. Densidad de estados para la zirconia en volumen con funcionales híbridos B3LYP, HSE06 y PBE0.

Cuando se estudian materiales sólidos con funcionales híbridos, se sabe que para tener una mejor descripción de la estructura electrónica es necesario conocer la constante dieléctrica de cada semiconductor. Una vez conocida la constante dieléctrica del material ( $\epsilon_{\infty}$ ) se puede obtener el porcentaje de energía de intercambio exacto de Hartree-Fock ( $\alpha$ ) en los funcionales híbridos. La constante dieléctrica está directamente relacionada con el tensor dieléctrico y con el potencial de intercambio y correlación. La constante dieléctrica de un material está relacionada con la fracción de intercambio exacto de Hartree-Fock:

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} \quad (6)$$

Para la anatasa se reportan tres valores de la constante dieléctrica: 5.62<sup>59</sup>, 5.82 y 5.41<sup>60</sup>. Para optimizar los parámetros de red y el cálculo de la brecha de energía, se utilizó el valor promedio de la constante dieléctrica (5.68). Para la zirconia se encontró que los valores reportados en literatura están en el rango de 4.2<sup>61</sup> a 4.9<sup>56</sup>, por lo que también se tomó el valor medio (4.50).

Para optimizar el valor indicado del porcentaje de Hartree-Fock a utilizar, se realizó un ciclo de convergencia utilizando solo el funcional B3LYP. El código CRYSTAL14 solo ha construido las funciones dieléctricas para los funcionales PBE0 y B3LYP. El funcional PBE0 no se usó porque sobreestima la brecha de energía prohibida.

*Tabla 7.6. Ciclo de convergencia del porcentaje de Hartree-Fock empleando el funcional B3LYP.*

Óxido	Parámetros de red			Brecha de energía (eV)	B3LYP	
	ciclo	a (Å)	c (Å)		$\alpha$	$\epsilon_{\alpha}$
TiO <sub>2</sub>	1	3.80	9.62	3.76	20.00	5.35
	2	3.80	9.63	3.53	17.6	5.48
	3	3.80	9.63	3.59	18.26	5.44
	4	3.80	9.63	3.61	18.38	5.44
	5	3.80	9.63	3.61	18.40	5.43
ZrO <sub>2</sub>	1	3.65	5.31	6.03	20.00	4.77
	2	3.64	5.30	6.24	22.20	4.71
	3	3.64	5.30	6.15	21.24	4.74
	4	3.64	5.30	6.13	21.11	4.74

De la Tabla anterior se observó que el porcentaje de Hartree-Fock a utilizar con la anatasa es 18.40, mientras que para la zirconia es 21.10. Para la anatasa, el porcentaje de Hartree-Fock calculado a través de la constante dieléctrica es 1.6% menor al establecido y para la zirconia es 1.1% mayor que el establecido para el funcional B3LYP. Los parámetros estructurales y electrónicos obtenidos al modificar el funcional B3LYP con la constante dieléctrica proporcionan una mejor descripción, ver Tablas 7.5 y 7.6, para comparar.

Con la finalidad de conocer los cambios en las propiedades electrónicas y geométricas de la zirconia cuando se cambia de la base *all-electron* a la base relativista, se calcularon los parámetros de red y la brecha de energía prohibida. Los resultados obtenidos con la base relativista y una comparación con la base *all-electron* se presentan en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Parámetros de red optimizados y brecha energética para la zirconia con una función de base relativista.

	Parámetro de red		Brecha de energía (eV)	Funcional	Tipo de base
	a (Å)	c (Å)			
ZrO <sub>2</sub>	3.65	5.31	6.03	B3LYP	<i>all-electron</i>
	3.61	5.23	5.80	HSE06	
	3.64	5.29	5.60	B3LYP	Relativista
	3.61	5.20	5.36	HSE06	
	3.61	5.18	5.78-6.62		

De la Tabla 7.7 se observa que con la base relativista y los funcionales B3LYP y HSE06, hay una reducción de la brecha energética de 8% con respecto a la base *all-electron*. Sin embargo, los parámetros de red permanecen casi constantes. Tomando en cuenta que los valores calculados con la base relativista están cercanos a los valores experimentales y que el costo computacional es menor que cuando se usa la base all-electron, se decide trabajar con estas funciones de base para el estudio de la heterounión anatasa-zirconia.

## 7.2 Tensión entre superficies

La formación de la heterounión es un proceso que implica conocer cuáles son las superficies de ambos óxidos que menor tensión estructural presentan; por ello, se investigaron las superficies más estables para cada semiconductor y se calculó la tensión entre ellas empleando la ecuación 7.

$$Tensión\ entre\ superficies\ (\%) = \left( \frac{a(TiO_2) - a(ZrO_2)}{a(ZrO_2)} \right) * 100 \quad (7)$$

Donde  $a$  puede ser el parámetro de red  $a$  o  $c$  del tetraedro que caracteriza a la estructura cristalina de la zirconia y anatasa. Esto debido a que en ocasiones es necesario rotar  $90^\circ$  a una superficie con respecto a un eje, lo cual implica utilizar la ecuación 7 haciendo operaciones entre el parámetro  $a$  de un material y el parámetro  $c$  del segundo material.

Las superficies más estables que se reportan en la literatura para el  $TiO_2$ <sup>62</sup> y  $ZrO_2$ <sup>63</sup> se presentan en la Tabla 7.8.

Tabla 7.8. Superficies más estables para  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .

Superficies	
$TiO_2$	$ZrO_2$
(101)	(101)
(200)→(100)	(100)
(004)→(001)	(001)
(105)	(110)
(211)	(111)
(010)	

Para conocer los parámetros geométricos que se generan con cada superficie y determinar el porcentaje de deformación se utilizó el modelo de slab implementando el código CRYSTAL14, con este modelo se genera un determinado número de capas paralelas para cada plano. Ahora se tiene a los parámetros  $a$  y  $b$  para el modelo de slab, en la Tabla 7.9 se presentan los parámetros de red obtenidos.

Tabla 7.9. Parámetros geométricos generados para las superficies más estables de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .

Superficie	$TiO_2$		Superficie	$ZrO_2$	
	Parámetro de red			Parámetro de red	
	$a$ (Å)	$b$ (Å)		$a$ (Å)	$b$ (Å)
(101)	3.84	10.46	(101)	3.66	6.38
(200)→(100)	3.84	9.73	(001)	3.66	3.66
(004)→(001)	3.84	3.84	(100)	3.66	5.23
(105)	3.84	21.54	(110)	5.18	5.23
(211)	8.60	10.45	(111)	5.18	6.38
(010)	3.84	9.73			

Para la anatasa, la superficie (100) es paralela a la superficie (200), y la superficie (001) también es paralela a la superficie (004).

En algunos casos para obtener el porcentaje de deformación mínimo entre superficies, es necesario crear superceldas, lo cual implica multiplicar los parámetros de red  $a$  o  $b$  por un factor. Las dos combinaciones que presentan la tensión mínima entre superficies y un tamaño mínimo de supercelda, son las que se forman entre las superficies (101) para  $\text{TiO}_2$  y (100) para  $\text{ZrO}_2$ . La segunda es entre las superficies (001) para ambos semiconductores. Para el primer caso, es necesario crear una supercelda de  $2 \times 1 \times 1$  para la anatasa y una de  $2 \times 2 \times 1$  para la zirconia. Los valores de los parámetros geométricos generados para la primera opción se presentan en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Parámetros de red entre las superficies  $\text{TiO}_2$  (101) y  $\text{ZrO}_2$  (100).

$\text{TiO}_2$ (101) $2 \times 1 \times 1$		$\text{ZrO}_2$ (100) $2 \times 2 \times 1$	
$a$ (Å)	$b$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)
7.69	10.46	7.33	10.46
Tensión entre los parámetros $a$			4.94 %
Tensión entre los parámetros $b$			0.01 %

Los resultados de los parámetros de red y el porcentaje de deformación entre las superficies (001) para anatasa y zirconia se presentan en la Tabla 7.11. No fue necesario crear una supercelda, pues el porcentaje de deformación es menor a  $<5\%$ .

Tabla 7.11. Parámetros de red entre las superficies  $\text{TiO}_2$  (001) y  $\text{ZrO}_2$  (001).

$\text{TiO}_2$ (001)		$\text{ZrO}_2$ (001)	
$a$ (Å)	$b$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)
3.84	3.84	3.66	3.66
Tensión entre los parámetros $a$			4.94 %
Tensión entre los parámetros $b$			4.94 %

De la Tabla 7.10 y 7.11 se observó que el porcentaje de deformación entre los parámetros  $a$  y  $b$  es adecuado y se podría crear un modelo de interfaz. Sin embargo, es necesario conocer el tipo de terminación que presentan las superficies, si son polares o no polares y

si el alineamiento con respecto al nivel de vacío es adecuado. Si no se cumplen esos dos criterios, entonces no son compatibles, aunque lo sean desde un punto de vista geométrico.

En la literatura se encontró que el grupo de Ricardo Gómez *et al.*<sup>15</sup> caracterizó al sistema ZrO<sub>2</sub> (5%)-TiO<sub>2</sub> (95%). Observaron que los planos para la formación de la heterounión son el (100) para ZrO<sub>2</sub> y un plano ortogonal formado por los planos (001) o (010) del TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Para establecer que tan bueno fue lo observado por el grupo de Ricardo Gómez, se calcularon parámetros geométricos y se determinó la tensión entre con los planos mencionados.

Para la unión entre las superficies ZrO<sub>2</sub> (100) y TiO<sub>2</sub> (001) es necesario crear dos superceldas. Una supercelda de 2×3×1 para ZrO<sub>2</sub> (100) y otra de 2×4×1 para TiO<sub>2</sub> (001). Los parámetros geométricos y el porcentaje de deformación se presentan en la Tabla 7.12.

Tabla 7.12. Tensión entre las superficies ZrO<sub>2</sub> (100) y TiO<sub>2</sub> (001).

ZrO <sub>2</sub> (100) 2×3×1		TiO <sub>2</sub> (001) 2×4×1	
<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)
7.33	15.69	7.69	15.38
Tensión entre los parámetros <i>a</i>			4.94 %
Tensión entre los parámetros <i>b</i>			2.02 %

El porcentaje de deformación entre las superceldas es adecuado, pero se tienen sistemas muy grandes que podrían limitar el estudio. Es por ello que se generaron parámetros geométricos para la segunda opción que es entre las superficies (100) y (010) para ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Con estos planos se forman superceldas de tamaño considerable (una de 2×2×1 para ZrO<sub>2</sub> y una de 2×1×1 para TiO<sub>2</sub>) aunque el porcentaje de deformación es grande (> 6%).

La superficie más estable de ambos semiconductores es la (101), por lo que también se generaron parámetros geométricos. Se encontró que el porcentaje de deformación es menor a 3% si la tensión se distribuye entre ambos óxidos y si se crean superceldas de 5×1×1 para anatasa y de 3×3×1 para zirconia. Los parámetros y el porcentaje de deformación para las superficies (101) se presentan en la Tabla 7.13.

Tabla 7.13. Tensión entre las superficies  $\text{TiO}_2$  (101) y  $\text{ZrO}_2$  (101).

$\text{ZrO}_2$ (101) $3 \times 3 \times 1$		$\text{TiO}_2$ (101) $5 \times 1 \times 1$	
$a$ (Å)	$b$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)
10.99	19.15	19.22	10.46
Tensión entre los parámetros $a$ y $b$			5.08 %
Tensión entre los parámetros $b$ y $a$			0.35%

El alineamiento de las bandas de valencia y conducción se realizó tomando en cuenta los planos (101) y (001), debido a que presentan un bajo porcentaje de deformación al formar la interfaz y debido a que se tiene suficiente información sobre las terminaciones y estabilidad de estos dos planos<sup>51,52,63</sup>. En este primer modelo el alineamiento de las superficies se realiza sin considerar la interacción entre los óxidos, sino considerando los parámetros geométricos correspondientes a cada superficie. Para la caracterización de ambas superficies se implementó la metodología de ondas planas y la de orbitales atómicos. Esto con la intención de determinar qué método describe mejor el alineamiento de las bandas para cada superficie.

### 7.3 Superficies $\text{TiO}_2$ (101) y $\text{ZrO}_2$ (101) empleando ondas planas

Para alinear las bandas de valencia y conducción con la metodología de ondas planas se utilizó una supercelda de  $2 \times 1 \times 1$  (96 átomos) con cuatro capas para la anatasa, mientras que para la zirconia se creó una supercelda de  $2 \times 2 \times 1$  (96 átomos) también con cuatro capas. Los cálculos para las superficies (101) se hicieron con dos parámetros geométricos diferentes, empleando la metodología PBE+ $U$ . En el primer caso, se utilizaron los parámetros de red de cada óxido y en el segundo los parámetros obtenidos al formar la heterounión (parámetros medios del enrejado).

Para el primer caso se optimizaron los parámetros de red y se calculó la densidad de estados. La posición de las bandas con respecto al nivel de vacío se obtuvo restando la energía del vacío a la energía de cada estado. En la Figura 11, se muestra la vista lateral y la densidad de estados para la superficie  $\text{TiO}_2$  (101). Los parámetros de la celda para la superficie se muestran en la Figura 11, con un vacío de 12 Å para evitar que dos superficies vecinas interactúen.



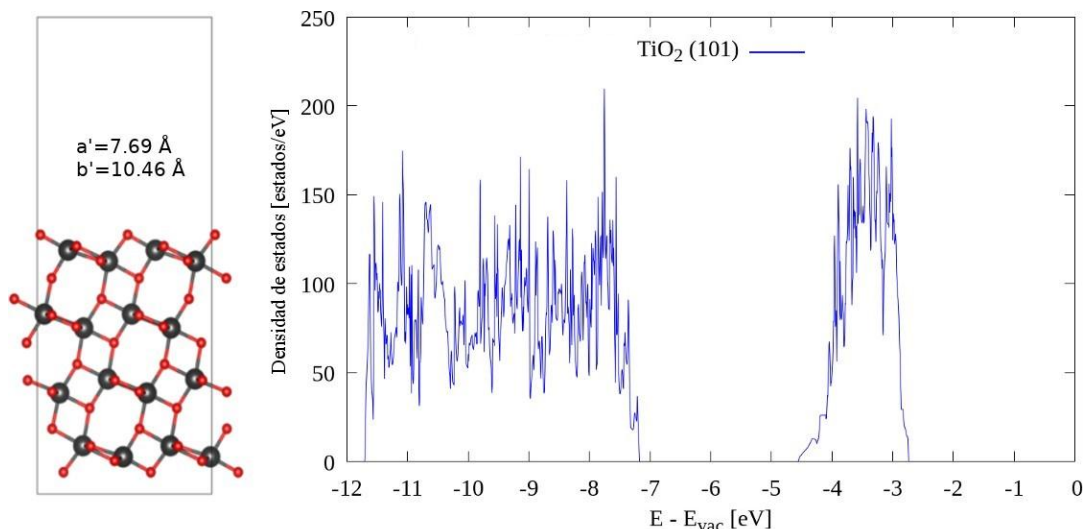


Figura 11. Vista lateral (izquierda) y densidad de estados (derecha) para la superficie  $\text{TiO}_2$  (101).

Se observó que la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  está a  $-7.3$  eV con respecto al nivel de vacío, mientras que la banda de conducción está a  $-4.5$  eV. Se sabe que el método de  $\text{PBE}+U$  presenta un error para la representación de la banda de conducción, aún así los valores son cercanos a los valores informados en un trabajo experimental,  $-7.4$  y  $-4.1$  eV para la banda de valencia y conducción, respectivamente<sup>64</sup>. La densidad de estados para la  $\text{ZrO}_2$  (101) con los parámetros de red optimizados, se aprecian en la Figura 12.

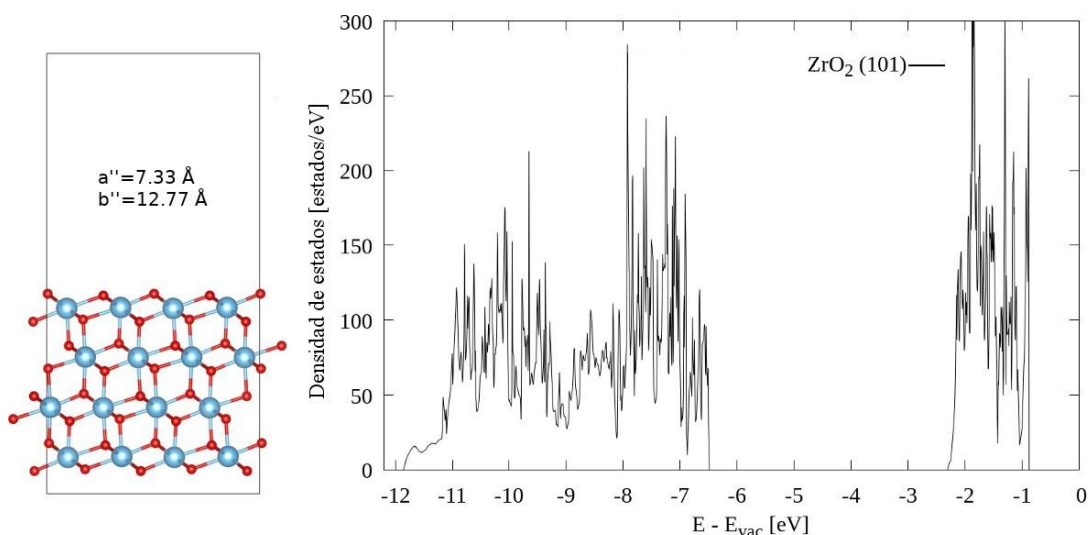


Figura 12. Vista lateral (izquierda) y densidad de estados (derecha) para la superficie  $\text{ZrO}_2$  (101).

El máximo de la banda de valencia de  $\text{ZrO}_2$  (101) está a  $-6.6$  eV y el mínimo de la banda de conducción a  $-2.3$  eV, con respecto al nivel de vacío. Estos valores no son cercanos a los informados en un trabajo experimental<sup>56</sup>. Lo cual se debe a que no se tiene una descripción adecuada de la zirconia con ondas planas.

La comparación del alineamiento de las bandas de valencia y conducción entre anatasa y zirconia, se aprecian en la Figura 13.

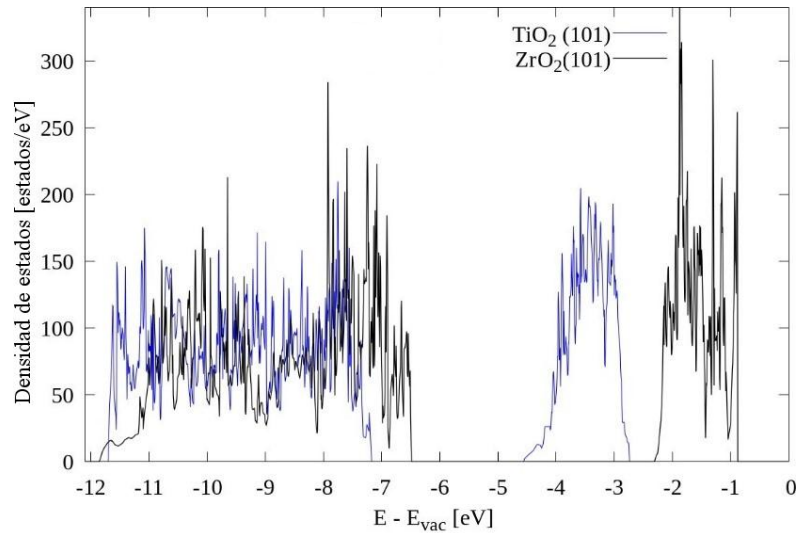


Figura 13. Comparación de la densidad de estados entre  $\text{TiO}_2(101)$  y  $\text{ZrO}_2(101)$  con parámetros de red de cada superficie.

En la literatura<sup>55</sup> se reporta que la parte superior de la banda de valencia de la zirconia está a 1.2 o 1.4 eV más abajo que la banda de la anatasa, mientras que la parte superior de la banda de conducción está a 1 eV por encima. La Figura 13 muestra que la banda de valencia de la zirconia está 0.8 eV por encima de la banda de valencia de la anatasa y que la banda de conducción también lo está por 2.2 eV. Este problema radica en la descripción de la estructura electrónica de la zirconia.

El estudio con los parámetros obtenidos al formar la heterounión (parámetros medios del enrejado), se realizó determinando la media entre los parámetros de la celda de zirconia y la de celda de la anatasa. Después de optimizar las nuevas celdas, se observó que la anatasa sufre una expansión en los parámetros de red, mientras que en la zirconia se comprimen los parámetros. En la Figura 14 se presenta la forma de la superficie  $\text{TiO}_2(101)$  después de haber sido optimizada con los parámetros de la heterounión, así como la densidad de estados total.

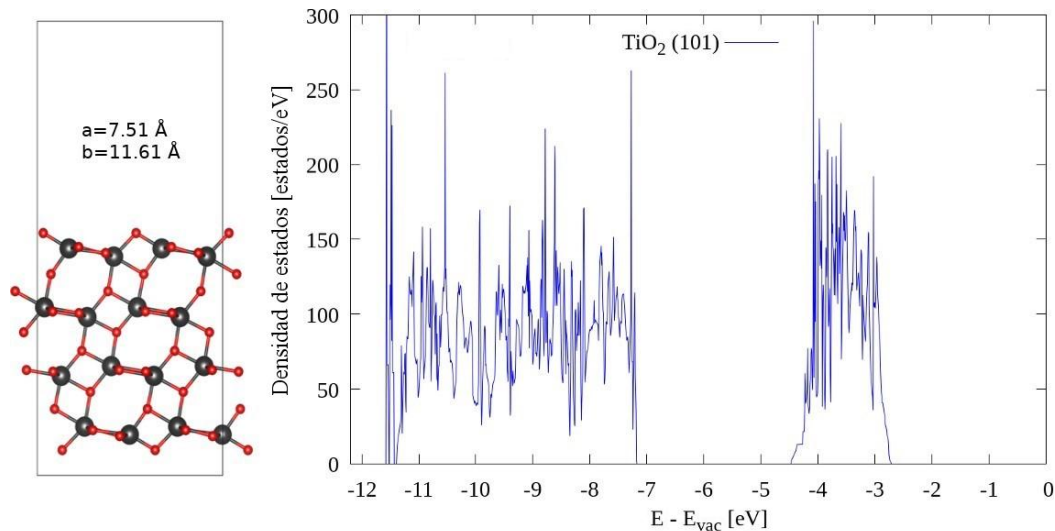


Figura 14. Vista lateral (izquierda) y densidad de estados (derecha) para la superficie  $\text{TiO}_2$  (101) con parámetros de la heterounión.

En ella se observa que la superficie de la anatasa se alarga y pierde su forma inicial. La banda de valencia se mueve 0.1 eV hacia el cero (hacia energías mayores) y hay una mayor generación de estados, tanto en la banda de valencia como en la de conducción. Para la zirconia se observa que la forma es similar a la inicial, Figura 15, aunque la superficie está más comprimida que al principio. En este caso, la banda de valencia se mueve 0.1 eV hacia energías menores; es decir, se estabiliza.

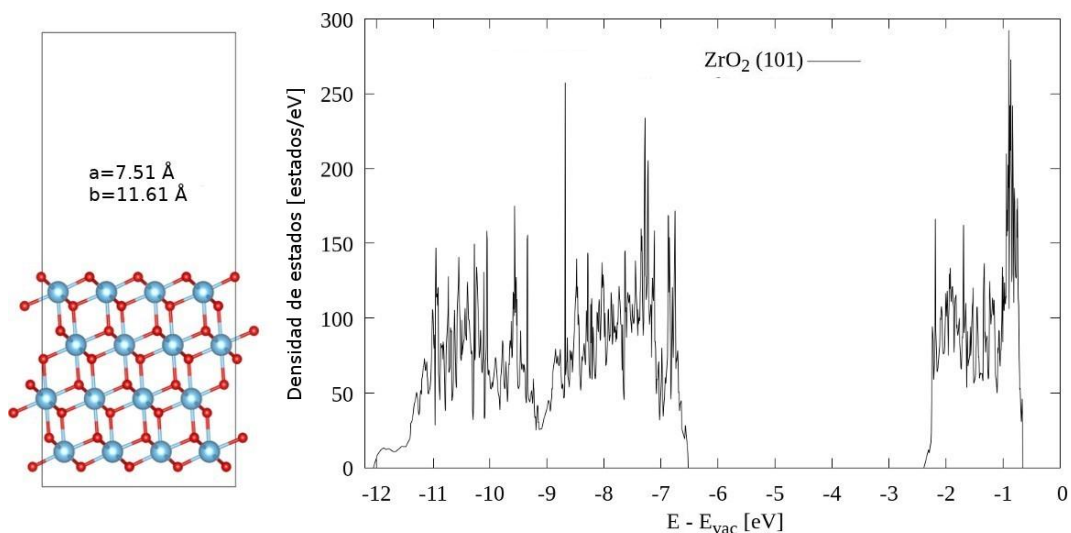


Figura 15. Vista lateral (izquierda) y densidad de estados (derecha) para la superficie (101) de la zirconia con parámetros de la heterounión.

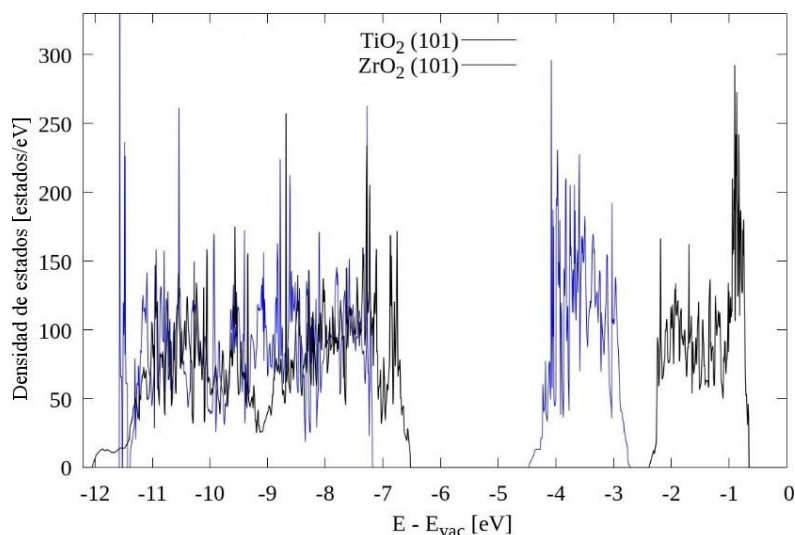


Figura 16. Comparación de la densidad de estados entre  $\text{TiO}_2$  (101) y  $\text{ZrO}_2$  (101) con parámetros de red optimizados de la heterounión.

Para las superficies con parámetros de red de la heterounión se realizó una comparación de la densidad de estados de la anatasa y la zirconia en la Figura 16. En resumen, el máximo de la banda de valencia de la anatasa se incrementa 0.1 eV cuando se expande la supercelda. Mientras que cuando se comprime a la  $\text{ZrO}_2$  (101), las bandas de valencia y conducción se estabilizan 0.1 eV. Incluso, sabiendo que la brecha de energía prohibida para la zirconia no se reproduce correctamente, se realizó el cálculo de un modelo de heterounión generado con las superficies (101), implementando la metodología de ondas planas, los resultados se discuten más adelante.

### 7.3.1 Defectos en las superficies de $\text{TiO}_2$ (101) y $\text{ZrO}_2$ (101)

El estudio de los defectos en las superficies con los planos (101) se realizó empleando la metodología de PBE+U y retomando las superceldas de  $2 \times 1 \times 1$  y  $2 \times 2 \times 1$  para  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente. La generación de defectos se desarrolló en dos secciones. En la primera se generaron vacancias de oxígeno superficiales y sub-superficiales. En el segundo apartado se generaron sustituciones de átomos de  $\text{Ti}^{4+}$  por átomos de  $\text{Zr}^{4+}$ , o bien de átomos  $\text{Zr}^{4+}$  por átomos de  $\text{Ti}^{4+}$ . Cuando se genera una vacancia de oxígeno en la superficie (101), es equivalente a tener una concentración de 1.04% de vacancias. Cuando se sustituye a un átomo de titanio o zirconio, se tiene una concentración de 1.04% de dopantes.

En la Figura 17 se muestran las geometrías de las superficies (101) de ambos óxidos. Se observa que los titanios internos se encuentran fuertemente coordinados a 6 oxígenos, mientras que los titanios superficiales solo se coordinan a 5 oxígenos. En la zirconia, los zirconios internos están coordinados con 8 oxígenos y los de superficie se coordinan a 7 oxígenos.

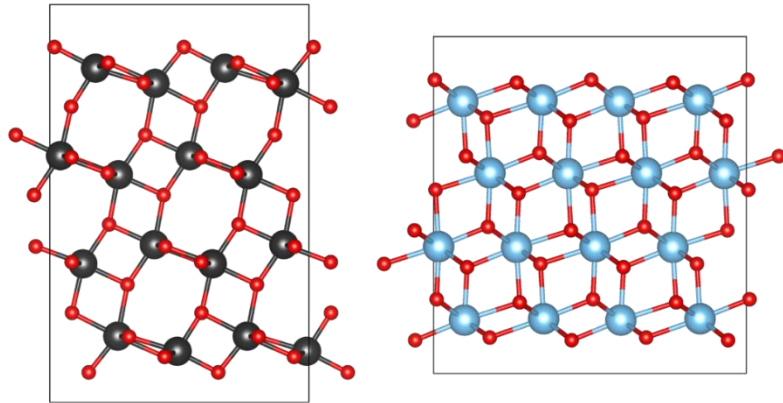


Figura 17. Superficies (101) para anatasa (izquierda) y zirconia (derecha).

La generación de vacancias se realizó en dos partes. En la primera se eliminaron oxígenos expuestos de la superficie (101). A estos sitios se les denominó  $V_0$ ,  $V_1$  y  $V_2$ . Mientras que en la segunda parte se eliminó un oxígeno de la sub-superficie ( $V_3$ ). Para la sustitución de titanio por zirconio, o en su caso de zirconio por titanio, se propusieron los sitios  $S_1$  y  $S_2$ . En la Figura 18 se presenta un esquema a grosso modo de los sitios de los defectos en ambos óxidos.

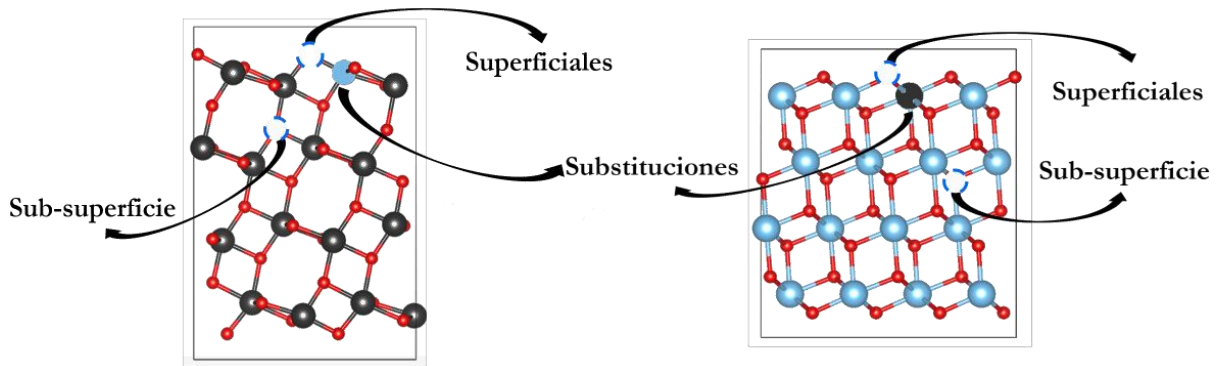


Figura 18. Sitios para el estudio de defectos en las superficies (101) de  $TiO_2$  (izquierda) y  $ZrO_2$  (derecha).

Para la anatasa, la generación de vacancias de oxígeno se realizó considerando tres oxígenos superficiales y uno sub-superficie. El primer sitio propuesto se obtuvo eliminando al oxígeno 56 ( $V_0$ ) en la superficie de  $TiO_2$  (101); el segundo sitio eliminando al oxígeno 16 ( $V_1$ ), el tercer sitio eliminando al oxígeno 18 ( $V_2$ ), y el sitio de sub-superficie se genera

eliminando al oxígeno 31 ( $V_3$ ). El estudio de los defectos sustitucionales en la superficie de la anatasa se llevó a cabo reemplazando a los titanios 12 y 14 por zirconios ( $S_1$  y  $S_2$ ), uno a la vez y de forma superficial. En ambos casos la contribución por los orbitales Ti  $3d$  es similar.

Después de generar los defectos y optimizar las estructuras se calculó la brecha de energía prohibida para cada sistema propuesto. Sin embargo, en la Figura 19 solo se presenta el caso más destacado y una comparación con la superficie pura de  $TiO_2$  (101). El inciso (a) corresponde al  $TiO_2$  puro y el (b) al caso  $V_1$ . En la Tabla 7.14 presentamos los valores de la brecha energética, así como la función trabajo para cada caso, en negritas se enmarcan los valores más destacados.

Tabla 7.14. Brecha energética y función trabajo para los defectos en la superficie  $TiO_2$  (101).

Sistema	$\phi$ (eV)	Brecha de energía (eV)
<b><math>TiO_2</math></b>	<b>6.73</b>	<b>2.60</b>
$V_0$	4.02	2.60
<b><math>V_1</math></b>	<b>4.93</b>	<b>0.40</b>
$V_2$	4.61	2.60
<b><math>V_3</math></b>	<b>4.72</b>	<b>0.55</b>
<b><math>S_1</math></b>	<b>6.88</b>	<b>2.50</b>
$S_2$	6.87	2.50

De la Tabla 7.14 se observa que la brecha energética de la supercelda de  $TiO_2$  disminuye en 0.1 eV con respecto a la celda convencional. La generación de vacancias  $V_1$  y  $V_3$  permite formar estados interbanda, cercanos a la banda de conducción. La brecha energética con el sitio  $V_1$  se reduce en 2.20 eV aproximadamente (ver Figura 19b), mientras que con el sitio  $V_3$  solo se reduce en 2.05 eV. Considerando los valores de la función trabajo para cada sitio de defectos, es más favorable extraer un electrón del sitio  $V_0$ . La sustitución de  $Ti^{3+}$  por  $Zr^{3+}$  no permite generar estados interbanda, pero si una reducción de la brecha de energía de 2.60 a 2.50 eV.

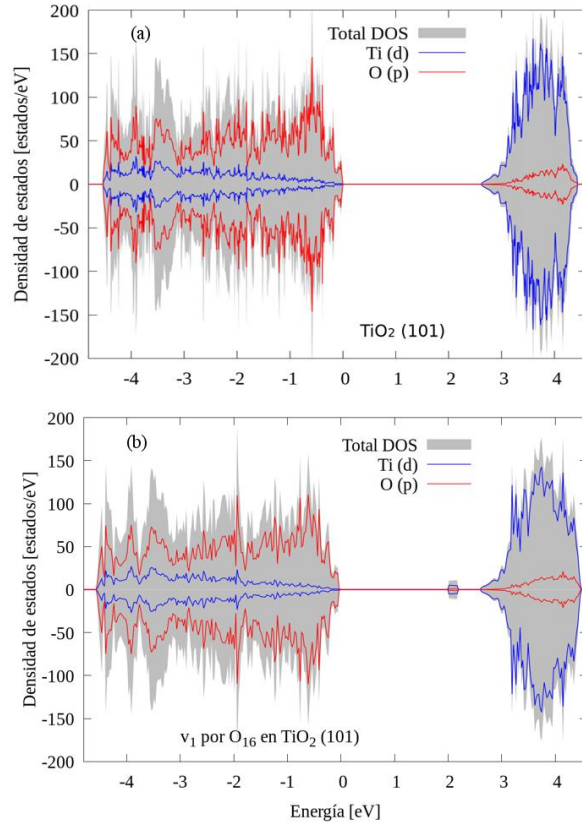


Figura 19. Densidad de estados para la anatasa  $\text{TiO}_2$  (101). a) Superficie sin defectos, b) Vacancia de oxígeno  $V_1$ .

Para la zirconia, la generación de vacancias de oxígeno se realizó considerando dos oxígenos superficiales y dos sub-superficie. El primer sitio propuesto se obtuvo eliminando al oxígeno 56 ( $V_O$ ) en la superficie  $\text{ZrO}_2$  (101); el segundo sitio eliminando al oxígeno 20 ( $V_1$ ); el tercer sitio eliminando al oxígeno 61 ( $V_2$ ) de la sub-superficie, y el cuarto sitio se genera eliminando al oxígeno 43 ( $V_3$ ). El estudio de defectos sustitucionales en la superficie de zirconia se realizó reemplazando a los zirconios superficiales por titanios ( $S_1$  y  $S_2$ ). En ambos casos la contribución de los orbitales Ti  $3d$  permite generar estados interbanda a 1.2 y 0.70 eV de la banda de conducción.

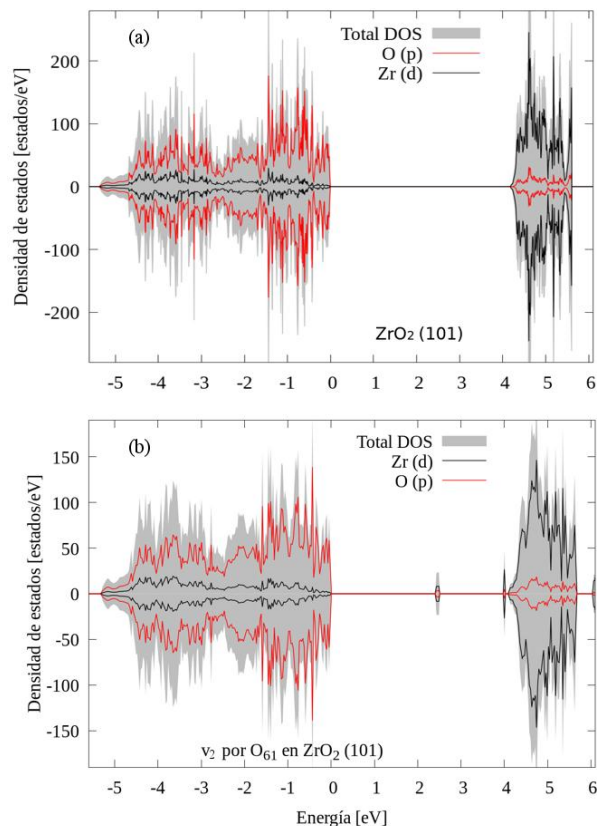


Figura 20. Densidad de estados para la anatasa  $ZrO_2$  (101). a) Superficie sin defectos, b) Vacancia de oxígeno  $V_2$ .

Después de generar los defectos y optimizar las estructuras se calculó la brecha de energía prohibida para cada sistema propuesto. La Figura 20 solo muestra el caso más destacado para la vacancia de oxígeno y una comparación con la superficie  $ZrO_2$  (101) pura. En la Tabla 7.15 se muestran los valores de brecha energética, así como la función trabajo para cada caso, en negritas se resaltan los valores más destacados.

Tabla 7.15. Brecha energética y función trabajo para los defectos en la superficie  $ZrO_2$  (101) obtenidos con el método PBE+U.

Sistema	$\phi$ (eV)	Brecha de energía (eV)
<b><math>ZrO_2</math></b>	<b>6.48</b>	<b>4.30</b>
$V_0$	3.35	0.80
<b><math>V_1</math></b>	<b>3.35</b>	<b>0.80</b>
<b><math>V_2</math></b>	<b>4.00</b>	<b>1.20 y 0.10</b>
$V_3$	4.08	1.20
<b><math>S_1</math></b>	<b>6.55</b>	<b>0.90</b>
$S_2$	6.57	0.90



La Tabla 7.15 muestra que la brecha energética de la supercelda de  $ZrO_2$  disminuye en 0.2 eV con respecto a la celda convencional. A diferencia de la anatasa, con la generación de vacancias de oxígeno tanto superficiales como sub-superficie y la sustitución de  $Zr^{4+}$  por  $Ti^{4+}$ , se generan estados interbanda cercanos a la banda de conducción. Siendo los sitios sub-superficie los mejores sitios ( $V_1$  y  $V_2$ ). Desde un punto de vista fotocatalítico el sitio más favorable es el  $V_1$ , pues se reduce la brecha de energía de 4.30 a 0.8 eV, permitiendo obtener una brecha de energía limpia. Sin embargo, desde un punto de vista energético, el más favorable es el  $V_2$ , ya que este sitio permite generar dos estados interbanda, uno muy cerca de la banda de conducción y otro casi a la mitad entre la banda de valencia y conducción, Figura 20b. Considerando los valores de la función trabajo para cada sitio de los defectos, es más favorable extraer un electrón del sitio  $V_0$ . Las sustituciones de  $Zr^{4+}$  por  $Ti^{4+}$  permiten generar estados interbanda, reduciendo la brecha de energía de 4.30 a 0.90 eV, este comportamiento es similar al que se presenta al estudiar la zirconia en volumen con defectos sustitucionales.

El estudio de los defectos en las superficies (101) permitió caracterizar las propiedades electrónicas de la anatasa y la zirconia. En el área de fotocatalisis es benéfico obtener brechas de energía pequeñas, pues esto implicaría usar fotocatalizadores que sean activos en la región visible, como se observa cuando se generan vacancias de oxígeno. Los defectos se generan durante el proceso de síntesis del material y permiten generar estados interbanda que actúan como trampas de electrones, el problema es que se generan pocos estados interbanda que en principio funcionan, pero después de cierto instante ya no contribuyen en el proceso fotocatalítico.

Sabiendo que no se tiene una descripción adecuada de la zirconia con la metodología de PBE+ $U$  se continuó el estudio de las superficies empleando orbitales atómicos y haciendo uso de los funcionales híbridos HSE06 y B3LYP.

#### **7.4 Superficies (101) y (001) para $TiO_2$ y $ZrO_2$ empleando orbitales atómicos**

Teniendo en cuenta el enfoque del modelo de slab y el nivel de vacío como referencia, se determinó la alineación de la banda de valencia (BV) y conducción (BC) para las superficies (101) de cada óxido. Para la anatasa se empleó un modelo de superficie con seis capas (72 átomos) y para la zirconia se usó un modelo con seis capas, aunque con menos átomos (36 átomos).

Como primera aproximación se emplearon funciones de base relativistas para la anatasa y una base con todos los electrones para la zirconia. Después de optimizar las superficies (101) con los funcionales B3LYP y HSE06, se determinó la posición de la BV y BC, así como la brecha de energía prohibida, ver Tabla 7.16.

De la Tabla 7.16 para la anatasa, se observó que la alineación de la parte superior de la banda de conducción es similar a la reportada en trabajos experimentales<sup>55,64</sup>, pero debido a que no se describe adecuadamente la brecha energética, la parte superior de la banda de valencia está 0.6 eV por debajo de la informada en trabajos experimentales. Sin embargo, la parte superior de la banda de valencia está cerca del valor reportado en un trabajo teórico<sup>65</sup>.

Para la zirconia se observó que la parte superior de la banda de conducción está 1.0 eV por encima del valor reportado en trabajos experimentales<sup>55,56</sup> y que la parte superior de la banda de valencia también está 0.8 eV por encima del valor reportado en los mismos trabajos experimentales.

Tabla 7.16. Alineamiento de la BV y BC para las superficies (101) de anatasa y zirconia.

Slab	BV (eV)		BC (eV)		Brecha de energía (eV)		Referencia	
TiO <sub>2</sub> (101)		-7.50		-4.30	3.20		Experimental <sup>55</sup>	
		-7.40		-4.10	3.30		Experimental <sup>64</sup>	
		-8.30		-5.10	3.20		Teórico <sup>65</sup>	
		Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	
		-8.16	-8.43	-4.30	-4.57	3.86	3.86	B3LYP
		-8.17	-8.43	-4.46	-4.72	3.71	3.71	HSE06
ZrO <sub>2</sub> (101)		-8.40		-3.40	5.00		Experimental <sup>55</sup>	
		-8.79		-2.99	5.80		Experimental <sup>56</sup>	
		Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	
		-7.657	-8.06	-2.049	-2.47	5.608	5.59	B3LYP
		-7.736	-8.07	-2.344	-2.69	5.392	5.38	HSE06

Con la intención de tener un mejor alineamiento de las bandas, se utilizó la función GHOSTS implementada en Crystal14. Al usar la función GHOSTS se elimina de forma parcial la carga nuclear y la carga de los electrones de la carcasa, pero se dejan las funciones

de base establecidas en las posiciones atómicas. Esto permite una mejor convergencia de la celda y un auto-modelado de las funciones gaussianas que describen al sistema. Después de usar la función GHOSTS, se concluyó que la función solo ayuda al alineamiento de las bandas de la zirconia, pero no a las de la anatasa.

Observamos que la alineación de las bandas no es buena para ambos óxidos cuando se utilizan los funcionales híbridos normales, por lo que se decidió estudiar la variación del alineamiento de las bandas modificando el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock en el funcional híbrido. Se retoma la constante dieléctrica de cada semiconductor. Los porcentajes utilizados con el funcional B3LYP, fueron 18.4 y 21.1 para anatasa y zirconia, respectivamente (Tabla 7.6 de la sección 7.1.2). Los resultados del alineamiento y una comparación con trabajos experimentales se presentan en la Tabla 7.17.

*Tabla 7.17. Alineamiento de la BV y BC para las superficies (101) de anatasa y zirconia modificando el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock en el funcional B3LYP.*

Slab	BV (eV)		BC (eV)		Brecha de energía (eV)		Referencias
TiO <sub>2</sub> (101)	-7.50		-4.30		3.20		Experimental <sup>55</sup>
	-7.40		-4.10		3.30		Experimental <sup>64</sup>
	-8.06		-4.34		3.72		B3LYP <sub>18.4%HF</sub>
ZrO <sub>2</sub> (101)	-8.40		-3.40		5.00		Experimental <sup>55</sup>
	-8.79		-2.99		5.80		Experimental <sup>56</sup>
	Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	Normal	GHOSTS	B3LYP <sub>21.1%HF</sub>
	-7.73	-8.13	-2.00	-2.42	5.73	5.71	

Al variar el porcentaje de Hartree-Fock en el funcional B3LYP se observó que la parte superior de la banda de conducción para la anatasa se mantiene constante, solo está 0.04 eV por debajo del valor experimental. Mientras que la parte superior de la banda de valencia está a 0.10 eV por encima de la calculada sin variar el porcentaje, ver Tablas 7.16 y 7.17 con el funcional B3LYP.

Para la zirconia se percibe una mejora de 0.12 eV en la parte superior de la banda de valencia. De nuevo se utilizó la función GHOSTS para determinar la variación del alineamiento de las bandas y el cambio de la brecha prohibida, pero solo con el óxido de zirconia, ya que con la anatasa no se observa mejoría. Cuando se usa la función GHOSTS se observó un desplazamiento relativo de las bandas del Zr de 0.383 eV.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 7.17 se decidió cambiar de base para el Zr y estudiar los cambios en las propiedades electrónicas. Esto debido a que en ocasiones una base atómica no describe de forma adecuada las propiedades de un sistema. Los resultados obtenidos con una base relativista y usando los funcionales híbridos B3LYP y HSE06, se presentan en la Tabla 7.18.

Tabla 7.18. Banda energética y alineamiento de la BV y BC con una base relativista para Zr.

Slab	Parámetro de red		BV (eV)	BC (eV)	Brecha de energía (eV)	Funcional
	a (Å)	b (Å)				
ZrO <sub>2</sub>	3.57	6.21	-7.77	-2.51	5.27	B3LYP
(101)	3.55	6.16	-7.85	-2.81	5.04	HSE06

El cambio de la base no mejora significativamente el alineamiento, pero sí da una mejor descripción de la posición de las bandas con respecto a los valores experimentales. Después de estudiar a las superficies (101) por diferentes métodos y comprar los resultados con que se reporta de forma experimental, se concluye que la alineación de las bandas no se describe correctamente con estos planos. Por lo que fue necesario estudiar las superficies (001) de ambos óxidos, las cuales presentan un porcentaje de deformación del 2% con respecto a los parámetros de red.

Para las superficies (001) de anatasa y zirconia se utilizó un modelo de ocho capas (24 átomos). Los modelos generados con las superficies (001) de ambos semiconductores se presentan en la Figura 21.

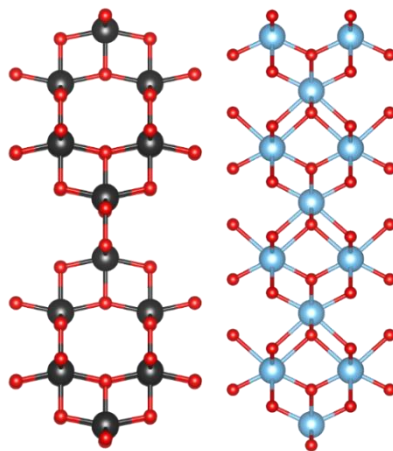


Figura 21. Superficies (001) para anatasa (izquierda) y zirconia (derecha).

En la Figura 21 se observa que las terminaciones de las superficies (001) son no polares y adecuadas para la formación de la heterounión. La optimización se realizó considerando el enfoque del modelo de slab, el nivel de vacío como referencia, la base all-electron para el Zr y los funcionales HSE06 y B3LYP sin modificar el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock. El alineamiento de la banda de valencia y conducción, los parámetros de red y la brecha de energía, se presentan en la Tabla 7.19.

Tabla 7.19. Parámetros de red optimizados, ancho de banda y alineamiento de las bandas para las superficies (001).

Slab	Parámetro de red		BV (eV)	BC (eV)	Brecha de energía (eV)	Funcional
	$a$ (Å)	$b$ (Å)				
TiO <sub>2</sub> (001)	3.86	3.64	-7.27	-3.84	3.44	B3LYP
	3.83	3.62	-7.22	-3.98	3.24	HSE06
ZrO <sub>2</sub> (001)	3.51	3.77	-8.39	-2.61	5.78	B3LYP
	3.48	3.73	-8.44	-2.90	5.53	HSE06

De la Tabla 7.19 se observa que el alineamiento de las bandas con respecto al nivel de vacío, así como la descripción de la energía de banda prohibida para ambos semiconductores con estas superficies es similar a la informada en trabajos experimentales<sup>55,56,64</sup>.

Con la intención de determinar qué base atómica es mejor para describir las propiedades electrónicas y geométricas de la zirconia, y con ello estudiar la formación de la heterounión, se optimizó a la superficie (001) de zirconia con una base relativista. Los resultados se presentan en la Tabla 7.20. Se aprecia que los parámetros de red se mantienen casi igual a cuando se tiene una función de base con todos los electrones. La energía de banda prohibida se reduce en aproximadamente 0.35 eV utilizando los dos funcionales híbridos y la base relativista, aunque el alineamiento de las bandas es más parecido a lo reportado experimentalmente.

Tabla 7.20. Parámetros de red optimizados, ancho de banda y alineamiento de las bandas con una base relativista.

Slab	Parámetro de red		BV (eV)	BC (eV)	Brecha de energía (eV)	Método
	$a$ (Å)	$b$ (Å)				
ZrO <sub>2</sub> (001)	3.51	3.76	-8.47	-3.02	5.45	B3LYP
	3.48	3.73	-8.50	-3.31	5.19	HSE06
	---	---	-8.79	-3.00	5.80	Experimental <sup>56</sup>

Conociendo la influencia del conjunto de base, el funcional y la superficie, se decidió trabajar con la base relativista, con el funcional B3LYP y las superficies (001) para ambos óxidos, ya que con esto se da una mejor descripción de las propiedades electrónicas.

Por lo que el siguiente paso fue realizar un esquema del alineamiento con respecto al nivel de vacío para ambos semiconductores, pero de forma separada, es decir, se realiza el alineamiento sin que los semiconductores estén en contacto.

#### 7.4.1 Alineamiento de las bandas con respecto al nivel de vacío

A manera de resumen, en la Tabla 7.21 se presentan los parámetros de red, la brecha de energía prohibida y el alineamiento de las bandas con las superficies (001) utilizando el funcional híbrido B3LYP sin cambiar el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock y bases relativistas para ambos semiconductores. En la Tabla 7.21 también se presentan los parámetros de red para la formación de la heterounión, los cuales se obtienen del promedio entre el parámetro de red  $a$  de la anatasa y el  $b$  de la zirconia, y entre el parámetro de red  $b$  de la anatasa y el  $a$  de la zirconia.

Tabla 7.21. Parámetros de red optimizados, ancho de banda y alineamiento de las bandas para las superficies (001).

Slab	Parámetro de red		$\gamma$ (°)	BV (eV)	BC (eV)	Brecha de energía (eV)
	$a$ (Å)	$b$ (Å)				
TiO <sub>2</sub> (001)	3.86	3.64	90	-7.27	-3.84	3.44
ZrO <sub>2</sub> (001)	3.51	3.76	90	-8.47	-3.02	5.45
Heterounión						
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	3.81	3.57	90			

El esquema de alineamiento con respecto al nivel de vacío para las superficies (001) de anatasa y zirconia se presenta en la Figura 22. Los valores muestran que el nivel de los Zr  $4d$  está a 0.82 eV por encima de la banda de conducción de TiO<sub>2</sub>. La brecha de energía prohibida entre los óxidos es el ancho de banda de la anatasa, lo cual corresponde a tener una heterounión tipo I. La heterounión tipo I se caracteriza porque los huecos y los electrones se transfieren y se acumulan en el componente con el espacio de banda más pequeño, en este caso en la sección de la anatasa.

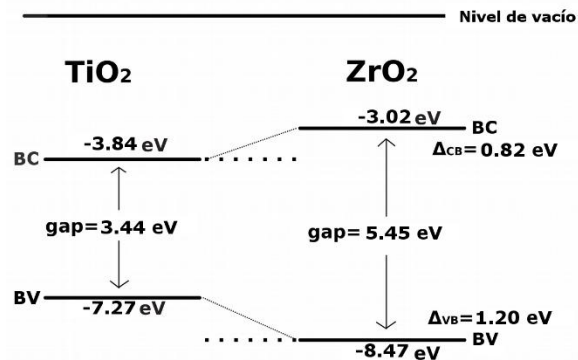


Figura 22. Alineamiento de las bandas con las superficies (001) de anatasa y zirconia con respecto al nivel de vacío obtenido con el funcional B3LYP y funciones de base relativistas.

Sabiendo cuales son los planos con menor tensión superficial y de trabajos experimentales que las heterouniones se dan cuando se tienen cantidades estequiométricas, se estudió la formación de la heterounión.

## 7.5 Formación de la heterounión

El punto fundamental para la formación de la heterounión es la alineación de las bandas con respecto al nivel de vacío, la tensión mínima entre las superficies, la composición de cada óxido y las terminaciones de los materiales que se desean unir. La heterounión entre anatasa y zirconia se realizó como primera aproximación utilizando ondas planas con las superficies (101) para ambos óxidos. Y como segunda opción, utilizamos el modelo de slab con orbitales atómicos para las superficies (001). Con ambos métodos, la alineación de las bandas siempre se realizó considerando el nivel de vacío como referencia.

### 7.5.1 Heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001) con ondas planas (VASP)

Para este modelo se utilizaron las superficies más estables de ambos sistemas y el valor medio entre los parámetros de red de cada óxido. En la Figura 23, se muestra el modelo de heterounión con las superficies (101). Los parámetros de celda para este modelo fueron  $a = 7.51 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.61 \text{ \AA}$  y  $c = 26.30 \text{ \AA}$ .

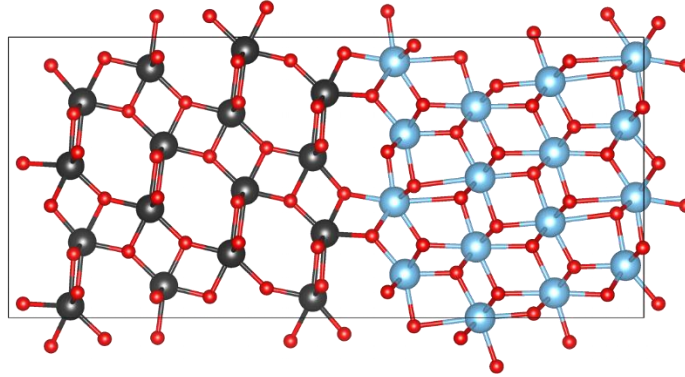


Figura 23. Modelo de heterounión para las superficies  $\text{TiO}_2(101)$  y  $\text{ZrO}_2(101)$  con ondas planas.

Este sistema no pudo ser optimizado, ya que cuando se estudiaron las superficies por separado se determinó que la alineación de las bandas con el funcional PBE, no es adecuada. Es posible hacer una buena alineación de las bandas con VASP siempre y cuando se empleen funcionales híbridos para describir la estructura electrónica de anatasa y zirconia (HSE06, por ejemplo).

El problema es que las funcionales híbridas implementadas en VASP implican un costo computacional mayor debido a la expansión de las ondas planas. Es por eso que se utilizó el código CRYSTAL14.

### 7.5.2 Heterounión $\text{TiO}_2(001)$ - $\text{ZrO}_2(001)$ utilizando orbitales atómicos

Los parámetros de red optimizados de estas dos superficies se informan en la Tabla 7.21. Se observa que la tensión entre las superficies (001) de los dos sistemas si se considera unir las superficies tomando los parámetros  $a$  con  $a$  es de 5%, pero si se considera la unión entre  $a$  con  $b$  es 2.6%. Los ángulos formados en la celda de la heterounión son los mismos que con cada óxido ( $90^\circ$ ). El modelo de heterounión con las superficies (001) para anatasa y zirconia se muestra en la Figura 24. La celda unitaria resultante tiene una simetría tetragonal, con parámetros de red de  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.57 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 90^\circ$ .



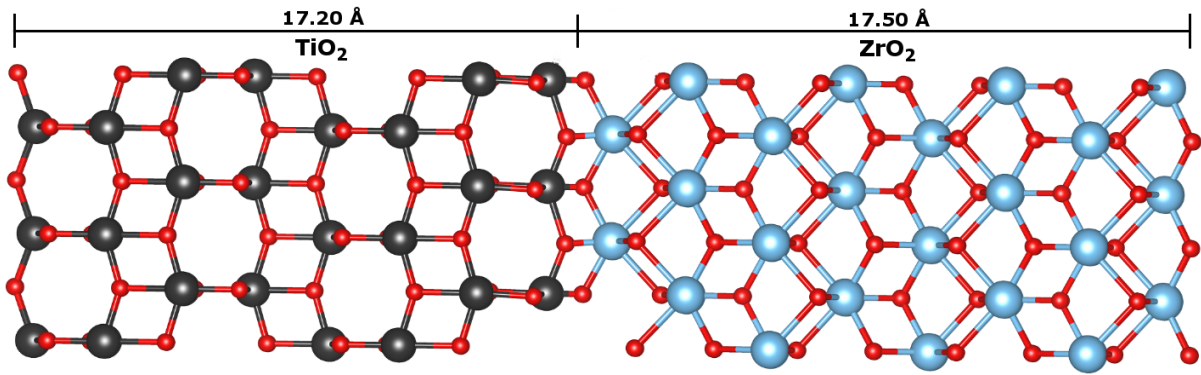


Figura 24. Vista lateral de una supercelda de la heterounión de  $\text{TiO}_2$  (001)- $\text{ZrO}_2$  (001).

El modelo consta de ocho capas de  $\text{TiO}_2$ , que corresponden aproximadamente a un espesor de 17.20 Å. Ocho capas de  $\text{ZrO}_2$ , las cuales corresponden a un espesor de 17.50 Å. Con este modelo es posible observar la formación de nuevos enlaces entre Zr-O y Ti-O en la interfaz.

En base a los resultados obtenidos en las secciones previas, el funcional B3LYP fue elegido para realizar la optimización de la geometría de la heterounión, obtener la estructura de bandas y la distribución del potencial electrostático. Al igual que para calcular la parte superior de la banda de valencia y conducción de la interfaz. Los parámetros de celda, alineación de las bandas y la brecha de energía prohibida para la heterounión después de optimizar la geometría se muestran en la Tabla 7.22.

Tabla 7.22. Parámetros de red optimizados, alineamiento de las bandas y ancho de banda de la heterounión obtenidos con el método B3LYP y bases relativistas.

Modelo	Parámetro de red		$\gamma$ (°)	BV (eV)	BC (eV)	Brecha de energía (eV)
	a (Å)	b (Å)				
$\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001)	3.84	3.61	90	-7.53	-3.84	3.69

Los parámetros de red se modificaron en 0.9% con respecto a las coordenadas de inicio, lo cual implica una expansión de la celda de la heterounión.

Para saber exactamente en qué sección de la heterounión se localiza la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), se calculó la densidad de carga. La BC está ubicado en el Ti de la interfaz, ver Figura 25a. Mientras que la BV se encuentra en los estados O  $2p$ , en la parte inferior de la sección de la anatasa, Figura 25. La heterounión tiene un comportamiento similar a la heterounión tipo I.

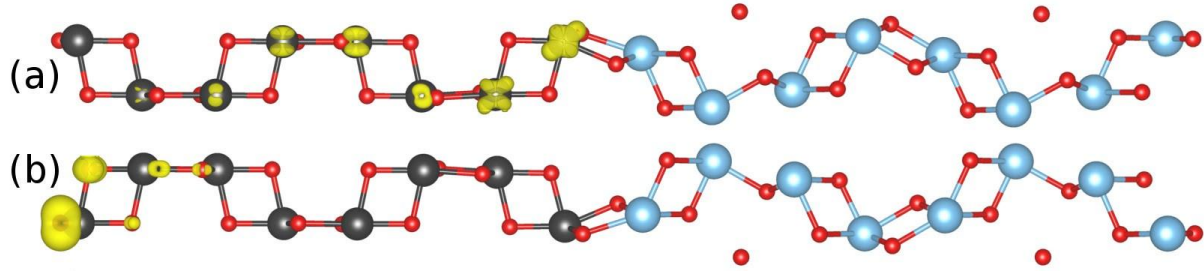


Figura 25. Gráfica de la densidad de carga para la banda de conducción (a) y banda de valencia (b) de la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Se implementó el alineamiento con la de densidad de carga, pero fue imposible lograrlo debido a la mezcla entre estados y debido a que la diferencia de energía entre uno y otro estado es muy pequeña.

#### 7.5.2.1 Alineamiento de las bandas con el potencial electrostático para la heterounión $\text{TiO}_2(001)\text{-ZrO}_2(001)$

Para estimar las posiciones de los niveles electrónicos en el potencial electrostático del modelo de heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se empleó la metodología implementada por C. G. Van De Walle y R. M. Martin<sup>48</sup> que recientemente fue aplicada por Conesa<sup>25</sup>. El valor del potencial se multiplicó por la carga del electrón, y se traza en la Figura 26 como una función de las coordenadas de red de la heterounión. Los mínimos agudos corresponden a los planos que contienen átomos.

En la heterounión, la interacción de los átomos de O con Ti o Zr, se reflejan como un hombro en el perfil del potencial para cada capa de anatasa o de zirconia.

Por esta razón, en este trabajo el valor promedio de energía  $2D$  ( $E_{\text{top}}$ ) es el punto con valores de pendiente cero que oscila dentro del centro de cada losa y cerca de la interfaz. El máximo de energía para las secciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  es  $E_{\text{top}} = -2.77$  y  $-5.99$  eV, respectivamente. El valor promedio entre estos dos valores, equivale a  $\Delta E_{\text{top}} = 2.23$  eV.

Para alinear ambos óxidos con respecto al potencial electrostático fue necesario realizar un cálculo de la estructura electrónica con las estructuras distorsionadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  obtenidas de la heterounión. La distorsión en cada óxido se debe a la deformación epitaxial, por lo que para obtener un cálculo correcto de la estructura electrónica fue necesario obtener el potencial correspondiente, así como los valores de banda prohibida con las estructuras distorsionadas. Para este cálculo, las constantes reticulares y las coordenadas atómicas se tomaron de la región central de cada superficie (interfaz), tomando la celda

unitaria definida por los dos planos atómicos más cercanos al plano central de cada superficie. En cada plano se calculó el potencial electrostático promediado y los bordes de la banda se alinearon con respecto al máximo del potencial electrostático promediado.

El perfil de potencial electrostático obtenido con las dos redes ligeramente distorsionadas se representa en la Figura 26b y 26c, cada una incluye el  $E_{top}$ , la posición de los bordes de la banda de conducción y de valencia.

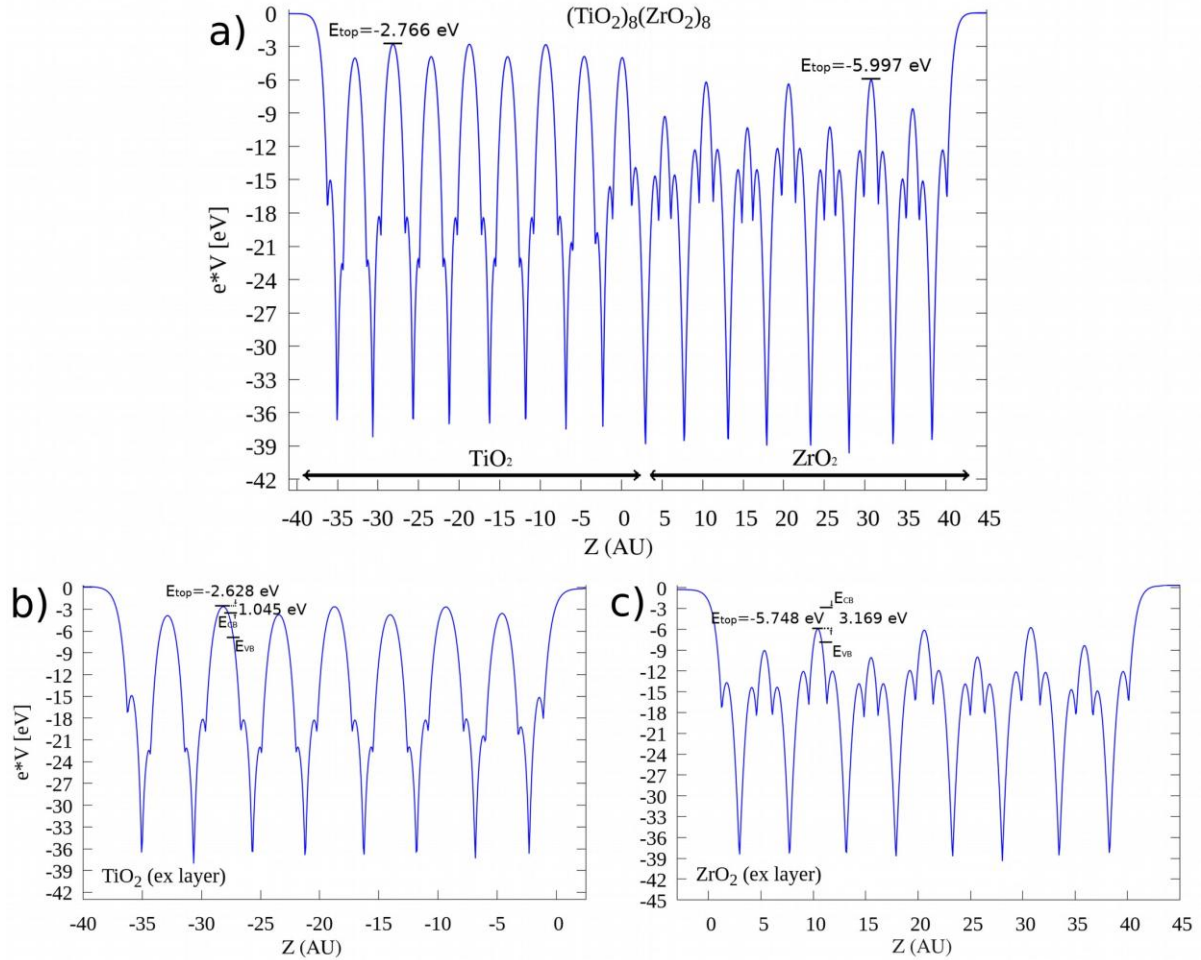


Figura 26. Potencial electrostático calculado con el funcional B3LYP sin modificar el porcentaje de Hartree-Fock (multiplicado por la carga del electrón). b) y c) mismas gráficas para  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  con parámetros tomados de la heterounión.

Un esquema del alineamiento con respecto al potencial electrostático se muestra en la Figura 27. El ancho de banda de anatasa es 0.24 eV más grande que cuando se tiene la alineación con las superficies por separado. Mientras que la energía de banda prohibida para zirconia se reduce en 0.23 eV. Ahora el intervalo de la brecha de energía en la heterounión es 3.69 eV, el  $\Delta_{CB}=1.09$  eV y el  $\Delta_{VB}=0.44$  eV. La heterounión se clasifica como tipo I.

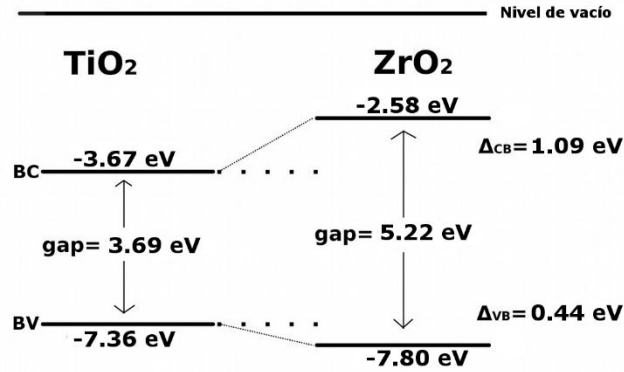


Figura 27. Alineamiento de las bandas de la heterounión  $\text{TiO}_2$  (001)- $\text{ZrO}_2$  (001) obtenido con el método B3LYP.

### 7.6 Vacancias de oxígeno en la heterounión $\text{TiO}_2$ (001)- $\text{ZrO}_2$ (001)

Es importante conocer el cambio en las propiedades electrónicas cuando se generan vacancias, esto debido a que durante el proceso de síntesis de materiales mixtos se generan de forma inevitable defectos. Es por ello que se realizó un estudio de vacancias de oxígeno en el modelo de heterounión.

El estudio de las vacancias de oxígeno en la heterounión  $\text{TiO}_2$  (001)- $\text{ZrO}_2$  (001) se realizó creando una supercelda de 96 átomos (64 oxígenos, 16 titanios y 16 zirconios), Figura 28. Los parámetros de red para la supercelda son  $a = 7.688 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.605 \text{ \AA}$ , y  $c = 41 \text{ \AA}$ . Con la geométrica optimizada se calculó la estructura de bandas y con ello la brecha de energía prohibida para la supercelda, dicho valor es muy cercano al obtenido con la celda primitiva de la heterounión (3.68 eV), Figura 29. De nuevo, la banda de valencia está regida por los orbitales O  $2p$  y la banda de conducción por los orbitales Ti  $3d$ . En la Figura 29 puede apreciarse que se tiene una heterounión con gap indirecto.

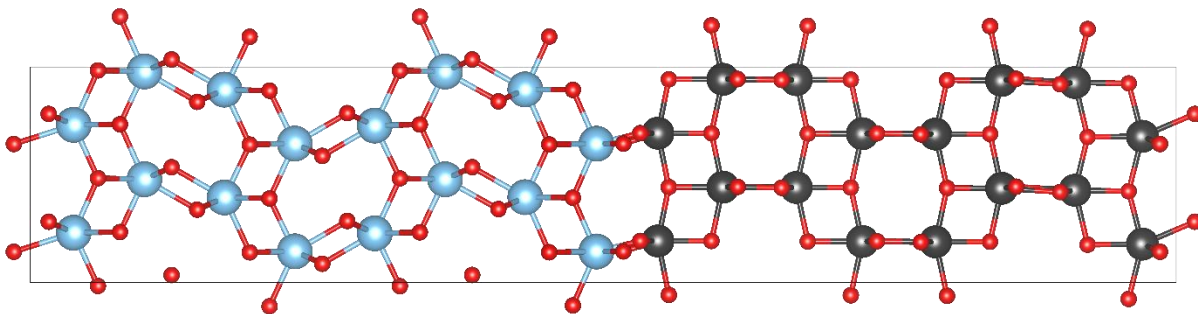


Figura 28. Supercelda para el estudio de las vacancias de oxígeno en la heterounión  $\text{TiO}_2$  (001)- $\text{ZrO}_2$  (001).

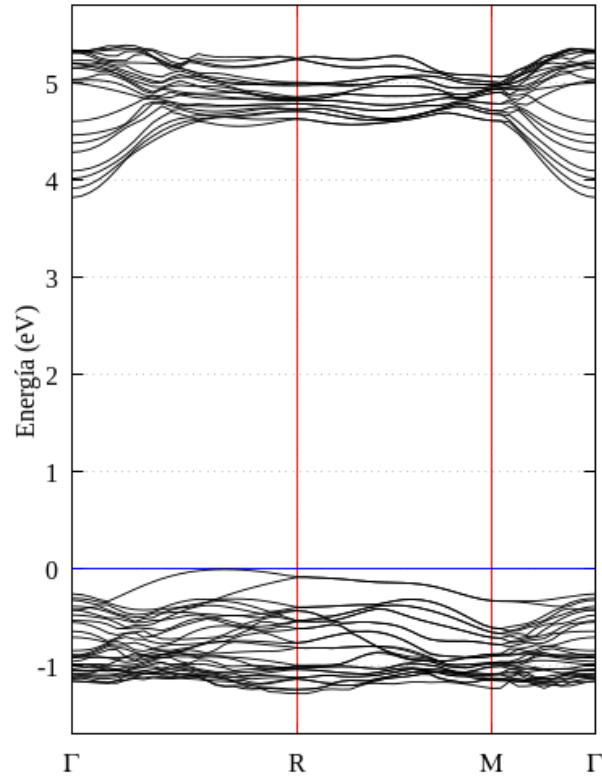


Figura 29. Estructura de bandas para la supercelda de la heterounión.

La generación de vacancias de oxígeno se realizó eliminando la carga nuclear y la carga de los electrones de un oxígeno en tres secciones del modelo de la supercelda. Así que, al desplazar un oxígeno de la supercelda, se tiene una concentración de vacancias de oxígeno equivalente al 1.04 % por cada átomo, ecuación 8.

$$\% \text{ vacancias} = \frac{1}{96} * 100 \quad (8)$$

Las secciones con vacantes de oxígeno corresponden a defectos en la superficie (VS), defectos en la interface (VI) y defectos generados a la mitad de ambos óxidos en la heterounión (VM). Se optimizó la geometría con cada uno de los sitios propuestos con la intención de determinar la energía requerida para la formación de cada uno de los sitios de vacancias, así como la modificación de la brecha de energía. Dichas energías fueron calculadas utilizando la siguiente ecuación, los resultados se presentan en la Tabla 7.23.

$$E_{\text{formación}} = (E_{\text{sistema}} + E_{\text{oxígeno}}) - (E_{\text{supercelda}}) \quad (9)$$

Tabla 7.23. Energías para la formación de vacancias de oxígeno obtenidas para  $TiO_2$  (001)- $ZrO_2$  (001) usando B3LYP.

Sitios	Energía de formación (eV)	Brecha de energía (eV)
Supercelda	---	3.68
Oxígeno	---	--
VS <sub>1</sub>	8.33	0.06
VS <sub>2</sub>	7.28	0.12
VM <sub>1</sub>	6.58	1.12
VM <sub>2</sub>	6.96	1.15
VI <sub>1</sub>	6.30	1.31
VI <sub>2</sub>	6.50	0.95
VI <sub>3</sub>	7.22	1.35

De la Tabla 7.23, la vacancia que menor gasto energético implica, es aquella que se genera cuando se desplaza uno de los oxígenos cercanos a la interfaz (VI<sub>1</sub>, en la sección de anatasa), lo cual permite reducir la brecha de energía a 1.31 eV. El sitio que le sigue, es aquel que se genera cuando se desplaza a un oxígeno de la interfaz (VI<sub>2</sub>), dicho sitio permite reducir la brecha de energía a 0.95 eV.

El sitio cercano a la interfaz, pero en la sección de la zirconia (VI<sub>3</sub>), permite reducir la brecha de energía a 1.35 eV. Pero la generación de esta vacancia implica un gasto energético de 0.9 eV mayor que cuando el defecto se genera en la sección de la anatasa.

Los tres sitios de interfaz permiten reducir la brecha de energía a aproximadamente 1.3, pero el que más reduce la brecha de energía de la heterounión es el sitio VI<sub>2</sub> (0.95 eV). En este último sitio, el electrón tiene mayor movilidad que en los otros casos. En la Figura 30 se muestra la estructura de bandas para las vacantes de la interfaz, en las cuales se aprecia lo descrito en párrafos anteriores.

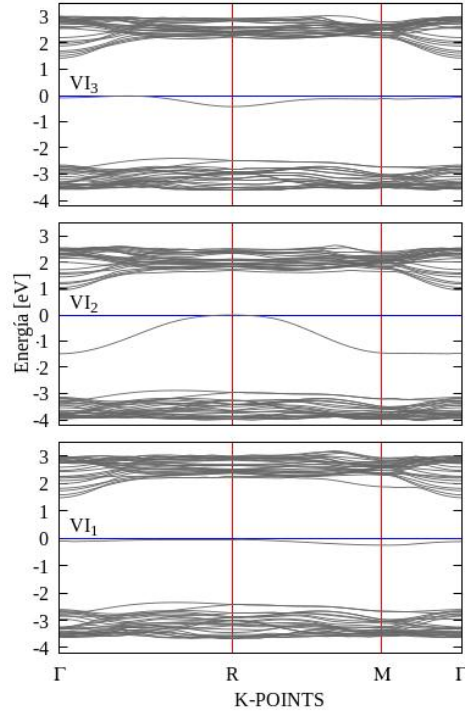


Figura 30. Estructura de bandas para la vacancia de oxígeno localizada en los sitios de la interfaz.

Para los defectos generados a la mitad de ambos óxidos, se observó que la brecha de energía se reduce de forma similar; 1.15 eV para VM<sub>1</sub>, que corresponde a la sección de anatasa y 1.12 eV para VM<sub>2</sub>, que corresponde a la sección de la zirconia. Con estos sitios, la movilidad del electrón es menor, debido a que las bandas presentan forma plana. En la Figura 31 se muestra la estructura de bandas obtenida para estos dos sitios.

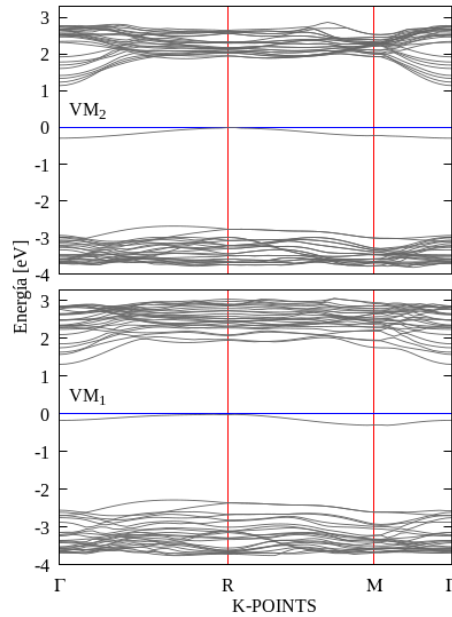


Figura 31. Estructura de bandas para los defectos VM<sub>1</sub> y VM<sub>2</sub>.

La generación de defectos en la superficie se realizó desplazando a un oxígeno de la parte superior ( $VS_2$ , sección de la zirconia) e inferior ( $VS_1$ ) del modelo de supercelda. La creación de estos defectos implica gastos energéticos elevados, 8.33 y 7.28 eV, respectivamente. Pero se logra una reducción de la brecha de energía prohibida a 0.1 eV, ver Tabla 7.23 y Figura 32.

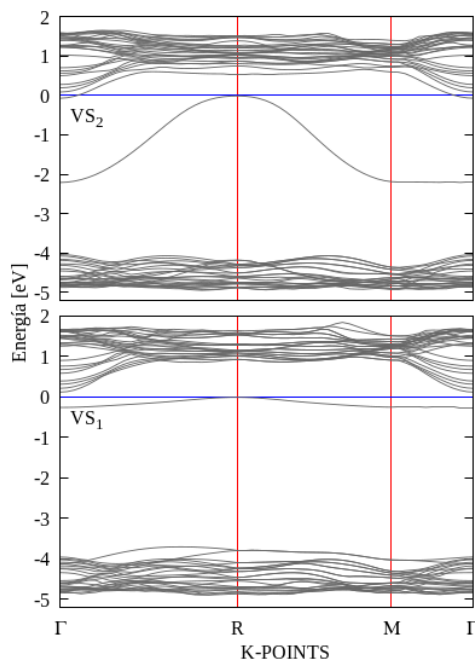


Figura 32. Estructura de bandas para defectos en superficie.

La movilidad del electrón con el sitio  $VS_2$  es muy parecida a la observada con el sitio  $VI_2$ , sin embargo, la generación de este defecto implica un gasto energético mayor.

En resumen, la generación de vacancias de oxígeno en la heterounión desde un punto de vista energético es más factible en la interfaz y a la mitad de cada óxido, pero la vacancia que reduce la brecha de energía de manera considerable (0.95 eV) es la generada justo en la interfaz de ambos óxidos ( $VI_2$ ). Pese a la reducción de la brecha de energía con las vacancias de oxígeno, la densidad de estados electrónicos es marginal, con lo que el efecto de las vacancias en las propiedades catalíticas de la heterounión no es significativo.



## 8. Conclusiones

Se estableció una metodología para alinear las bandas de energía de los semiconductores en la heterounión  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . El alineamiento de las bandas depende de la dirección de las superficies (terminación y acoplamiento geométrico). La metodología que mejores resultados dio fue con el funcional híbrido B3LYP y utilizando funciones de base relativistas. Las superficies  $\text{TiO}_2$  (001) y  $\text{ZrO}_2$  (001) son las que presentan la menor tensión durante la formación de la heterounión.

Se logró reproducir lo reportado en trabajos experimentales a través de la heterounión  $\text{TiO}_2$  (001)- $\text{ZrO}_2$  (001), la cual corresponde al tipo I y se caracteriza porque los huecos y los electrones se transfieren y se acumulan en el componente con el espacio de banda más pequeño, en este caso el  $\text{TiO}_2$  representa el componente catalíticamente activo, pues las fotoexcitaciones ocurren desde la banda de valencia hacia la banda de conducción de la anatasa.

El alineamiento de las bandas se realizó usando al nivel de vacío como referencia y el modelo del potencial electrostático. Para el primer método,  $\Delta_{\text{BC}} = 0.816$  eV y el  $\Delta_{\text{BV}} = 1.193$  eV, mientras que para el modelo del potencial electrostático fue  $\Delta_{\text{BC}} = 1.094$  eV y el  $\Delta_{\text{BV}} = 0.442$  eV. Ambos métodos permiten representar las observaciones experimentales.

La generación de vacancias de oxígeno en la heterounión desde un punto de vista energético es más factible en la interfaz y a la mitad de cada óxido, pero la vacancia que reduce la brecha de energía de manera considerable (0.95 eV) es la generada justo en la interfaz de ambos óxidos ( $\text{VI}_2$ ). La formación de vacancias de oxígeno en la heterounión es más probable durante el proceso de síntesis ya que el costo energético para generarlas es de 6.30 eV.

Pese a la reducción de la brecha de energía con las vacancias de oxígeno, la densidad de estados electrónicos es marginal, pues el efecto de las vacancias en las propiedades catalíticas de la heterounión no es significativo.

El rol del  $\text{ZrO}_2$  en la heterounión es modificar las propiedades estructurales, dado que la estructura electrónica de la anatasa no se modifica significativamente.



## Apéndice A: Teoría de funcionales de la densidad

### A.1 Antecedentes

El conocimiento de la distribución de los electrones y núcleos que constituyen a una molécula o a un sólido es de gran importancia para conocer la energía del sistema<sup>66</sup>. La primera ecuación empleada para describir la energía de un sistema que depende del tiempo, la posición y la función de onda, fue establecida por Erwin Schrödinger en 1926 y se escribe de la siguiente manera<sup>67</sup>.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A1.1})$$

Donde  $\Psi$  es la función de onda,  $\mathbf{r}$  representa las posiciones de núcleos y electrones,  $t$  es tiempo,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $i$  es una unidad imaginaria,  $\frac{\partial}{\partial t}$  es la derivada parcial con respecto al tiempo y  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano que caracteriza a la energía total de cualquier función de onda dada.

Considerando ondas estacionarias, es decir, orbitales atómicos o moleculares, la ecuación de Schrödinger se reduce de la siguiente manera y solo depende de las posiciones de los  $N$  núcleos y  $M$  electrones que constituyen a los átomos.

$$E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M) = \hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{A1.2})$$

En donde  $\Psi$  sigue siendo la función de onda,  $E$  es la energía total del sistema,  $\vec{r}_N$  representa la posición de los electrones,  $\vec{R}_M$  es la posición de los núcleos y  $\hat{H}$  el operador hamiltoniano de la energía.

La ecuación (A1.2) aún resulta difícil de resolver para sistemas de varios átomos, pero se puede reducir considerando el principio de Born-Oppenheimer, el cual establece que la masa del núcleo es 1800 veces mayor a la de los electrones, es decir, la velocidad a la que se desplazan los núcleos con respecto a los electrones, es pequeña. Tomando en cuenta esta consideración la ecuación (A1.2) se reduce a lo siguiente.

$$E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{A1.3})$$

El primer modelo realizado para la distribución electrónica de un sistema de varios cuerpos fue realizado en 1927 por Llewelyn Thomas y Enrico Fermi<sup>68,69</sup>, quienes propusieron un modelo con consideraciones estadísticas que establece que “los electrones se encuentran distribuidos de manera uniforme en el espacio de las fases de seis dimensiones para el movimiento de un electrón a razón de dos por cada elemento de volumen  $h^3$ ”.

No fue sino hasta 1964 cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn<sup>27</sup> establecieron un teorema para dar solución al modelo de Thomas-Fermi. Este teorema puede ser considerado como una aproximación a una teoría exacta, la cual se denomina teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

El primer teorema de Hohenberg-Kohn permite establecer una relación del estado fundamental del gas de electrones interactuantes por medio del potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Para un sistema de  $N$  electrones, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es completamente fijo al Hamiltoniano y determina todas las propiedades del estado fundamental, es decir, un potencial externo está asociado a un solo hamiltoniano y dos potenciales externos diferentes no generan la misma densidad electrónica del estado fundamental. Por lo que la densidad electrónica para un sistema de  $N$  electrones puede escribirse de la siguiente forma.

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1, d\vec{x}_2, d, \vec{x}_3, \dots, d, \vec{x}_N \quad (A1.4)$$

La densidad de probabilidad electrónica permite determinar la probabilidad de encontrar cualquiera de los  $N$  electrones dentro de un elemento de volumen dado y debe cumplirse que  $\mathbf{r}$  no debe ser muy grande, si lo fuera la densidad electrónica desaparece. Al integrar la función de onda debe dar el número total de electrones presentes en el sistema. El siguiente esquema representa la secuencia que se sigue para calcular la energía del estado fundamental según el primer teorema de Hohenberg-Kohn.

$$\hat{v}_{ext} \rightarrow \rho_0 \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (A1.5)$$

Siguiendo esta secuencia podemos escribir una expresión para calcular la energía del estado fundamental de la siguiente manera.

$$E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (A1.6)$$

Donde  $T[\rho_0]$  representa la energía cinética de los electrones,  $V_{ne}[\rho_0]$  la energía potencial debido a la interacción de los núcleos y los electrones y el último término representa la energía potencial de interacción entre los electrones. La ecuación (A1.6) se puede reescribir de la siguiente forma.

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho_0] \quad (A1.7)$$

De donde  $F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$  y  $V_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + \text{términos no-clásicos}$

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn se valió del principio variacional para corroborar que la densidad electrónica propuesta es en realidad la densidad electrónica del estado fundamental, es decir, para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(r)$ , tal que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ , por lo que el segundo teorema se podría escribir de la siguiente forma.

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (A1.8)$$

Esto quiere decir que para cualquier densidad de prueba  $\tilde{\rho}$ , se asociará un potencial externo  $V_{ext}$  el cual genera una energía mayor a la del estado base. Lo cual es conveniente desde un punto de vista operacional pues se podrían proponer densidades electrónicas que minimicen la energía hasta que esta sea muy cercana o en su caso igual a la del estado fundamental.

Con los teoremas de Hohenberg-Kohn se provee una justificación para el principio variacional en la teoría de Thomas-Fermi, en la que  $E_{TF}[\rho]$  es una aproximación a la energía en función de la densidad electrónica  $E[\rho]$ . Asumiendo que con la densidad de prueba se genera un potencial que después genera la verdadera densidad del estado fundamental, se podría escribir una solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de la siguiente manera.

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \quad (A1.9)$$

Un año después de la publicación de los teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn y Sham<sup>26</sup> publicaron un enfoque que hizo posible el desarrollo de la DFT. El gran aporte que dieron Kohn-Sham fue que la densidad exacta del estado fundamental se podía escribir como la densidad del estado fundamental de un sistema ficticio de partículas no interactuantes mediante un espacio confinado llamado espín-orbital ( $\varphi$ ). Lo cual permite obtener un

conjunto de ecuaciones de partículas independientes que se pueden resolver de forma numérica. Los espín-orbitales propuestos por Kohn-Sham se relacionan con la densidad electrónica de los  $N$  electrones de la siguiente forma.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{A1.10})$$

Para poder minimizar la energía en los sistemas electrónicos, se propuso el operador de Kohn-Sham.

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{A1.11})$$

Donde el hamiltoniano efectivo está dado por:

$$\hat{H}_{KS}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \quad (\text{A1.12})$$

Aquí aparece un potencial efectivo de Kohn-Sham, el cual es la suma del potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio y correlación.

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{A1.13})$$

Tomando en cuenta todo lo anterior, Kohn-Sham propusieron el siguiente funcional para la energía.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_j|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i|^2 d\vec{r}_i + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A1.14})$$

## A.2 Funcionales GGA

En el año de 1996, John P. Perdew et al.<sup>34</sup> establecieron la aproximación de gradiente generalizado (GGA) que permite determinar una energía de intercambio y correlación que mejora la descripción dada por la densidad local de espín (LSD, por sus siglas en inglés) para átomos, moléculas y sólidos. Esto debido a la necesidad de representar a la energía de intercambio y correlación  $E_{xc} = E_x + E_c$  como una funcional de las densidades de espín electrónico  $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ .

La necesidad de un nuevo funcional surgió debido a que solo se tenían funcionales para describir pequeñas variaciones de la densidad, tal es el caso de la aproximación local del espín, la cual se representa de la siguiente forma.

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \quad (A2.1)$$

En donde  $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ , luego entonces la forma general del funcional de intercambio y correlación para la aproximación de gradiente generalizado es la siguiente.

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f \epsilon_{xc}^{unif}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (A2.2)$$

A diferencia del funcional LSD, el funcional GGA mejora las energías totales, las energías de atomización, las barreras energéticas y las energías estructurales de los sistemas. Otra diferencia importante entre ambos funcionales es que el segundo suaviza y expande los enlaces que se forman, un efecto que el funcional LSD corrige o sobreestima.

### A.3 Funcionales híbridos

La inserción de funcionales híbridos surge como una opción para describir los funcionales de intercambio y correlación, los cuales se construyen como una combinación lineal del intercambio exacto de Hartree-Fock. El intercambio exacto permite a los funcionales híbridos proporcionar una descripción simple y precisa de las energías de atomización, longitudes de enlace y frecuencias de vibración de las moléculas y los sólidos. La ecuación (A3.1) representa la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock. El primero que introdujo aproximaciones híbridas para las funcionales de la densidad fue Alex Becke<sup>70</sup>, quien demostró que el punto de partida apropiado para la teoría híbrida es la fórmula de conexión adiabática, ecuación (A3.2).

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i \varphi_j dr_1 dr_2 \quad (A3.1)$$

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda} \quad (A3.2)$$

Becke dedujo que los funcionales de la densidad local o semilocal son más precisos cuando  $\lambda=1$  que cuando  $\lambda=0$ , ya que esto le permite al agujero de intercambio y correlación ser más profundo y localizarse alrededor de un electrón. Ahora se tiene una energía de intercambio y correlación mitad híbrida, ecuación (A3.3).

$$E_{xc}^{hyb} = \frac{1}{2}(E_x + E_{xc,\lambda=1}^{DFA}) \quad (A3.3)$$

Los parámetros que determinan el peso de cada funcional híbrido se especifican ajustando datos termoquímicos experimentales o bien calculando con precisión el valor de cada propiedad. Los tres funcionales híbridos más usados para describir propiedades en moléculas y sólidos son B3LYP, PBE0 y HSE. A continuación, se presenta la ecuación para cada funcional.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (A3.4)$$

Donde  $a_0=0.20$ ,  $a_x=0.72$  y  $a_c=0.81$ .

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (A3.5)$$

Donde el primer término representa la energía exacta de Hartree-Fock, el segundo la energía de intercambio del funcional PBE y el tercero representa la energía de correlación del funcional PBE.

La función de correlación de intercambio HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) utiliza una función error para evaluar el potencial de Coulomb y así calcular la porción de intercambio de la energía con el fin de mejorar la eficiencia computacional, especialmente cuando se están estudiando sistemas metálicos.

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HK,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (A3.6)$$

Donde  $a$  es un parámetro de mezclado y  $\omega$  es un parámetro ajustable que controla las interacciones de corto alcance. El primer término es el funcional de intercambio exacto de Hartree-Fock a corto alcance, el segundo y tercero representan el componente de corto y largo alcance para la funcional de intercambio PBE y el último término representa el funcional de correlación para el funcional PBE.

#### A.4 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica ( $k$ ) es la relación de la permitividad de un material con respecto a la permitividad del vacío  $\epsilon_0$ , es adimensional y tiene la siguiente forma.



$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{A4.1})$$

Donde la permitividad ( $\epsilon$ ) es la medida de la capacidad de un material a ser polarizado cuando se somete a un campo eléctrico y ( $\epsilon_0$ ) es la permitividad del vacío. Para comprender el concepto de permitividad debe abordarse a la capacitancia (C), que es la medida de la capacidad de un material para mantener una carga si se aplica un voltaje a través de él, ecuación A4.2.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{A4.2})$$

Se sabe que la constante dieléctrica de un material está directamente relacionada con el tensor dieléctrico y con el potencial de intercambio y correlación en los funcionales híbridos. La energía de intercambio y correlación de los funcionales híbridos se construye mezclando una parte de la energía de intercambio exacto de Hartree-Fock con una parte de la energía de intercambio y correlación de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) o con una aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés). La forma general de un funcional híbrido, es la siguiente.

$$E_{xc}^{GH} = (1 - \alpha) * E_x^{GGA} + \alpha * E_x^{HF} + E_c^{GGA} \quad (\text{A4.3})$$

Donde  $\alpha$  es la fracción de intercambio de Hartree-Fock, GH representa a cualquier funcional híbrido y GGA Aproximación del gradiente generalizado.

Luego entonces la constante dieléctrica se relaciona con la fracción de intercambio exacto de Hartree-Fock mediante la siguiente ecuación.

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_\infty} \quad (\text{A4.4})$$

Al modificar el porcentaje de intercambio exacto de Hartree-Fock se logra una mejor descripción de las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales, tal es el caso de la brecha de energía y los parámetros de red de un sólido cristalino.

## Apéndice B: Funciones de base

El uso de funciones de base para dar solución a las aproximaciones numéricas de los sistemas electrónicos distribuidos en el espacio, el tiempo y otros tipos de continuum es fundamental cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger. Cada una de las funciones es continua en el espacio y se puede representar como una combinación lineal de funciones de base, del mismo modo que un vector en el espacio vectorial puede representarse como una combinación lineal de vectores de base.

En los códigos computacionales se realiza una combinación de las funciones de base para proporcionar una función de interpolación y con ello obtener una solución a las aproximaciones numéricas.

### B.1 Ondas planas y el método de PAW

Blöchl<sup>32,33</sup> menciona que la forma de las funciones de onda de los materiales depende del espacio en donde se encuentren, es decir, en la región de unión una función de onda es bastante suave, mientras que cerca del núcleo la función de onda oscila rápidamente debido al potencial de atracción generado por el núcleo.

Es por ello que la estrategia de los métodos de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés) consiste en dividir la función de onda en partes, es decir, se realiza una expansión de la onda parcial dentro de una esfera centrada en un átomo (funciones de onda para todos los electrones que son una representación de la función de onda de Kohn-Sham) y otra en funciones tipo envolvente fuera de la esfera (pseudo funciones de onda en el espacio de Hilbert). Aquí la función envolvente se expande en ondas planas o algún otro conjunto de bases conveniente. Al transformar las pseudo funciones de onda a funciones de onda para todos los electrones, se obtienen cantidades físicas que se representan como el valor esperado de un operador.

Fuera de la región aumentada, las pseudo funciones de onda y las funciones de onda para todos los electrones coinciden, por ello es necesario resolver los problemas de truncamiento de las ondas en algún lugar fuera de la región aumentada. El equivalente de la región aumentada en los métodos lineales es la esfera atómica.

En el teorema de Blochl se establece que las funciones de onda de un electrón obedecen la siguiente ecuación.

$$\psi_{nk}(r + R) = \psi_{nk}(r)e^{ikR} \quad (\text{B1.1})$$

Donde  $R$  es cualquier vector de traslación que sale del Hamiltoniano invariante,  $k$  es un punto dentro de la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco, y  $n$  es el número de estados.

El cálculo de variables con el método de PAW, por ejemplo, la densidad de estados o la energía total de un sistema requiere de un proceso de integración sobre la primera zona de Brillouin. Por lo que al considerar una sección periódica de una celda ( $u_{nk}$ ), la función de onda tiene la forma de la ecuación (B1.2).

$$\psi_{nk}(r) = u_{nk}(r)e^{ikR} \quad (\text{B1.2})$$

Con  $u_{nk}(r) = u_{nk}(r + R)$  y si tomamos en cuenta que  $\Omega = a_1 \cdot a_2 \times a_3$ , la función de onda para una celda se puede escribir como una suma de ondas planas, ecuación (B1.3).

$$\psi_{nk}(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_{Gnk} u_{nk} e^{i(G+k)r} \quad (\text{B1.3})$$

Donde  $|G + k|$  debe ser menor a la energía cinética de corte, es decir,  $|G + k| < G_{cut}$ . La ecuación (B1.4) representa la relación para determinar la energía de corte cinético para cada átomo.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2 \quad (\text{B1.4})$$

Para conocer cómo es la función de onda en el espacio real es necesario realizar una transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) a la posición del electrón en el espacio recíproco. La relación entre ambos espacios se representa con la Figura 33 y la ecuación (B1.5).

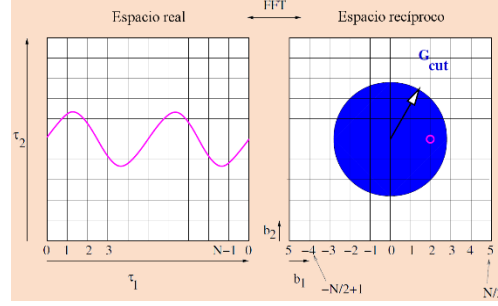


Figura 33. Relación entre el espacio real y el recíproco al usar la FFT.

$$C_{rnk} = \sum_G C_{GnK} e^{iGr} \quad \overset{FFT}{\leftrightarrow} \quad C_{Gnk} = \frac{1}{N_{FFT}} \sum_r C_{rnK} e^{-iGr} \quad (B1.5)$$

Si lo que se desea es describir a cada uno de los elementos, entonces es necesario emplear un número considerable de ondas planas para cada uno, lo cual excede cualquier límite práctico. El incremento del número de ondas planas conforme el átomo es de mayor tamaño se debe a que es fundamental describir estados electrónicos estrechamente ligados y porque debe explicarse cómo son las oscilaciones de las funciones de onda cerca del núcleo.

Como alternativa se emplean dos metodologías; en la primera es hacer uso de la aproximación del núcleo congelado y la segunda es utilizar pseudopotenciales en lugar de potenciales exactos. Después de usar pseudopotenciales como una de las metodologías más asequibles, la ecuación de onda para ondas planas puede escribirse como.

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_{lm\epsilon} (|\vartheta_{lm\epsilon}\rangle - |\tilde{p}_{lm\epsilon}\rangle) \langle \tilde{p}_{lm\epsilon} | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (B1.6)$$

Donde  $|\tilde{\psi}_n\rangle$  es la pseudo función de onda expandida en ondas planas,  $|\vartheta_{lm\epsilon}\rangle$  y  $|\tilde{p}_{lm\epsilon}\rangle$  son las funciones localizadas en los átomos centrales, particularmente  $|\vartheta_{lm\epsilon}\rangle$  representa ondas parciales de todos los electrones y se obtienen como una solución a la ecuación relativista escalar-radial de Schrödinger para un átomo polar esférico no polarizado, ecuación (B1.7).

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}\right) |\vartheta_{lm\epsilon}\rangle = \epsilon_i |\vartheta_{lm\epsilon}\rangle \quad (B1.7)$$

A manera de resumen, se puede decir que cuando se calcula la energía electrónica con el método PAW, se tienen que plantear ondas parciales para todos los electrones a partir de la integración radial de la ecuación de Schrödinger, obtener las densidades de todos los electrones y los pseudo núcleos, plantear las pseudo ondas parciales  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  y las ondas

parciales para todos los electrones  $|\phi_i\rangle$ , proponer las pseudo funciones proyectoras  $\langle\tilde{p}_i|$  y las matrices  $\langle\phi_i|-\frac{1}{2}\nabla^2|\phi_j\rangle - \langle\tilde{\phi}_i|-\frac{1}{2}\nabla^2|\tilde{\phi}_j\rangle$ , utilizar la matriz de superposición  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \langle\tilde{\phi}_i|\tilde{\phi}_j\rangle$ , y emplear una energía de corte cinética  $E_{\text{cut}}$  que determina el rango de las densidades de compensación de corto alcance.

## B.2 Orbitales atómicos

En CRYSTAL, la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA), representa la superposición cuántica de los orbitales atómicos (OA) que permiten representar orbitales moleculares. Cada orbital,  $\psi_i(\mathbf{r};\mathbf{k})$ , está representado por la combinación lineal de funciones de Bloch,  $\phi_\mu(\mathbf{r};\mathbf{k})$ , las cuales a su vez se definen en términos de funciones locales  $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ . En realidad, las funciones locales representan a los orbitales atómicos. La ecuación (B2.1) representan la forma que tiene un orbital y la ecuación (B2.2) la forma de la función de Bloch.

$$\psi_i(\mathbf{r};\mathbf{k}) = \sum_\mu a_{\mu,i}(\mathbf{k})\phi_\mu(\mathbf{r};\mathbf{k}) \quad (\text{B2.1})$$

$$\phi_\mu(\mathbf{r};\mathbf{k}) = \sum_g \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{g}} \quad (\text{B2.2})$$

$\mathbf{A}_\mu$  representa la coordenada de los núcleos en un punto de referencia, en donde las funciones locales ( $\varphi_\mu$ ) están centradas. Las funciones locales son representadas como una combinación lineal de un número dado ( $n_G$ ) de funciones tipo gaussianas, las cuales están normalizadas y caracterizadas por una mezcla de coeficientes ( $d_j$ ) y exponentes ( $\alpha_j$ ), que se definen en la entrada del cálculo.

$$\varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) = \sum_j^{n_G} d_j G(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{A}_\mu - \mathbf{g}) \quad (\text{B2.3})$$

Los OA para un átomo se agrupan en la carcasa, en donde pueden existir los mismos números cuánticos,  $n$  y  $l$  (por ejemplo,  $3s$ ,  $2p$  en el centro y en la carcasa los  $3d$ ). Si el número de funciones gaussianas y los exponentes correspondientes a un orbital son los mismos, se da la restricción  $sp$  en los orbitales atómicos. Estas agrupaciones permiten una reducción del número de funciones auxiliares que deben calcularse en la evaluación de integrales electrónicas, por lo tanto, se incrementa la velocidad de cálculo. La función gaussiana adjunta, se utiliza para estimar el solapamiento de los OA y seleccionar el nivel de aproximación que se adoptará para la evaluación de las integrales. Los coeficientes de

expansión de las funciones de Blöch se calculan mediante la resolución de la ecuación matricial para el vector de la red recíproca. Con esto se puede escribir una forma matricial de la ecuación de Schrödinger, es decir, con respecto de la matriz de superposición  $S(k)$ , de la matriz diagonal para la energía  $E(k)$  y la matriz de Fock en el espacio recíproco  $F(k)$ .

$$F(k)A(k) = S(k)A(k)E(k) \quad (B2.4)$$

Donde la matriz de Fock es la suma de cada uno de los elementos y tiene la forma de la siguiente ecuación.

$$F(k) = \sum_g F^g e^{ik \cdot g} \quad (B2.5)$$

La matriz de elementos  $F^g$ , puede escribirse como la suma de las contribuciones de uno y dos electrones en el conjunto de base para cada orbital atómico, ecuación (B2.6).

$$F_{12}^g = H_{12}^g + B_{12}^g \quad (B2.6)$$

$H_{12}^g$  representa la energía de contribución por un electrón y es la suma de la energía de atracción cinética y nuclear. Mientras que  $B_{12}^g$  representa la energía de contribución por dos electrones y es la suma de las interacciones coulómbicas y de intercambio.

El uso de conjuntos de base para expandir los orbitales moleculares en la función de onda es una forma que permite describir la estructura electrónica de los sistemas moleculares y periódicos. Para describir sistemas periódicos, usualmente se usan ondas planas, ya que estas son naturalmente adecuadas para describir condiciones de contorno, pero cuando se tiene un número considerable de ondas planas se requiere hacer uso de pseudo-potenciales que permitan representar a los electrones del núcleo atómico, lo cual implica costos computacionales elevados. Por esta razón usar funciones de base centradas en el núcleo (funciones tipo gaussianas) permite tener una mejor eficiencia computacional. El objetivo principal de usar conjunto de bases atómicas es proporcionar una mejor representación de los orbitales moleculares, con un costo computacional tan pequeño como sea posible.

## Apéndice C: Tipos de heterounión

Una heterounión se define como la interfaz que se forma entre dos materiales. En el área de semiconductores esta definición se restringe a una unión entre dos materiales semiconductores monocristalinos diferentes.

Las heterouniones se pueden clasificar como abruptas o graduadas de acuerdo con la distancia de transición de un material a otro cerca de la interfaz. En este estudio, la clasificación que interesa es aquella basada en el tipo de conductividad presente en la interfaz. Cuando dos semiconductores presentan conductividad similar, la unión que se forma se denomina heterounión ISOTIPO, pero si la conductividad difiere entonces se denomina como heterounión ANISOTIPO. Los primeros análisis teóricos sobre este tipo de heterouniones fueron desarrolladas por Gubanov<sup>71-73</sup>, quien utilizó semiconductores con la misma conductividad, semiconductores con una mezcla de conductividades y semiconductores con diferente tipo de conductividad. Pero no fue sino hasta 1960 cuando Anderson<sup>74</sup> logró fabricar ambos tipos de heterounión.

El modelo que propuso Anderson permite describir el perfil de la banda de energía típica entre semiconductores tipo p y n por separado, Figura 34. Cuando los dos semiconductores se ponen en contacto íntimo, el perfil de la banda de energía en equilibrio de una heterounión p-n se representa como en la Figura 35.

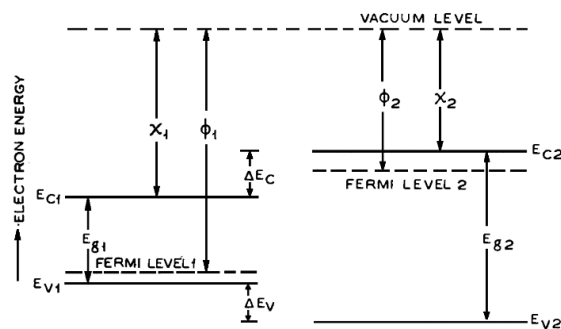


Figura 34. Perfil para una banda de energía típica entre semiconductores tipo p y n que se encuentran aislados<sup>75</sup>.

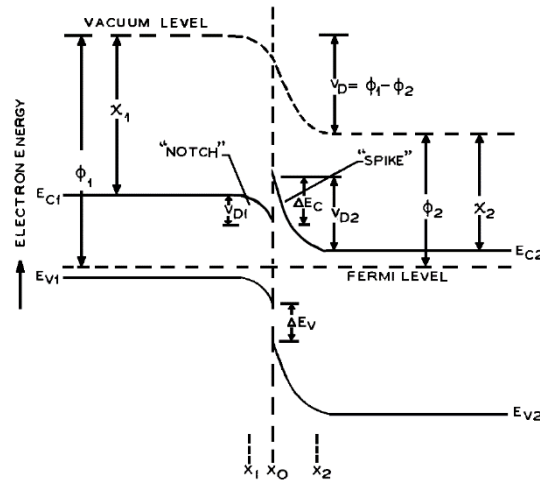


Figura 35. Perfil para la banda de una heterounión p-n en equilibrio<sup>75</sup>.

Los perfiles mostrados en las figuras solo aplican cuando la afinidad electrónica del primer componente es mayor a la del segundo componente  $\chi_1 > \chi_2$  y cuando los semiconductores difieren en lo siguiente:

- Energía de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ )
- Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )
- Función trabajo ( $\Phi$ )
- Afinidad electrónica ( $\chi$ )

Considerando el modelo de difusión de Anderson para materiales semiconductores, podemos definir tres tipos de heterounión.

a) Heterounión tipo I.

Se forma por la unión de dos semiconductores con brecha de energía muy diferentes. Se caracteriza porque la banda de conducción del componente B está por encima de la del componente A, mientras que la banda de valencia del componente B está por debajo del componente A (las bandas del componente A están entre las del componente B, como se muestra en la Figura 37). Los huecos y electrones son transferidos y acumulados en el componente de menor brecha energética.



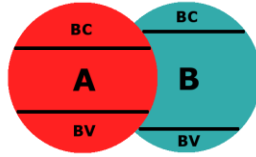


Figura 36. Heterounión tipo I.

b) Heterounión tipo II

Se forma por la unión de dos semiconductores con brecha de energía muy similar. Se caracteriza porque los electrones foto-excitados se transfieren de la banda de conducción del componente A hacia la banda de conducción del componente B, mientras que los huecos pueden viajar en dirección opuesta a los electrones, es decir, de la banda de valencia del componente B a la banda de valencia del componente A. Este tipo de interfaz permite disminuir la brecha de energía, generar una separación eficiente de la carga (disminuir la velocidad de recombinación) y mejorar la actividad catalítica en materiales, Figura 38.

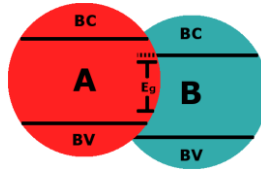


Figura 37. Heterounión tipo II.

c) Heterounión tipo III

Se puede formar por dos semiconductores con similar o muy diferente brecha de energía y se caracteriza por generar una alta conducción de la transferencia de carga. La banda de valencia del componente B está por encima de la banda de conducción del componente A.

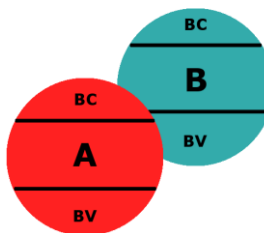


Figura 38. Heterounión tipo III.

## Apéndice D: Teoría del potencial electrostático para el alineamiento de bandas

Para describir la energía potencial asociada a una distribución de carga en un material, se introduce el término de potencial electrostático  $V(\mathbf{r})$ . El cual se genera mediante la interacción de núcleos y electrones en cierta posición y se relaciona a partir de la ley de Coulomb<sup>76,77</sup>. A diferencia de otras propiedades físicas, el potencial electrostático es un observable que puede determinarse experimentalmente mediante técnicas de difracción, así como teóricamente con ayuda de códigos computacionales.

La interacción que sufre una carga  $Q_1$  con respecto a otra carga  $Q_2$  separadas por una distancia  $R$ , se denomina fuerza electrostática y de acuerdo a la ley de Coulomb se define de la siguiente manera.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{R^2} \hat{i} \quad (D.1)$$

Donde  $\hat{i}$  es el vector unitario en la dirección de  $Q_1$  a  $Q_2$ , mientras que  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío. Si las cargas son del mismo signo, el valor de la fuerza es positivo y se mueve en dirección al vector unitario. Si las cargas son de signo opuesto, el valor de la fuerza es negativa y se mueve en dirección opuesta al vector  $\hat{i}$ .

Si la fuerza es conservativa, la energía potencial asociada con esta fuerza se define de la siguiente forma.

$$U(R_1) - U(R_0) = w = \int_{R_0}^{R_1} F \cdot dR \quad (D.2)$$

Si el  $w$  es positivo, la energía potencial generada en el punto  $R_1$  es menor a la del punto  $R_0$ . Pero si el  $w$  es negativo  $R_1 > R_0$ . Considerando que  $Q_2$  se fija a una distancia muy alejada de  $Q_1$ , el cambio de la energía potencial se podría reescribir como:

$$\Delta U = \int_{\infty}^R F \cdot dR = \int_{\infty}^R |F| |\cos\theta| dR \quad (D.3)$$

$R$  es opuesto a la dirección de  $dR$ . Cuando  $F$  tiene valores positivos, el valor del ángulo entre la  $F$  y  $dR$  es de  $180^\circ$  y entonces el sistema es repulsivo. Sin embargo, cuando la fuerza es negativa se tiene un sistema atractivo. Al juntar la ecuación (D.1) en (D.3) e integrar, se llega a la ecuación (D.4).

$$\Delta U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{R} \quad (\text{D.4})$$

Al dividir la energía potencial asociada por una  $Q_2$ , se obtiene el potencial electrostático percibido por la carga  $Q_1$  a una distancia  $R$  con respecto a cualquier otra carga  $Q_i$ .

$$V(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1}{R} \quad (\text{D.5})$$

El término "electrostático" refleja el hecho de que la  $Q_1$  y la fuente del potencial  $V(R)$  es estacionaria. Luego entonces el potencial electrostático en un punto  $\mathbf{r}$  debido a un grupo de cargas puntuales estacionarias  $Q_i$ , se puede escribir de la siguiente forma.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{Q_i}{R_i} \quad (\text{D.6})$$

Lo anterior es desde un punto de vista clásico. Sí se quiere determinar el potencial electrostático desde un enfoque cuántico, es necesario estudiar el potencial electrostático creado por un sistema de núcleos y electrones, por ejemplo, una molécula o un sólido. Para abordar el enfoque cuántico es necesario considerar la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual permite tratar a los núcleos como cargas puntuales estacionarias, es decir, como se describe en la ecuación (D.6). Para los electrones, que no son estacionarios, el número promedio de ellos en cada elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  está dado por la función de densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ ; que es una variable observable que puede obtenerse tanto experimental como teóricamente. Por lo tanto, la carga electrónica en cada elemento a una distancia  $\mathbf{r}$  es  $-e\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , con lo que se podría escribir a la ecuación (6) de la siguiente manera.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_A \frac{Z_A e}{|R_A - r|} - e \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \right] \quad (\text{D.7})$$

$Z_A e$  representa la carga en el núcleo  $A$ , localizado a una distancia  $R_A$ , mientras que  $|r' - r|$  representa la distancia de cada uno de los incrementos electrónicos  $-e\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  con respecto a  $\mathbf{r}$ . El valor del potencial electrostático depende de la interacción entre núcleos y electrones en un sólido o molécula. Usualmente se escribe el potencial electrostático en términos de unidades atómicas (a.u.), por lo que la ecuación (D.7) se puede reescribir.

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \right] \quad (\text{D.8})$$

Los valores para el  $V(\mathbf{r})$  son dados en unidades de Hartree, lo cual puede convertirse a kcal/mol o eV tomando en cuenta que  $1 \text{ hartree} = 27.2114 \text{ eV} = 627.5 \text{ kcal/mol}$ .

Cuando se evalúa el  $V(\mathbf{r})$  en las regiones externas de una molécula o sólido, se puede estudiar el comportamiento ante un agente cercano (un reactivo), por lo que se puede describir la reactividad de un sólido o molécula. El  $V(\mathbf{r})$  es una propiedad fundamental de cada sistema.

## 9. Referencias

1. Grossman, G. M. & Krueger, A. B. Environmental Impacts of a North American Free Trade Agreement. *Natl. Bur. Econ. Res. Work. Pap. Ser.* No. 3914, 1–57 (1991).
2. Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., L. T. Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea* 39 (2015). doi:10.4067/S0717-92002005000200009
3. Guérin, V. M. *et al.* Experimental and DFT study of the degradation of 4-chlorophenol on hierarchical micro-/nanostructured oxide films. *Appl. Catal. B Environ.* 168–169, 132–140 (2015).
4. Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A. & Ksibi, M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO<sub>2</sub>/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci.* 24, 479–487 (2012).
5. Lin, H. *et al.* Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl. Catal. B Environ.* 68, 1–11 (2006).
6. Morales-Mendoza, G. *et al.* Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O<sub>2</sub> in the reaction system. *Catal. Today* 266, 62–71 (2016).
7. Cheng, C. *et al.* Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures. *Sci. Rep.* 4, 1–5 (2014).
8. Wilson, S. S. *et al.* Interface stoichiometry control to improve device voltage and modify band alignment in ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.* 7, 3606–3610 (2014).
9. Gionco, C., Paganini, M. C., Agnoli, S., Reeder, A. E. & Giamello, E. Structural and spectroscopic characterization of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides. *J. Mater. Chem. A* 1, 10918 (2013).
10. Fu, X., Clark, L. A., Yang, Q. & Anderson, M. A. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 30, 647–653 (1996).
11. Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 49, 1–14 (2004).
12. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96 (1995).
13. Verma, S., Kar, P., Das, A., Palit, D. K. & Ghosh, H. N. Interfacial electron-transfer dynamics on TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticle surface sensitized by new catechol derivatives of Os(II)-polypyridyl complexes: Monitoring by charge-transfer emission. *J. Phys. Chem. C* 112, 2918–2926 (2008).
14. Schattka, J. H., Shchukin, D. G., Jia, J., Antonietti, M. & Caruso, R. A. Photocatalytic activities of porous titania and titania/zirconia structures formed by using a polymer gel templating technique. *Chem. Mater.* 14, 5103–5108 (2002).
15. Guerrero-Araque, D. *et al.* Interfacial charge-transfer process across ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> heterojunction and its impact on photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 335, 276–286 (2017).
16. Palma Del Valle, S., Marie, O. & Nguyen, H. P. Effect of support material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the Ba availability for NSR catalyst: An in situ and operando IR study. *Appl. Catal. B Environ.* 223, 116–124 (2018).

17. Neppolian, B., Wang, Q., Yamashita, H. & Choi, H. Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process. *Appl. Catal. A Gen.* 333, 264–271 (2007).
18. Kokporika, L., Onsuratoom, S., Puangpetch, T. & Chavadej, S. Sol-gel-synthesized mesoporous-assembled TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide nanocrystals and their photocatalytic sensitized H<sub>2</sub> production activity under visible light irradiation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 667–678 (2013).
19. Hernández-Ramírez, E., Wang, J. A., Chen, L. F., Valenzuela, M. A. & Dalai, A. K. Partial oxidation of methanol catalyzed with Au/TiO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> and Au/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Surf. Sci.* 399, 77–85 (2017).
20. Manríquez, M. E., López, T., Gómez, R. & Navarrete, J. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties. *J. Mol. Catal. A Chem.* 220, 229–237 (2004).
21. Kitiyanan, A., Ngamsinlapasathian, S., Pavasupree, S. & Yoshikawa, S. The preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *J. Solid State Chem.* 178, 1044–1048 (2005).
22. Batzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* 4, 3275 (2011).
23. Alay, J. L. & Hirose, M. The valence band alignment at ultrathin SiO<sub>2</sub>/Si interfaces. *J. Appl. Phys.* 81, 1606–1608 (1997).
24. Haight, R. *et al.* Band alignment at the Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/CdS interface. *Appl. Phys. Lett.* 98, (2011).
25. Conesa, J. C. Modeling with Hybrid Density Functional Theory the Electronic Band Alignment at the Zinc Oxide–Anatase Interface. *J. Phys. Chem. C* 116, 18884–18890 (2012).
26. Kohn, W. & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138 (1965).
27. Hohenberg, P. and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964).
28. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* 49, 14251–14269 (1994).
29. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54, 11169–11186 (1996).
30. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* 47, 558–561 (1993).
31. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15–50 (1996).
32. Kresse, J. and Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59, 1758–1775 (1999).
33. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953–17979 (1994).
34. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).
35. Anisimov, V. I., Korotin, M. A., Zaanen, J. & Andersen, O. K. Spin bags, polarons, and impurity potentials in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> from first principles. *Phys. Rev. Lett.* 68, 345–348 (1992).
36. Anisimov, V. I., Zaanen, J. & Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* 44, 943–954 (1991).
37. Dudarev, S. & Botton, G. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel

- oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 57, 1505–1509 (1998).
38. Dovesi, R. *et al.* CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.* 114, 1287–1317 (2014).
  39. Dovesi, R. *et al.* CRYSTAL 14: User's Manual. *Univ. Torino, Torino* 1–382 (2014).
  40. Erba, A., El-Kelany, K. E., Ferrero, M., Baraille, I. & Rérat, M. Piezoelectricity of SrTiO<sub>3</sub>: An ab initio description. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 88, 1–10 (2013).
  41. Valenzano, L. *et al.* Ab Initio Study of the Vibrational Spectrum and Related Properties of Crystalline Compounds; the Case of CaCO<sub>3</sub> Calcite. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 220, 893–912 (2006).
  42. Valenzano, L. *et al.* Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: A synergic combination of experiment and theory. *Chem. Mater.* 23, 1700–1718 (2011).
  43. Bredow, T. & Lerch, M. Anion distribution in Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 630, 2262–2266 (2004).
  44. Perdew, J. P., Ernzerhof, M. & Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* 105, 9982–9985 (1996).
  45. Heyd, J., Scuseria, G. E. & Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118, 8207–8215 (2003).
  46. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37, 785–789 (1988).
  47. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
  48. Van de Walle, Chris G. and Martin, M. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system. *Phys. Rev. B* 34, 5621–5634 (1986).
  49. Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Smith, J. V. & Richardson, J. W. Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3639–3646 (1987).
  50. Teufer, G. The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.* 15, 1187–1187 (1962).
  51. Muscat, J., Swamy, V. & Harrison, N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 65, 2241121–22411215 (2002).
  52. Howard, C. J., Sabine, T. M. & Dickson, F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallogr. Sect. B* 47, 462–468 (1991).
  53. Howard, C. J., Hill, R. J. & Reichert, B. E. Structures of ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. B* 44, 116–120 (1988).
  54. Feng, J. *et al.* Structure characterization calculation of tetragonal zirconia. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 18, 16–21 (2011).
  55. Jing, D. *et al.* Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7087–7097 (2010).
  56. French, R., Glass, S., Ohuchi, F., Xu, Y. & Ching, W. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 49, 5133–5142 (1994).
  57. Tang, H., Lévy, F., Berger, H. & Schmid, P. E. Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 52, 7771–7774 (1995).
  58. Gerosa, M. *et al.* Electronic structure and phase stability of oxide semiconductors: Performance of dielectric-dependent hybrid functional DFT, benchmarked against GW band structure calculations and experiments. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91,

- 1–15 (2015).
59. Wemple, S. H. Optical oscillator strengths and excitation energies in solids, liquids, and molecules. *J. Chem. Phys.* 67, 2151–2168 (1977).
  60. Gonzalez, R., Zallen, R. & Berger, H. Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatases. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 55, 7014–7017 (1997).
  61. Pecharromás, C., Ocaña, M. & Sema, C. J. Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared. *J. Appl. Phys.* 80, 3479–3483 (1996).
  62. Horn, M., Schwerdtfeger, C. F and Meagher, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* 136, 273–281 (1972).
  63. Christensen, A. & Carter, E. A. First-principles study of the surfaces of zirconia. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58, 8050–8064 (1998).
  64. Liu, G., Jaegermann, W., He, J., Sundström, V. & Sun, L. XPS and UPS characterization of the TiO<sub>2</sub>/ZnPcGly heterointerface: Alignment of energy levels. *J. Phys. Chem. B* 106, 5814–5819 (2002).
  65. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* 12, 798–801 (2013).
  66. Parr, R. & Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules.* (1989).
  67. Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* 28, 1049–1070 (1926).
  68. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (5), 542–548 (2018).
  69. Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell' atomo. *Rend. Accad. Naz. del Lincei, Cl. Sci. Cl. Sci. Fis., Mat. e Nat.* (6) 6, 602–607 (1927).
  70. Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 98, 1372–1377 (1993).
  71. Gubanov, A. I. Theory of contact phenomena in semiconductors. *Zh. Tekh. Fiz.* 22, 729 (1952).
  72. Gubanov, A. I. Theory of the contact of two semiconductors with mixed conductivity. *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* 21, 59 (1951).
  73. Gubanov, A. I. Theory of the contact of two semiconductors of the same type of conductivity. *Zh. Tekh. Fiz.* 21, 304 (1951).
  74. Anderson, R. L. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]. *IBM J. Res. Dev.* 4, 283–287 (1960).
  75. Sharma, B. L. & Puroit, R. K. *Theory of Heterojunctions. Semiconductor Heterojunctions* 1, (1974).
  76. Energy, P. Electric Potential. 1–30
  77. Sundararaman, R. & Ping, Y. First-principles electrostatic potentials for reliable alignment at interfaces and defects. *J. Chem. Phys.* 146, (2017).