



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROPIEDADES ÓPTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL
SOPORTADAS EN LA SUPERFICIE DE
TiO₂ RUTILO (110)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

PRESENTA:
JOSÉ MARÍA CASTILLO ROBLES



CIUDAD DE MÉXICO

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: ALEJANDRO PISANTY BARUCH**
VOCAL: **Profesor: J. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO**
SECRETARIO: **Profesor: LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ**
1er. SUPLENTE: **Profesor: TOMAS ROCHA RINZA**
2° SUPLENTE: **Profesor: ELIZABETH HERNANDEZ MARIN**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA.

EDIF B. POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ

SUSTENTANTE :

José María Castillo Robles

Índice general

1. Introducción	2
1.1. Impacto ambiental debido a combustibles fósiles	2
1.1.1. Fotocatálisis y medio ambiente	3
1.2. Partículas Metálicas Soportadas en TiO_2	4
1.3. Estructura de la Tesis	5
2. Metodología	7
2.1. Teoría del Funcional de la Densidad	7
2.1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer	8
2.1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn	8
2.1.3. Método de Kohn-Sham	9
2.1.4. Sistemas con Polarización de Espín	11
2.1.5. VASP	12
2.2. Propiedades Ópticas de Sólidos	15
2.2.1. Oscilador de Lorentz	15
2.2.2. Cálculo de las Propiedades Ópticas	27
2.3. Calibración: propiedades ópticas y estructurales de sistemas representativos	28
2.3.1. Diamante	28
2.3.2. Silicio	35
2.3.3. Sodio	38
2.3.4. TiO_2 rutilo	44
3. Resultados	60
3.1. Superficie de rutilo (110)	60
3.2. Ni en TiO_2	68
3.3. Ni en Bridge-A	70
3.4. Ni en Bridge-B	74
3.5. Ni en Bridge-C	78
3.6. Bridge	82
3.7. Ni en O2c	85
3.8. Ni en Hollow	89
3.9. Ni en Hollow-O3c	94

4. Conclusiones y perspectivas	99
4.1. Metodología para propiedades ópticas de sólidos	99
4.2. Superficie de TiO ₂ con Níquel depositado	100
Índice de figuras	102
Índice de tablas	108
Bibliografía	110

-

Introducción

1.1. Impacto ambiental debido a combustibles fósiles

Uno de los mayores problemas que enfrenta la humanidad hoy en día es la dependencia en la obtención de energía a partir de los combustibles fósiles. Estas fuentes de energía no son renovables y además tienen un fuerte impacto en el medio ambiente, debido a la contaminación que producen. Sin embargo, siguen siendo los combustibles más usados debido a su alta densidad de energía, fácil almacenamiento y distribución. Actualmente se calcula que alrededor del 80 % de nuestras necesidades energéticas se satisfacen con combustibles fósiles (1) (2). Desde la revolución industrial, el consumo mundial de energía ha tenido un crecimiento increíble: en el 2001 el consumo de energía fue de 13.5 *TW* (3), en 2011 15 *TW* (4) y se predice que crecerá hasta 27 *TW* en 2050 (5) y 43 *TW* en 2100 (4). El problema no es el suministro de estos combustibles, ya que con las reservas actuales se podrían proporcionar entre 25-30 *TW* anuales por varios siglos (6), sino es el CO₂ liberado al medio ambiente por el uso de esta fuente de energía. Las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera crecen año con año; tan solo en el 2008 se emitieron 30 *Gt* de carbono, las cuales representan una concentración de 380 *ppm* en la atmósfera. Se pronostica que para el año 2100 serán 700 *ppm* si no hay un cambio en el suministro y uso de la energía. Además diversos estudios consideran que si la concentración de carbono en la atmósfera aumenta a 550 *ppm*, el cambio climático será inevitable (2).

El medio ambiente no sólo se ve afectado por las emisiones de CO₂ en la atmósfera. La extracción de combustibles fósiles por pozos petroleros y plataformas en el mar también causan destrucción ambiental. La quema de combustibles además de generar CO₂, produce compuestos aromáticos, residuos de hidrocarburos que no logran quemarse, óxidos de NO_x y óxidos de azufre los cuales contribuyen a la contaminación además de afectar la salud de los seres vivos. Los procesos químicos industriales para producir sustancias, como plásticos y fertilizantes, requieren energía para elaborar sus productos y la fuente de esta energía es la quema de combustibles. Debemos tener en mente que el impacto de las emisiones de CO₂ puede tardar de 30-40 años en

llegarnos. Por lo tanto, estamos obligados a reducir las emisiones e intentar utilizar el CO_2 que hemos producido en algún otro proceso. Una de las alternativas que se han propuesto es desarrollar catalizadores para la conversión fotocatalizada de CO_2 y H_2O en combustibles, como hidrocarburos e hidrógeno, respectivamente. Esto permitiría aprovechar una fuente de energía renovable, como lo es la energía solar, para producir compuestos que la almacenen en forma de enlaces químicos, además de disminuir la cantidad de gases de efecto invernadero (CO_2) ya que los estaríamos convirtiendo en combustibles de nueva cuenta y así podríamos establecer un ciclo cerrado del carbono (7).

1.1.1. Fotocatálisis y medio ambiente

El reto ahora es encontrar una tecnología que nos permita producir fuentes de energía como hidrógeno a partir de agua o reducir el CO_2 para producir combustibles utilizando la energía solar. Todo esto con una buena relación entre el costo y la eficiencia, además de utilizar materiales abundantes que tengan bajo impacto ambiental. La fotocatalisis es una de las opciones más viables para cumplir con lo mencionado anteriormente. En ella, un semiconductor absorbe luz de una determinada energía, la cual está relacionada con su energía de brecha prohibida. Los electrones excitados en la banda de conducción y los huecos dejados en la banda de valencia son los que llevan a cabo las reacciones químicas. Los huecos van a oxidar moléculas (agua a oxígeno o hidroxilos) y los electrones las van a reducir (CO_2 a metano). Las características que deben de tener estos materiales es absorber luz en el visible (ya que la mayor parte del espectro solar se encuentra en esta región) y no deben de tener una recombinación entre huecos y electrones. Si hay recombinación se emite calor o luz (luminiscencia) y las partículas no llegan a los sitios reactivos, lo que implica una reducción en la actividad fotocatalítica. Estos compuestos deben de ser abundantes, baratos, estables e inofensivos para el medio ambiente (7). Los óxidos metálicos han tenido un papel importante en este tipo de aplicaciones debido a que cumplen con las características mencionadas anteriormente y se pueden modificar sus propiedades morfológicas y eléctricas por diversas rutas de síntesis.

Uno de estos óxidos es el TiO_2 , el cual debido a su estabilidad química, área superficial grande, baja toxicidad y bajo costo de producción lo hacen un buen candidato para este tipo de aplicaciones (8). Este óxido está presente en tres diferentes fases en la naturaleza, las cuales son rutilo, anatasa y brookita. Tanto las fases de rutilo como anatasa han tenido papeles importantes en la industria, mientras que la fase de brookita no ha sido estudiada con tanta frecuencia ya que su estructura es más compleja así como su síntesis. De las tres fases, la más estudiada experimental y teóricamente ha sido la de rutilo, mientras que anatasa es la fase dominante en nanocristales (9). Debido a las energías de brecha prohibida (E_g) de 3 eV para rutilo y 3.2 eV para anatasa, la absorción de luz en estas fases se encuentra en el región del ultravioleta.

Las propiedades fotoeléctricas que presenta el TiO_2 lo hacen un material de mucho interés, ya que éstas son los componentes principales en las aplicaciones relacionadas con

la interacción de la luz con la materia, por ejemplo, fotoelectroquímica y fotocátalisis (10). Además nos permiten nuevas formas en la producción solar de hidrógeno, destrucción y purificación de contaminantes en el medio ambiente via procesos de fotocátalisis y nuevas formas de obtener energía eléctrica a partir de la energía solar (fotovoltaicos).

Para poder entender la actividad fotoeléctrica de TiO₂ y de los procesos electrónicos que suceden en la superficie, debemos contar con una buena descripción de la estructura electrónica. En las aplicaciones fotocatalíticas de TiO₂ se involucra la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción, por lo que es necesario modelar correctamente la energía de brecha prohibida, para poder tener una buena descripción de la física de estos procesos.

1.2. Partículas Metálicas Soportadas en TiO₂

Una manera de modelar las propiedades de un fotocatalizador es con métodos computacionales. De esta forma podemos estudiar y obtener propiedades de los materiales propuestos en menor tiempo y sin los costos asociados a un experimento en un laboratorio (11) (12). Existen diversos métodos para desplazar la absorción al visible de TiO₂, los cuales han incluido el dopaje sustitucional de las estructuras con cationes metálicos, aniones no metálicos o con ambos simultáneamente en los sitios de Ti y O; introducción de defectos en la superficie, los cuales regularmente son vacancias de oxígeno; adsorción de moléculas, óxidos metálicos y átomos metálicos en las diferentes superficies de rutilo y anatasa (7).

Se han realizado investigaciones sobre la nucleación y patrones de crecimiento de Au, Pt y Pd en superficie (13). En el caso de Ni, se tienen reportados estudios experimentales y teóricos sobre la deposición de cúmulos en la superficie de rutilo (110), que es la superficie más estable (14). Cheng and Selloni (9) investigaron el crecimiento de Ni y Cu utilizando la técnica de microscopía de efecto tunel (STM, por sus siglas en inglés), encontrando un crecimiento de Ni tridimensional a temperatura ambiente. Esto contrasta con el crecimiento plano que presentan los cúmulos de Cu en la misma superficie, lo que indica que los cúmulos de Ni están preferentemente en los bordes con alta densidad de paso. Este tipo de crecimiento también fue reportado por el grupo de Tanner et al. (15), utilizando la técnica de STM. Fujikawa et al. (16) investigaron el tipo de crecimiento y la morfología de cúmulos de Ni en la superficie de rutilo (110) con una terraza amplia, la cual presentaba una baja cobertura de cúmulos. Ellos observaron que cúmulos pequeños y planos se localizaban en la terraza de la superficie.

Diversos estudios utilizando métodos de funcionales de la densidad (DFT) se han efectuado para describir la estructura electrónica de TiO₂ y el efecto de usar diferentes funcionales en la energía de brecha prohibida. Los funcionales más utilizados son los GGA, los cuales reproducen cualitativamente la estructura electrónica obtenida con niveles más altos de teoría, pero subestiman la energía de brecha prohibida. Además de que tienen la tendencia a deslocalizar la densidad electrónica, de manera que

los estados de defecto son calculados incorrectamente. Los funcionales híbridos han demostrado ser los más precisos para describir las propiedades estructurales, energías de brecha prohibida y la estructura electrónica. El principal problema que presentan estos funcionales es la gran cantidad de recursos computacionales que requieren. El método de DFT + U, que utilizando un término de repulsión electrónica U , trata de corregir la tendencia de DFT a deslocalizar la densidad electrónica, es la opción que tiene la mejor relación entre costo computacional y estructura (17). La desventaja de este método es la búsqueda del parámetro U óptimo. En este trabajo se realizó una validación para encontrar el valor óptimo de U requerido para los cálculos realizados.

El primer estudio realizado con cálculos de primeros principios, utilizando DFT, para entender el enlace entre películas delgadas de Ni y su crecimiento en la superficie de rutilo (110) lo realizó Cao et al. (18). Los resultados de este trabajo mostraron que la primer monocapa es absorbida preferentemente en el sitio top de oxígenos bridge y sobre el oxígeno superficie el secundario. La fuerza del enlace entre el Ni adsorbido y el sustrato fue mucho mayor que entre los demás Ni adsorbidos en la superficie. A pesar de los estudios de propiedades estructurales que se tienen sobre cúmulos de Ni en superficie, no se encuentran reportados los espectros de absorción teóricos de estos sistemas.

Los objetivos de esta tesis son reportar los espectros de absorción teóricos para el caso de un átomo de Ni depositado en las posiciones no equivalentes de la superficie de rutilo (110), observar el cambio que induce este átomo en la función dieléctrica y obtener la estructura electrónica para cada una de las posiciones con el Ni adsorbido. Estos resultados son un punto de partida para el estudio de cúmulos de Ni de mayor tamaño depositados en esta superficie, los cuales puedan obtenerse de forma experimental y tengan una mayor aplicación e importancia. Nosotros esperamos que al depositar el níquel, el cambio en la función dieléctrica sea mínimo con respecto a la superficie sola, debido a la baja cobertura que presenta el níquel en la superficie. Sin embargo, la forma en la que cambie la estructura electrónica de la superficie al depositar el átomo nos indicará si cúmulos de mayor tamaño podrían modificar la función dieléctrica de manera que la absorción se desplace al visible.

1.3. Estructura de la Tesis

Este trabajo está dividido en 4 capítulos. La estructura es la siguiente: en el segundo capítulo *Metodología* se hace una revisión del método utilizado para el cálculo de la estructura electrónica y las propiedades ópticas de los sólidos, entendidas como un oscilador de Lorentz, además de su implementación en el código de VASP. En este capítulo también se estudian las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de Na, Si, C (diamante) y TiO₂ rutilo en bulto, con el fin de tener un punto de partida para el estudio las mismas propiedades en las superficies de rutilo (110). En el tercer capítulo *Resultados* se estudian las propiedades mencionadas anteriormente en la superficie sin átomos depositados y en tres grupos de posiciones diferentes (bridge, hollow y O2c)

y por último en el cuarto capítulo *Conclusiones y Perspectivas* se integran todos los resultados obtenidos para poder inferir las nuevas metas del proyecto, así como su posterior desarrollo.

Metodología

Estructura Electrónica

Las ciencia de materiales y la física de la materia condensada están interesadas principalmente en entender y aprovechar las interacciones entre los electrones y los núcleos atómicos. Estas interacciones comprenden un sistema de muchos cuerpos, el cual no tiene una solución analítica. Las propiedades de los materiales dependen de estas interacciones y pueden ser modeladas por medio de métodos computacionales. Uno de estos métodos es la teoría del funcional de la densidad (DFT). Su desarrollo y la aplicación de esta teoría para el entendimiento de las propiedades de los materiales definieron un hito importante en la física de la materia condensada. Cálculos de primeros principios basados en DFT, utilizando la aproximación LDA y sus extensiones como la aproximación del gradiente generalizado (GGA), han surgido como una de las herramientas teóricas para conocer la estructura electrónica de los materiales (19).

2.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Un sólido es una colección de dos tipos de partículas: núcleos, los cuales están cargados positivamente y son pesados; y electrones, los cuales son mucho más ligeros que los núcleos y están cargados negativamente. Si nosotros tenemos N núcleos con carga Z , estaremos tratando con un problema de $N + ZN$ partículas interactuando electrostáticamente. Este es un problema cuántico de muchos cuerpos. El hamiltoniano que describe al sistema tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.1)$$

donde M_i es la masa del núcleo i en \mathbf{R}_i , m_e la masa del electrón situado en \mathbf{r}_i y Z_i la carga del núcleo i . El primer término hace referencia al operador de energía cinética

para el núcleo y el segundo al de los electrones. Los últimos tres términos indican la interacción de Coulomb entre los electrones y el núcleo, entre dos electrones y entre los núcleos. El problema de muchas partículas interactuando electrostáticamente no tiene una solución exacta debido a que es un problema de muchos cuerpos. Para poder describirlo aceptablemente, se necesitan hacer una serie de aproximaciones. Una de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer

El movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones, debido a que son partículas más pesadas. Por lo tanto, podemos asumir que los núcleos se encuentran en posiciones fijas, con los electrones en un equilibrio instantáneo con ellos. Los núcleos son reducidos a una fuente de cargas positivas, la cual es externa a la nube electrónica. Esta es la aproximación de Born-Oppenheimer, en donde reducimos el problema a sólo ZN partículas con carga negativas, es decir sólo consideramos el movimiento de los electrones, los cuales se mueven bajo un potencial ejercido por los núcleos (potencial externo). El hamiltoniano de este sistema ahora se expresa como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.2)$$

La energía cinética \hat{T} y el potencial electrón-electrón \hat{V} de la Eq. (2.2) solamente dependen del número de electrones del sistema, sin importar el número de núcleos. El potencial externo \hat{V}_{ext} nos brinda la información específica del sistema (20).

2.1.2. Teorema de Hohenberg-Kohn

La teoría del funcional de la densidad (DFT) expresa la energía del estado fundamental como un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Esta teoría tiene sus orígenes en el modelo de Thomas-Fermi (21) para explicar la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos. El formalismo teórico en el que se basa el método actualmente fue establecido por Hohenberg y Kohn en 1964 (22) y generalizado más tarde por Levy (23). Hohenberg y Kohn propusieron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación

$$E_{HK}[n] = F[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})\nu(r) \quad (2.3)$$

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

Además probaron que:

1. En un sistema de N electrones, $F[n]$ es el único funcional de la densidad, es decir, no existen dos funciones del estado fundamental $\Psi_1 \neq \Psi_2$ (potenciales $\nu_1 \neq \nu_2$) que deriven en la misma densidad $n(\mathbf{r})$.

2.

$$E_{HK}[n] \geq E_{GS} \quad (2.5)$$

El funcional de la energía E_{HK} obedece un principio variacional, lo que implica que las energías resultantes siempre serán mayores o iguales a la energía del estado fundamental E_{GS} .

3.

$$E_{HK}[n_{GS}] = E_{GS} \quad (2.6)$$

El funcional de la energía E_{HK} alcanza la energía del estado fundamental con la densidad del estado fundamental n_{GS} .

2.1.3. Método de Kohn-Sham

Con el teorema de Hohenberg-Kohn (HK) se propone la construcción de un funcional de la energía que solamente depende de la densidad electrónica, pero no se da una expresión concreta para este funcional $F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$. Kohn y Sham (24) propusieron en 1965 una aproximación para el funcional $F[n]$, en la cual se transforma el problema de un sistema de muchas partículas interactuantes a un sistema de electrones independientes con la misma densidad $n(\mathbf{r})$, que se mueven bajo un potencial local efectivo, el cual simula las interacciones con los otros electrones. La energía de este sistema se expresa como:

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{ext}[n] \quad (2.7)$$

$$E_{xc}[n] = \langle \Psi_{MB} | \hat{T} | \Psi_{MB} \rangle - T_s[n] + \langle \Psi_{MB} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{MB} \rangle - E_H[n]. \quad (2.8)$$

La función de onda del sistema interactuante se denomina Ψ_{MB} , mientras que la función de onda del sistema de partículas independientes es un determinante de Slater, construido a partir de las funciones de onda monoeléctricas $\{\psi_n\}$. De este modo la energía cinética de las partículas independientes $T_s[n] = -\hbar^2/2m \sum_{n(occ)} \langle \psi_n | \nabla^2 | \psi_n \rangle$ depende sólo de la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n(occ)} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

Introduciendo el potencial de Hartree

$$\nu_H[n](\mathbf{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.10)$$

y la densidad de energía por partícula $\mu_{xc}[n](\mathbf{r})$, podemos escribir la energía de la siguiente forma:

$$E[n] = T_s[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) \underbrace{\left[\frac{1}{2}\nu_H[n](\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r}) \right]}_{\nu_{KS}[n](\mathbf{r})} \quad (2.11)$$

Si ahora minimizamos la Eq.(2.11) con respecto a la densidad $n(\mathbf{r})$ o resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham podemos obtener la energía del estado fundamental E_{GS} :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \nu_{KS}[n](\mathbf{r}) + \int d^3r n(\mathbf{r}') \frac{\partial \nu_{KS}[n]}{\partial n(\mathbf{r}')} \right) \psi_n &= \epsilon_n \psi_n \\ \updownarrow & \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underbrace{\nu_H[n](\mathbf{r}) + \nu_{xc}[n](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r})}_{\nu_{eff}[n](\mathbf{r})} \right) \psi_n &= \epsilon_n \psi_n \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde el potencial de intercambio-correlación $\nu_{xc}[n](\mathbf{r})$ está definido como:

$$\nu_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (2.13)$$

Debido a la dependencia entre el hamiltoniano de Kohn-Sham con la densidad y por lo tanto con la función de onda, la Eq.(2.12) debe resolverse con un campo autoconsistente. Mediante la introducción de la función de ocupación f_n ,

$$f_n = \begin{cases} 1 & \text{si el estado } n \text{ está ocupado} \\ 0 & \text{si el estado } n \text{ está desocupado,} \end{cases} \quad (2.14)$$

la energía del estado fundamental puede ser escrita como:

$$E[n] = 2 \sum_n f_n \epsilon_n - E_H[n_{GS}] - \int d^3r n_{GS}(\mathbf{r}) \nu_{xc}[n_{GS}](\mathbf{r}) + E_{xc}[n_{GS}] \quad (2.15)$$

con la densidad del estado fundamental como:

$$n_{GS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n f_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.16)$$

obtenida por la funciones de onda que son solución de la Eq.(2.12).

Con la teoría del funcional de la densidad de Kohn-Sham podemos calcular la energía del estado fundamental, así como su densidad, resolviendo un conjunto de ecuaciones monoeléctricas de Schrödinger. No obstante, tenemos que aproximar el funcional de intercambio-correlación. La aproximación de la densidad local (LDA) (24) fue la primera que se realizó. Esta aproximación consiste en asumir que la energía de intercambio-correlación puede ser localmente aproximada como la densidad de energía de intercambio-correlación de un gas homogéneo de electrones $\epsilon_{xc}^{unif}[n]$ (energía por partícula) en la densidad respectiva:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{unif}[n]. \quad (2.17)$$

La aproximación LDA supone que la energía de intercambio-correlación en cada punto de un sistema heterogéneo puede ser calculada a partir de la energía de un gas de electrones homogéneo. En la aproximación del gradiente generalizado (GGA) no sólo se considera a la densidad, sino que también a la variación de ésta (el gradiente de la densidad) para el cálculo de la energía de intercambio-correlación.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n, \nabla n). \quad (2.18)$$

Los funcionales GGA pueden ser construidos de manera que cumplan (algunas) condiciones exactas, o bien ajustándose a energías calculadas con un nivel superior de teoría o con valores experimentales. La parametrización introducida por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) (25), que es la empleada en este trabajo, pertenece a la primera clase de los GGAs.

2.1.4. Sistemas con Polarización de Espín

La generalización de la teoría de DFT se puede extender hacia sistemas que presentan polarización de espín, en donde la densidad de espín arriba es diferente a la densidad de espín abajo. En la naturaleza, el magnetismo es usualmente no colineal (los espines de los electrones están alineados de manera antiparalela). Sin embargo, existen sistemas magnéticos de interés los cuales son colineales (espines de electrones alineados de forma paralela) o lo más aproximado posible. En este caso, la magnetización $m(\mathbf{r})$ la podemos formular en término de dos densidades de espín: una densidad para los electrones con espín arriba $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y una densidad para los electrones con espín abajo $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Por lo tanto:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

$$m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

La energía total del estado fundamental es un funcional que es minimizado con respecto a las dos densidades de espín (26) (27).

$$E[n, m] = E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]. \quad (2.21)$$

La energía tendrá la forma adoptada por la Eq.(2.11). Los términos relacionados con la interacción de Coulomb se mantendrán como funcionales de la densidad total, pero T_s y E_{xc} serán funcionales de las dos densidades de espín. Las ecuaciones de Kohn-Sham que consideran las densidades de espín son las siguientes:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \nu_H[n](\mathbf{r}) + \nu_{xc,\sigma}[n](\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_{n,\sigma} = \epsilon_{n,\sigma} \psi_{n,\sigma}, \quad (2.22)$$

donde σ es el índice de espín y la densidad

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n |\psi_{n,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.23)$$

con el orbital ocupado más alto en energía determinado nuevamente por

$$\nu_{xc,\sigma} = \frac{\partial E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\partial n_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (2.24)$$

Estas ecuaciones son resueltas de manera autoconsistente, como en el caso de los sistemas que no presentan polarización de espín. Las diferencias son:

1. La densidad electronica es reemplazada por dos densidades de espín.
2. Se tienen que resolver las ecuaciones de una sola partícula para cada componente de espín y así obtener dos conjuntos de orbitales de KS.
3. El funcional de intercambio-correlación es dependiente del espín. Es el único término que forma parte del Hamiltoniano de una sola partícula que es explícitamente dependiente del espín.
4. El hecho de que un material sea o no magnético depende del balance de los términos de E_{xc} y T_s .

Finalmente, debido a los grados de libertad adicionales contenidos en la densidad de espín, las ecuaciones de KS regularmente tienen múltiples soluciones, correspondientes a diferentes configuraciones estables de espín. Si se quiere determinar cuál de estas soluciones es la del estado fundamental se necesita hacer una búsqueda exhaustiva (28).

2.1.5. VASP

En la siguiente sección se hará una breve descripción de cómo son resueltas las ecuaciones de Kohn-Sham en el paquete de software Vienna ab-initio simulation package (VASP) utilizado en esta tesis. Una explicación más detallada sobre la aproximación de ondas planas puede encontrarse en Payne et al. (29). El método PAW (Projected Augmented Waves) y su implementación pueden encontrarse en (30) y (31).

2.1.5.1. Ondas Planas

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham las funciones de onda son usualmente expandidas en un conjunto base. En este caso, el conjunto base son ondas planas. En un sistema periódico, cada función de onda puede escribirse como una función de Bloch.

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

donde $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ exhibe la misma periodicidad que el sistema y por lo tanto puede ser expandido en términos de los vectores del espacio recíproco \mathbf{G} :

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2/2 < E_{cut}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

El vector de onda \mathbf{k} se encuentra en la primera zona de Brillouin. E_{cut} es la energía de corte en el desarrollo de las ondas planas. En los métodos computacionales, se muestrea la zona de Brillouin con una malla finita de puntos \mathbf{k} , por ejemplo, utilizando una malla de Monkhorst-Pack (32). Las ecuaciones de Kohn-Sham se dividen en $N_{\mathbf{k}}$ (número de puntos \mathbf{k}) ecuaciones, las cuales pueden resolverse individualmente. Para sistemas que no presentan periodicidad (por ejemplo moléculas o cúmulos), el concepto de periodicidad es artificial. Sin embargo, estos sistemas pueden tratarse con una aproximación de supercelda, en donde los sistemas son colocados en celdas tridimensionales grandes con el fin de evitar las interacciones entre las imágenes. La aproximación de ondas planas es costosa para describir electrones fuertemente localizados, como electrones cercanos al núcleo. Estos electrones requieren un número grande de ondas planas para la expansión de las funciones periódicas y consecuentemente una energía de corte E_{cut} elevada, aumentando el tiempo de los cálculos. Para resolver este problema, no consideramos las ecuaciones de Kohn-Sham para describir a los electrones más profundos en energía (frozen core approximation) y sí para los electrones restantes (electrones de valencia), por medio del método PAW (projector augmentend-wave) (30) (31).

2.1.5.2. Ondas Planas Aumentadas con Proyectores

El método de ondas planas aumentadas con proyectores, PAW por sus siglas en inglés, separa el espacio en dos regiones: la región de los electrones internos Ω_a (esferas centradas en los átomos) y la región intersticial Ω_I (entre las esferas). En la región de los electrones internos, la función de onda que considera a todos los electrones (AE) $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ de estado n y punto \mathbf{k} se desarrollará con respecto a una serie de funciones de onda parciales AE $|\phi_i\rangle$

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}} |\phi_i\rangle \quad \text{en } \Omega_a. \quad (2.27)$$

Las funciones AE parciales son soluciones de la ecuación de Kohn-Sham que considera a todos los electrones, para un átomo de referencia esférico, situado en el sitio atómico \mathbf{R} , para diferentes número de momento angular $L = l, m$ y energías de referencia $\epsilon_{\alpha l}$. El índice i en la sumatoria hace referencia a \mathbf{R} , N , L y la energía de referencia α . La parte radial de la solución la podemos separar y las funciones AE parciales se pueden escribir en términos de los armónicos esféricos Y_{lm} .

$$\langle \mathbf{r} | \phi_i \rangle = \phi_i(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \phi_{Nl\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (2.28)$$

Adicionalmente pseudofunciones de onda parciales (PS)

$$\langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_i \rangle = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \tilde{\phi}_{Nl\alpha}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (2.29)$$

son generadas y tienen la característica de ser suaves dentro de las esferas y coincidir con las funciones de onda parciales AE afuera de éstas. Esto se logra con una expansión de $\tilde{\phi}_{Nl\alpha}$ con funciones de Bessel. Detalles de este desarrollo se pueden buscar en la referencia (31). Finalmente se introducen las pseudofunciones de onda, representadas usando ondas planas. Estas se definen como:

$$\langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | = \sum_i c_{i,n\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_i | \quad \text{en } \Omega_a \quad (2.30)$$

$$\langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} | = \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \quad \text{en } \Omega_I. \quad (2.31)$$

Las pseudofunciones de onda PS $\langle \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} |$ requieren un número modesto de ondas planas debido a que las funciones de onda parciales AE $\langle \phi_i |$, con todas las oscilaciones que presentan cerca del núcleo atómico (región Ω_a), son reemplazadas por pseudofunciones de onda parciales suaves PS $\langle \tilde{\phi}_i |$.

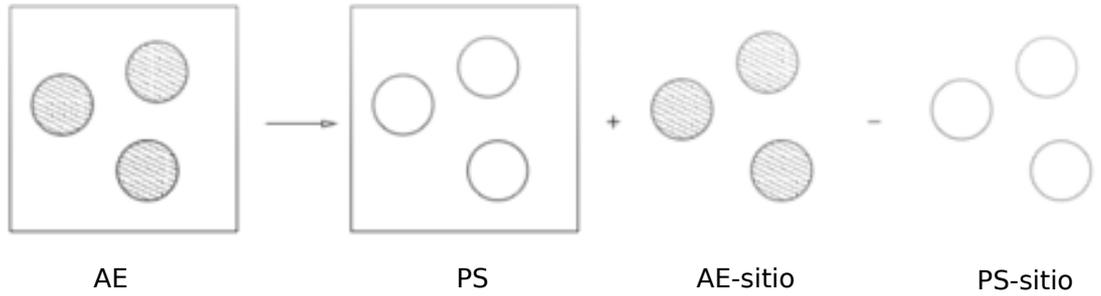


Figura 2.1: Representación de la función de onda/densidad en el método PAW. [En *J. Harl. The Linear Response Function in Density Functional Theory : Optical Spectra and Improved Description of the Electron Correlation. PhD thesis, Universität Wien, 2008.*]

La separación de la función de onda AE se representa en la figura (2.1). Esta función AE (esferas pintadas), se describe por una función de onda PS $|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$, la cual es suave en todo el espacio y corresponde a la función AE en la región intersticial. Se expande con una base de ondas planas y para corregir el error de la función PS se agrega un término AE in situ dentro de las regiones de las esferas Ω_a . Las contribuciones ya contabilizadas por las funciones PS se expresan finalmente mediante funciones de onda parciales PS y se restan. La misma separación se hace para la densidad. La implementación en VASP de este método se puede buscar en (31).

2.1.5.3. Interacción de Coulomb on-site: Método DFT + U

Cuando es utilizada la aproximación de DFT-L(S)DA para obtener la estructura electrónica de un material, el cual contiene átomos con la capa de valencia d o f parcialmente llena (como un metal de transición o un óxido de un metal de transición), ésta predice estados metálicos de más baja energía en lugar de los estados aislantes encontrados experimentalmente. El origen de esta falla en DFT-L(S)DA en los metales de transición está asociada a la descripción inadecuada de la fuerte repulsión que presentan los electrones $3d$ y los f , aunque también pueden verse afectados electrones p localizados. Usualmente la fuerza de las interacciones se describe por los parámetros U (Coulomb) y J (intercambio), los cuales pueden obtenerse de cálculos de primeros principios y de manera semiempírica.

El método de DFT + U tiene como principal objetivo describir de manera más apropiada la interacción de Coulomb entre los electrones localizados, la cual no es descrita correctamente por los funcionales de tipo LDA y GGA. El tratamiento se lleva a cabo sumando un término de tipo Hubbard al hamiltoniano del sistema. Las correcciones de DFT + U en los cálculos de primeros principios pueden introducirse de maneras diferentes. Las dos principales son las introducidas por Liechtenstein et al. (33), en donde los parámetros U y J son independientes, y la propuesta por Dudarev et al. (34):

$$E_{LSDA+U_{ef}}^l = E_{LSDA} + \frac{U - J}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(n_{l,\sigma} - n_{l,\sigma}^2 \right) \right] \quad (2.32)$$

donde la sumatoria es realizada sobre el momento orbital ($l, l' = -2, -1, \dots, 2$ en el caso de electrones d), para una proyección de espín σ dada. El número total de electrones N_{σ} es obtenido como $N_{\sigma} = \sum_l n_{l,\sigma}$. La forma simplificada introducida por Dudarev considera un sólo parámetro efectivo $U_{ef} = U - J$ que explica la interacción de Coulomb, despreciando así cualquier término multipolar de orden superior. Esta aproximación implementada en VASP se utilizó en esta tesis.

2.2. Propiedades Ópticas de Sólidos

2.2.1. Oscilador de Lorentz

La teoría clásica de la absorción y la dispersión de la radiación electromagnética se debe principalmente a los modelos de Lorentz y Drude. El modelo de Lorentz es aplicable a materiales con energía de brecha prohibida E_g ; su análogo en mecánica cuántica incluye todas las transiciones interbanda, es decir, todas las transiciones en las cuales el estado final del electrón está en una banda diferente pero sin cambio en el vector \mathbf{k} de la zona de Brillouin. El modelo de Drude es utilizado para describir metales de electrones libres; su análogo mecanico-cuántico incluye las transiciones intrabanda, en las cuales si hay cambio en el vector \mathbf{k} . Estos modelos nos sirven como punto de

partida para poder entender las propiedades ópticas en sólidos, ya que sus contrapartes en mecánica cuántica pueden ser entendidos como extensiones de los modelos clásicos. En esta sección se abordará el oscilador de Lorentz como modelo para describir las propiedades ópticas en los sistemas estudiados.

Considere un átomo con los electrones enlazados al núcleo de la misma manera en la que una pequeña masa puede estar enlazada a una masa mayor mediante un resorte. Este es el modelo de Lorentz (35). El movimiento de un electrón enlazado al núcleo esta descrito por,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{loc}, \quad (2.33)$$

donde m y e son la masa y carga del electrón respectivamente. El campo \mathbf{E}_{loc} es el campo eléctrico local actuando sobre el electrón como una fuerza motora. El término $m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ representa el amortiguamiento viscoso y provee un mecanismo de pérdida de energía. El mecanismo de pérdida actual es el mecanismo de pérdida para un átomo libre pero surge de varios mecanismos de dispersión en un sólido. El término de amortiguamiento en la ecuación (2.33) esta escrito en la forma en la cual a menudo aparece para describir la conductividad eléctrica en los metales. El término $m\omega_0^2 \mathbf{r}$ hace referencia a la ley de Hooke.

En el contexto del modelo clásico, hay dos aproximaciones en la ecuación de Lorentz (2.33). Se supone que el núcleo tiene una masa infinita por lo tanto se debe de ocupar la masa reducida del sistema, que corresponde a la masa del electrón. Además despreciaremos el término de fuerza que es debido a la interacción del electrón con el campo magnético ($-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}/c$). Esto es debido a que la velocidad del electrón es despreciable comparada con la velocidad de la luz.

El campo eléctrico local varía en el tiempo como $\exp(-i\omega t)$, por lo tanto la solución a la ecuación (2.33) es,

$$\mathbf{r} = \frac{-e\mathbf{E}_{loc}/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}, \quad (2.34)$$

y el momento dipolar inducido es,

$$\mathbf{p} = \frac{e^2 \mathbf{E}_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}, \quad (2.35)$$

Para poder describir campos que dependen del tiempo, es importante ser consistente con la forma en la que hacemos cambiar el tiempo. El uso de una variación de tiempo $\exp(-i\omega t)$ lleva a un índice de refracción complejo $\hat{n} = n - ik$ en lugar del convencional $\hat{n} = n + ik$. Supongamos ahora que el desplazamiento \mathbf{r} es suficientemente pequeño que existe una relación lineal entre \mathbf{p} y \mathbf{E}_{loc} , esto es:

$$\mathbf{p} = \hat{\alpha}(\omega) \mathbf{E}_{loc} \quad (2.36)$$

donde $\hat{\alpha}$ es la polarizabilidad atómica dependiente de la frecuencia. De las ecuaciones (2.35) y (2.36), la polarizabilidad para un átomo monoeléctrico se expresa como:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.37)$$

La polarizabilidad es un número complejo debido a la inclusión de un término de amortiguamiento. Como resultado de eso, la polarización difiere en fase del campo local en todas las frecuencias. Si tenemos N átomos por unidad de volumen, la polarización macroscópica es:

$$\mathbf{P} = N\langle \mathbf{p} \rangle = N\hat{\alpha}\langle \mathbf{E}_{loc} \rangle = \chi_e \mathbf{E} \quad (2.38)$$

Para establecer una conexión entre la polarizabilidad atómica microscópica con la susceptibilidad eléctrica macroscópica, es necesario conocer la relación entre el campo microscópico \mathbf{E}_{loc} y el campo macroscópico \mathbf{E} . Con el campo local de Lorentz podemos deducir que $\langle \mathbf{E}_{loc} \rangle \neq \mathbf{E}$ ya que $\langle \mathbf{E}_{loc} \rangle$ es un promedio sobre los sitios atómicos y no sobre las regiones entre éstos. Esta es la relación de Clausius-Mossoti, en la cual el campo local de Lorentz tiene una magnitud de

$$E_{tot} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P. \quad (2.39)$$

Sin embargo, para los metales de electrones libres, podemos argumentar que al no estar enlazados los electrones de conducción, el campo sentido por los electrones de conducción es sólo en promedio el campo macroscópico \mathbf{E} . Por lo tanto, debemos dejar $\omega_0 = 0$ en la ecuación (2.33) ya que los electrones de conducción no están enlazados. El resultado es el modelo de Drude para metales. Si en cambio, nosotros mantenemos el término de la fuerza restauradora y seguimos asumiendo por simplicidad que $\langle \mathbf{E}_{loc} \rangle = \mathbf{E}$, tenemos un modelo que contiene todas las características esenciales para describir las propiedades ópticas; pero hay que recordar que en el análisis detallado de sólidos reales, es necesario considerar cuidadosamente cuál es el campo correcto a utilizar. Continuando con nuestras suposiciones, tenemos que:

$$\hat{\mathbf{P}} = N\hat{\alpha}\mathbf{E} = \chi_e \mathbf{E} \quad (2.40)$$

Ahora estamos listos para obtener una expresión de la función dieléctrica en términos de la de polarizabilidad atómica. Pero ahora tenemos incluido explícitamente un mecanismo de pérdida de energía, con el resultado de que la polarizabilidad atómica ahora es compleja. Esto significa también que los campos \mathbf{E} , \mathbf{P} , y \mathbf{D} no están en fase. La manera más conveniente para manejar esto es generalizar algunos resultados anteriores. Se define un desplazamiento eléctrico complejo $\hat{\mathbf{D}}$ tal que

$$\hat{\mathbf{D}} = \hat{\epsilon}\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{E}}^{ext} \quad (2.41)$$

Esto es equivalente a definir $\hat{\mathbf{D}}$ como

$$\hat{\mathbf{D}} = \mathbf{D} + i\left(\frac{4\pi}{\omega}\right)\mathbf{J} \quad (2.42)$$

Generalmente las cantidades físicas \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{J} , etc. están escritas en notación compleja como

$$\hat{\mathbf{D}} = \mathbf{D}_0 \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.43)$$

porque esta notación muestra explícitamente la fase, además de simplificar en gran medida las manipulaciones matemáticas. Los valores de estas cantidades físicas son obtenidos tomando la parte real de las expresiones complejas usadas para representarlas. A pesar de que $\hat{\mathbf{D}}$ también puede estar escrito en notación compleja, los valores para la magnitudes que representa, no se obtienen tomando la parte real de $\hat{\mathbf{D}}$. La cantidad $\hat{\mathbf{D}}$ es compleja y se representa por las dos magnitudes reales \mathbf{D} y \mathbf{J} . Los valores para $\hat{\mathbf{D}}$ deben de ser obtenidos tomando las partes reales para \mathbf{D} y \mathbf{J} , del lado derecho de la ecuación (2.42),

$$\hat{\mathbf{D}} = \text{Re}(\hat{\mathbf{D}}) + i\left(\frac{4\pi}{\omega}\right)\text{Re}(\mathbf{J}). \quad (2.44)$$

De la ecuaciones (2.40) y (2.41) obtenemos

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N \hat{\alpha} \quad (2.45)$$

Considerando la ecuación (2.37) la función dielectrica compleja se convierte en

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.46)$$

La función dieléctrica compleja $\hat{\epsilon}$ es expresada en términos de sus componentes reales e imaginarios (ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente) utilizando la siguiente relación:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \hat{n}^2/\mu \quad (2.47)$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 son obtenidos de la siguiente manera:

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2)/\mu \quad (2.48)$$

$$\epsilon_2 = 2nk/\mu \quad (2.49)$$

μ representa la permeabilidad magnética, n el índice de refracción y k el coeficiente de extinción del material. Para materiales no magnéticos, la permeabilidad magnética μ es igual a la unidad, por lo que utilizando las definiciones anteriores y la ecuación (2.46) obtenemos

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.50)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.51)$$

Si consideramos átomos con más de un electrón, podemos extender los resultados previos. Sea N_j la densidad de electrones enlazados con frecuencia de resonancia ω_j . Entonces,

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega_j} \quad (2.52)$$

$$\sum_j N_j = N \quad (2.53)$$

En mecánica cuántica, la ecuación equivalente para obtener la función dieléctrica se expresa como

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (2.54)$$

En las ecuaciones (2.52) y (2.54), algunos términos adquieren un significado diferente. En la ecuación (2.52) ω_j es la frecuencia de resonancia de un electrón enlazado, mientras que en la ecuación (2.54) es la frecuencia de transición entre dos estados atómicos, separados por una energía de $\hbar\omega_j$. La fuerza del oscilador, f_j , es una medida de la probabilidad relativa de una transición cuántica. Las fuerzas del oscilador satisfacen una regla de suma

$$\sum_j f_j = 1 \quad (2.55)$$

que es la análoga cuántica de la ecuación (2.53).

La dependencia de la frecuencia de ϵ_1 y ϵ_2 es ilustrada gráficamente en la figura (2.2), para un sólido conformado por un conjunto de átomos clásicos monoeléctricos. La figura muestra que ϵ_1 crece conforme se incrementa la frecuencia, a excepción de una región estrecha cercana a ω_0 . Esto se conoce como una dispersión normal. Sin embargo, existe una región cercana a ω_0 en donde ϵ_1 decrece mientras aumenta la frecuencia. Este comportamiento de ϵ_1 se conoce como una dispersión anómala. Si derivamos la ecuación (2.50) e igualamos a cero, obtenemos el ancho de la región en donde esta presente la dispersión anómala

$$(\omega_0^2 - \omega_m^2)^2 = \pm \omega_0^2 \Gamma^2 \quad (2.56)$$

donde ω_m es la frecuencia en la que ϵ_1 es un máximo o un mínimo. Si la región de la dispersión anómala es lo razonablemente pequeña, $\omega_m \approx \omega_0$,

$$(\omega_0 - \omega_m) = \pm \frac{\Gamma}{2} \quad (2.57)$$

y el ancho total de la región de dispersión anómala es Γ . Sin la presencia de un mecanismo de pérdida de energía, hay una singularidad en ω_0 . Si

$$\Gamma \approx 0 \quad (2.58)$$

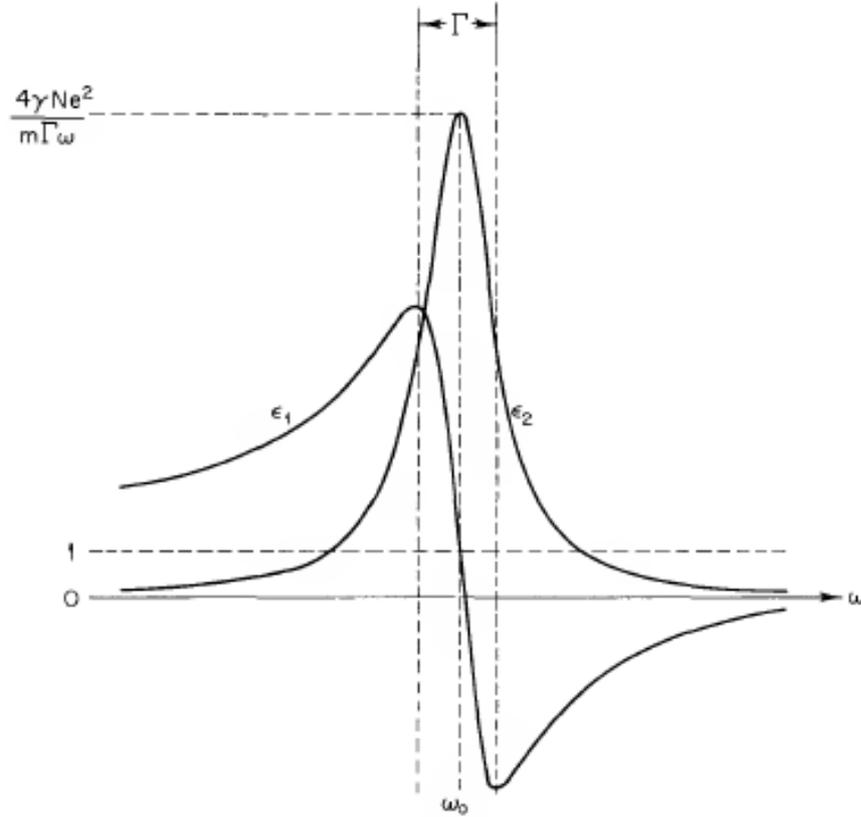


Figura 2.2: Dependencia de la frecuencia de ϵ_1 y ϵ_2 .

la gráfica de ϵ_2 en función de ω es una curva en forma de campana, que es simétrica alrededor de ω_0 . Los valores pequeños de Γ comparados contra ω_0 causan pequeñas distorsiones. De la ecuación (2.51) podemos encontrar que el valor máximo de ϵ_2 es

$$\epsilon_2(max) = \frac{4\pi Ne^2/m}{\Gamma\omega_0} \quad (2.59)$$

suponiendo que el máximo se produce exactamente en ω_0 . Además, el ancho total de la curva de ϵ_2 a la mitad del máximo es Γ . La figura (2.3) muestra las contribuciones de la polarizabilidad electrónica a la función dieléctrica. Existen otras contribuciones a la función dieléctrica que también son descritas por el modelo de Lorentz, por ejemplo en cristales iónicos, en la región del infrarrojo, hay una polarización y un espectro de absorción relacionados con la excitación de los modos vibracionales en los iones por medio de la radiación electromagnética.

La figura (2.3) muestra la polarizabilidad en un material que tiene de tres modos discretos de oscilación. A pesar de que todos los modos de oscilación contribuyen a la polarizabilidad y la constante dieléctrica, las contribuciones de los movimientos iónicos son pequeñas a frecuencias ópticas debido a la gran inercia de los iones en

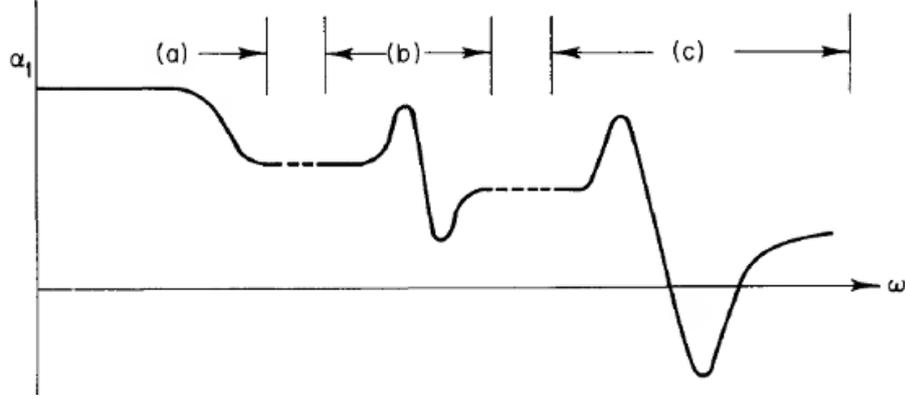


Figura 2.3: Dependencia de la polarizabilidad con respecto a la frecuencia. Se muestran las contribuciones a la polarizabilidad derivadas de la orientación de (a) dipolos permanentes (microondas), (b) vibraciones de la red (infrarrojo), y (c) desplazamiento de electrones (visible y ultravioleta).

comparación con los electrones. Consideraremos únicamente contribuciones electrónicas en la constante dieléctrica. En ese contexto, la constante dieléctrica de baja frecuencia de un material significará la constante dieléctrica en el extremo de baja frecuencia de la región visible, pero es una frecuencia alta en comparación con las vibraciones de la red o de las oscilaciones moleculares en el cristal.

Ahora queremos considerar las implicaciones de la dependencia de ϵ_1 y ϵ_2 con la frecuencia, para las propiedades ópticas de los sólidos. La reflectividad de los sólidos en incidencia normal esta dada por

$$\mathbf{R} = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.60)$$

El índice de refracción n y el coeficiente de extinción k los podemos obtener por medio de las ecuaciones (2.48) y (2.49), considerando que el material no es magnético

$$n = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (2.61)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (2.62)$$

El coeficiente de absorción α está relacionado con el coeficiente de extinción por medio de

$$\alpha = 2 \frac{\omega k}{c} \quad (2.63)$$

donde c es la longitud del paso óptico. Esta cantidad es importante para el estudio de los sólidos, ya que nos indica cómo el sistema interactúa con la radiación electromagnética,

provocando transiciones entre los estados electrónicos de la banda de valencia a la banda de conducción. Estas transiciones son las que determinan las propiedades químicas y físicas del material.

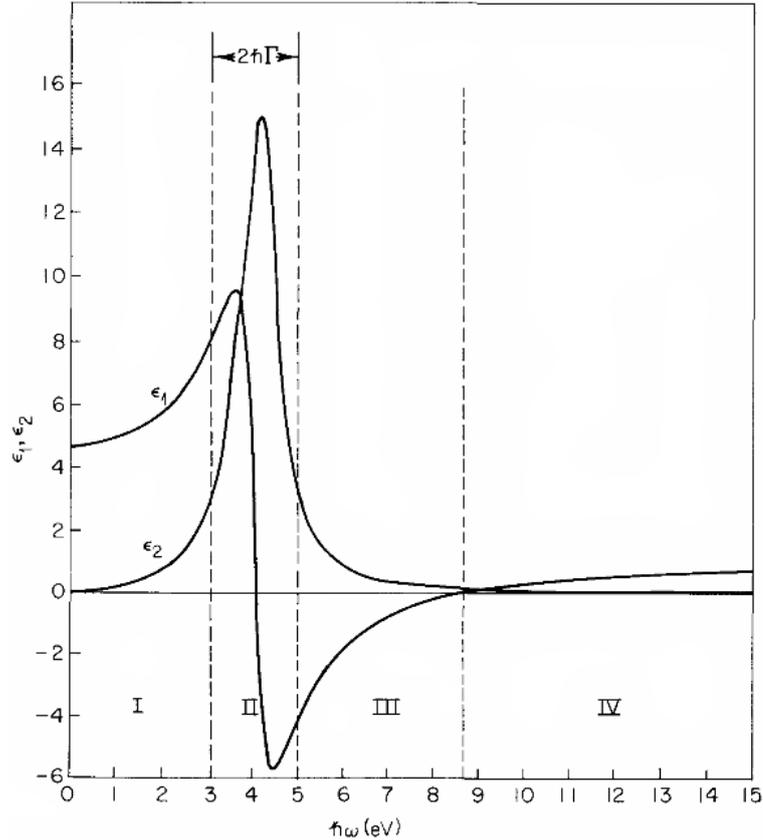


Figura 2.4: Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 . Las curvas son calculadas para el caso en el que $\hbar\omega_0 = 4 \text{ eV}$, $\hbar\Gamma = 1 \text{ eV}$, y $4\pi N e^2/m = 60 \text{ eV}$. El inicio de la región **IV** está definido por $\epsilon_1 = 0$.

Con las ecuaciones (2.51), (2.50), y (2.60)–(2.63), podemos analizar el comportamiento dependiente de la frecuencia de un sólido en términos de si es principalmente reflectante, absorbente o transparente. Los resultados se recopilan en las figuras (2.4)–(2.8). En la región **I**, $\omega \gg \omega_0$, $\epsilon_2 = 2nk = 0$, y $\epsilon_1 = n^2 - k^2 > 1$. Podemos así concluir que $k = 0$, $n > 1$, y $\epsilon_1 = n^2$. El índice de refracción típico de materiales aislantes, como KCl, tiene un valor aproximadamente 1.5 en la región **I**. Por lo tanto, la región **I** se caracteriza por una transparencia alta, sin absorción, y una reflectividad pequeña para aislantes. Esto se ilustra en la figura 6, para la reflectividad del KCl. Debido a que el tratamiento desarrollado aquí no incluye correcciones de campo local, no es cuantitativamente aplicable a materiales altamente iónicos. Sin embargo, para materiales altamente polarizables, como Si y Ge, probablemente no hay necesidad

incluir las correcciones debidas al campo local.

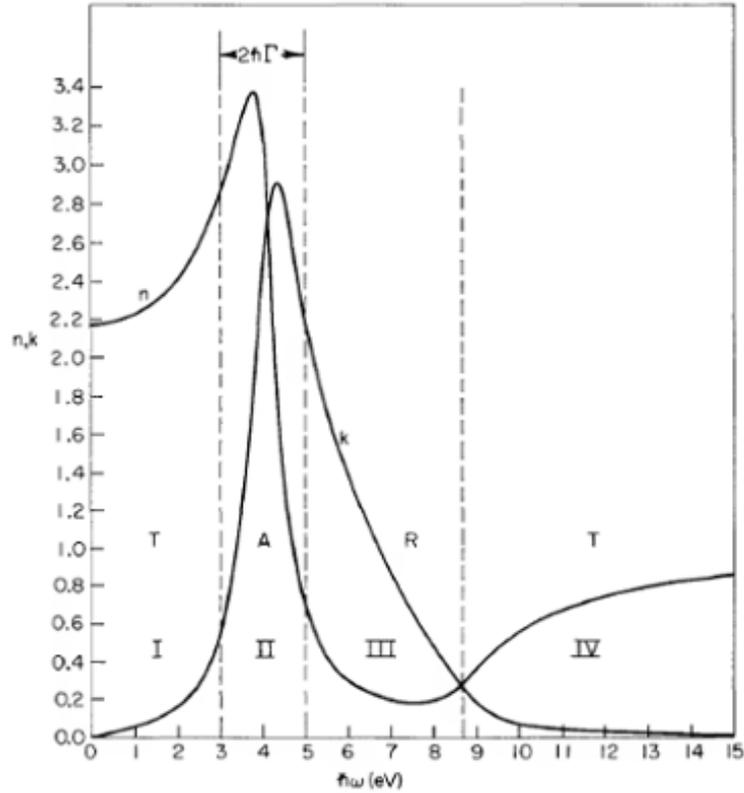


Figura 2.5: Dependencia espectral de n y k . Las curvas son calculadas a partir de los valores de ϵ_1 y ϵ_2 dados en la fig. (2.4). Las regiones **I**, **II**, **III**, y **IV** pueden ser vistas como transmitiendo (**T**), absorbiendo (**A**), reflejando (**R**), y transmitiendo (**T**) respectivamente. Estos resultados toman en cuenta las consideraciones de la ecuación (2.60) y que la absorción fuerte tiene lugar sólo en el vecindario de una frecuencia de transición.

La dificultad con la aplicación de las fórmulas desarrolladas a materiales reales, incluso en ausencia de correcciones de campo locales, es que los materiales reales corresponden a una colección de osciladores de Lorentz, con diferentes frecuencias distribuidas por bandas. No obstante, si pensamos que la frecuencia de un oscilador de Lorentz corresponde a la transición a través de la brecha prohibida de un aislante o un semiconductor, podemos hacer algunas estimaciones de las propiedades ópticas.

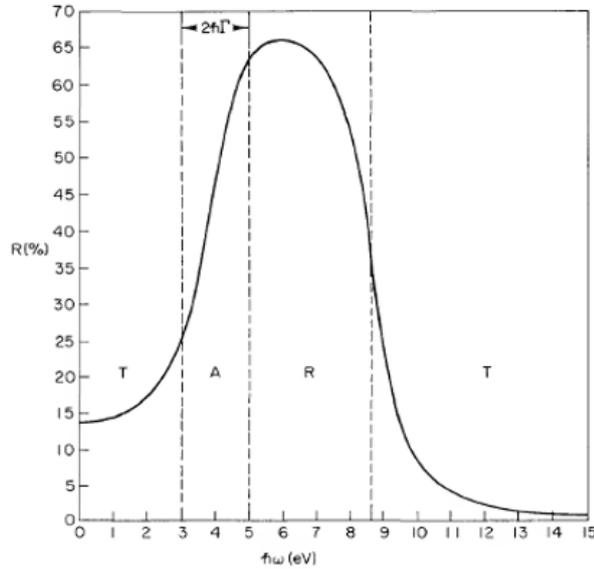


Figura 2.6: Dependencia espectral de la reflectividad. La curva es calculada a partir de los valores de n y k dados en la fig. (2.5).

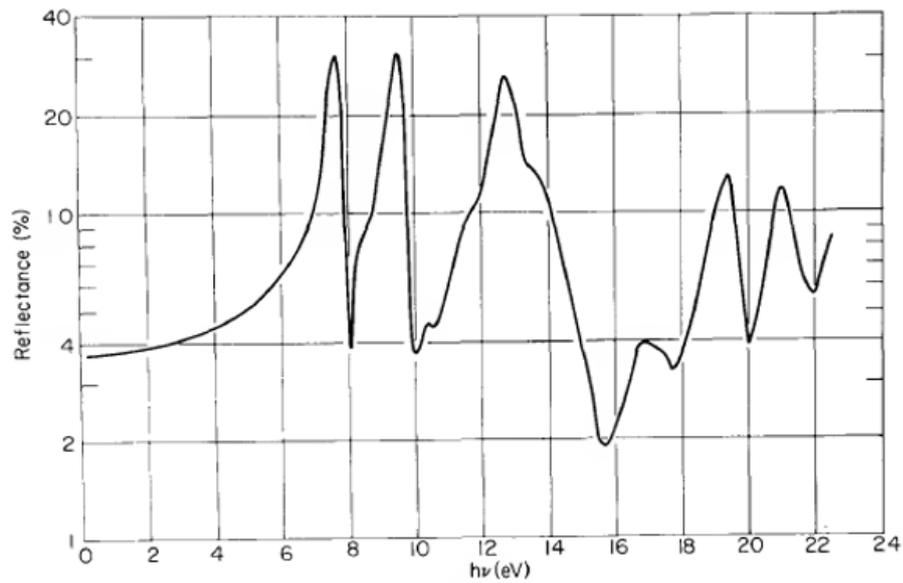


Figura 2.7: La dependencia espectral de la reflectancia para KCl [En *H. R. Philipp and H. Ehrenreich., Phys. Rev., 131:2016–2022, Sep 1963*]. La región de transparencia se extiende hasta aproximadamente 7 eV. Energías por arriba de este valor muestran una serie de picos bien definidos relacionados a bandas estrechas de energía y excitones.

Incluso podemos incluir efectos aproximados de la estructura de bandas usando una masa efectiva en lugar de la masa del electrón libre. Por ejemplo, en la figura (2.8) se muestra que la reflectividad del Si crece fuertemente alrededor de 3 eV. Esto corresponde a una frecuencia $\omega_0 = 4.5 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$. Si tomamos esto como un valor aproximado para la frecuencia promedio del resorte para ser utilizado en la ecuación (2.50), y asumiendo cuatro electrones de valencia por cada átomo de Si, cada uno con la masa del electrón libre, obtenemos $\epsilon_1(\omega \rightarrow 0) = 15$. Esto está en buen acuerdo con el valor experimental de baja frecuencia $\epsilon_1 = 12$.

El índice de refracción para materiales más polarizables como el Si y Ge es más grande que para aislantes iónicos. Para Si, $n = 3.5$, y para Ge a frecuencias bajas, $n = 4$. Como resultado, la reflectividad puede ser apreciable en la región **I** aunque no hay absorción. La reflectividad se genera por la corriente de polarización inducida correspondiente a los electrones de valencia oscilando fuera de fase con la radiación incidente. No hay una absorción para este proceso, pero la interferencia del haz incidente con las ondas re-irradiadas por los electrones de valencia conducen a una reflectividad considerable.

El hecho de que el modelo de Lorentz sea cualitativamente correcto para describir semiconductores y aislantes está también relacionado a la dependencia de ϵ_1 con la brecha prohibida. Por lo tanto, si identificamos a $\hbar\omega_0$ como aproximadamente la energía de la brecha prohibida, entonces ϵ_1 deberá disminuir conforme se incremente $\hbar\omega_0$. Las brechas prohibidas para Ge, Si y KCl son, respectivamente, 0.8, 1.1 y 7.5; mientras que las constantes dieléctricas de frecuencia baja son, respectivamente, 4, 3.5 y 1.5.

La región **II** de las figuras (2.4)–(2.6) está caracterizada por una absorción fuerte. De igual forma puede haber una reflectividad considerable en esta región. Esto simplemente nos indica que a pesar de que los valores de n y k pueden ser grandes, llevando a una reflectividad apreciable, la luz que no es reflejada es fuertemente absorbida en el material.

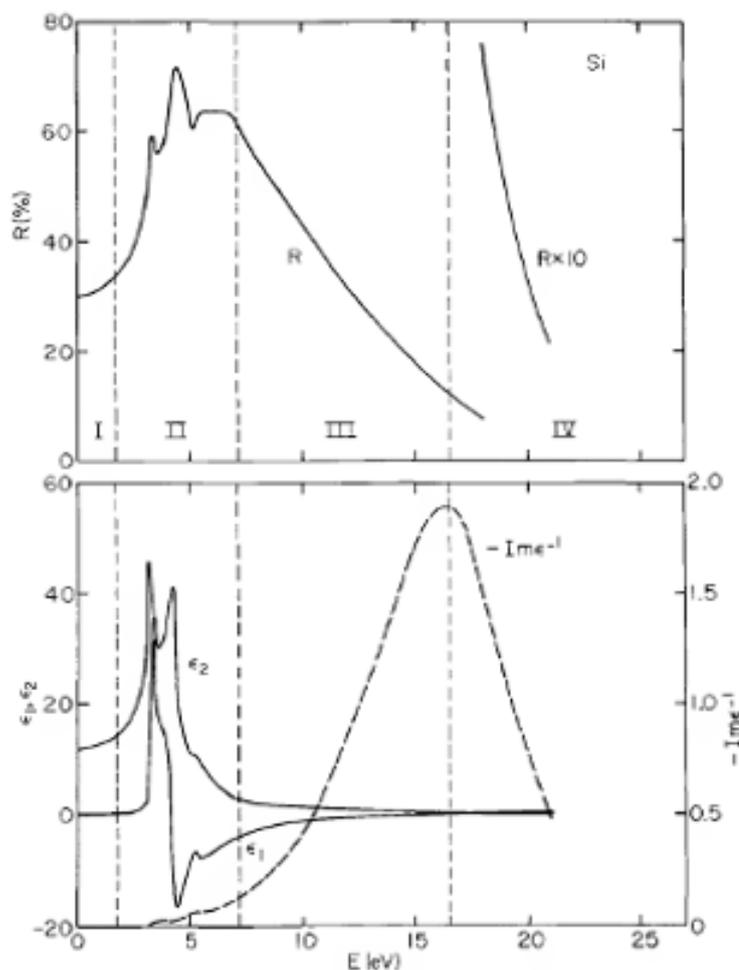


Figura 2.8: La dependencia espectral de la reflectancia y funciones dieléctricas para el Si [En *H. R. Philipp and H. Ehrenreich., Phys.Rev., 129:1550-1560, Feb 1963*]. Las regiones **I**, **II**, **III**, y **IV** corresponden a las regiones con la misma designación que en las figs. (2.2), (2.4), y (2.5).

En la región **III**, $\omega \gg \omega_0$, y los electrones del aislante tienen una respuesta como si fueran electrones libres. Esto es gracias a que la energía del fotón es mucho más grande que la energía de enlace del electrón. Por lo tanto, un aislante tiene una reflectancia metálica. Para aislantes buenos, esta región se encuentra en el ultravioleta y no puede ser observada visualmente. Sin embargo, para semiconductores como Ge y Si, la brecha prohibida está en el infrarrojo y la región de reflectancia metálica se encuentra en el visible. Esto implica que el KCl sea transparente al ojo, pero Ge y Si tengan un brillo metálico.

El inicio de la región **IV** está definido por $\epsilon_1 = 0$. Esto sucede en la frecuencia

ω_p , conocida como la frecuencia de plasma. De la ecuación (2.50), asumiendo que $\omega \gg \omega_0 \gg \Gamma$, tenemos

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad (2.64)$$

2.2.2. Cálculo de las Propiedades Ópticas

En esta sección se describirá el cálculo de la función dieléctrica, utilizando la subrutina *LOPTICS* implementada en el código de VASP. Para mayor detalles del método y su implementación en VASP, consultar las referencias (36) y (37). Las propiedades ópticas se calcularon con la aproximación de fase aleatoria (RPA, por sus siglas en inglés), sin tomar en cuenta los efectos de campo locales, es decir, los cambios en la parte periódica del potencial no se van a considerar bajo esta aproximación. Las transiciones interbanda solamente son consideradas, lo que permite describir de manera razonable materiales que tienen energía de brecha prohibida. Sin embargo, para materiales con estados parcialmente ocupados, como metales, son posibles las transiciones entre una misma banda. Estas transiciones, conocidas como intrabanda, conducen al denominado término de Drude, que es responsable del apantallamiento metálico a frecuencias bajas y vectores de onda \mathbf{q} pequeños, y es determinado por la frecuencia de plasma de intrabanda. Las transiciones intrabanda no fueron objeto de estudio del presente trabajo. La función dieléctrica es calculada después de que se ha determinado el estado fundamental del sistema. La parte imaginaria es determinada por medio de una suma sobre estados vacíos de la siguiente forma:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2\omega_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_\beta q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^* \quad (2.65)$$

donde los índices α y β son los componentes cartesianos del tensor, e_α y e_β los vectores unitarios a lo largo de las tres direcciones, c y v las bandas de conducción y valencia respectivamente, $\epsilon_{c\mathbf{k}}$ la energía de la banda de conducción y $\epsilon_{v\mathbf{k}}$ la energía de la banda de valencia, y $u_{c\mathbf{k}}$ es la parte periódica de los orbitales en el punto \mathbf{k} . La parte real de la función dieléctrica $\varepsilon^{(1)}$ es obtenida mediante una transformación de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega', \quad (2.66)$$

donde P denota el valor principal.

2.3. Calibración: propiedades ópticas y estructurales de sistemas representativos

Con el objetivo de validar el método teórico utilizado para el cálculo de las propiedades ópticas y tener un punto de partida para la descripción de estas mismas propiedades en las superficies de rutilo (110), se estudiaron tres sistemas de referencia: carbono en la fase diamante, silicio y sodio. Estos sistemas seleccionados tienen la característica de pertenecer a diferentes tipos de materiales (aislante, semiconductor y metal respectivamente), lo que les otorga diferente estructura electrónica. Las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción son las que determinan las propiedades ópticas en un sólido. Como se ha mencionado en el capítulo 2, hay dos tipos de transiciones: las intrabanda y las interbanda; cada una de ellas es representativa de un material. Las interbanda son las predominantes en materiales con una energía de brecha prohibida (aislantes y semiconductores), mientras que las intrabanda en metales, donde no hay una energía de brecha prohibida.

El modelo utilizado para calcular la función dieléctrica y así las demás propiedades ópticas no considera las transiciones intrabanda, lo que nos imposibilitaría la descripción correcta de un metal, en este caso el sodio. Esta es la razón por la cual primero se estudian estos sistemas representativos antes que las superficies. Al final de este capítulo se estudia la fase de TiO_2 rutilo en bulto. Al igual que el silicio, el TiO_2 es un semiconductor, por lo que se espera poder describir de manera adecuada sus propiedades.

2.3.1. Diamante

Con el fin de obtener la estructura electrónica se realizó una optimización de los parámetros de red de la celda unitaria del diamante. La parametrización propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) para la aproximación del gradiente generalizado (GGA) fue utilizada en los cálculos, junto con un desarrollo de los orbitales de Kohn-Sham en una base de ondas planas. Se empleó un corte en la energía cinética de las ondas planas de 600 eV . La zona de Brillouin fue muestreada con una malla Monkhorst-Pack de $15 \times 15 \times 15$, resultando en 120 puntos \mathbf{k} en la zona irreducible. Los electrones de valencia fueron tratados explícitamente y las interacciones entre estos y los electrones del núcleo con el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW). El pseudopotencial utilizado para el carbono contempla 4 electrones de valencia ($2s^2 2p^2$). La estructura de equilibrio fue determinada realizando optimizaciones con el algoritmo del gradiente conjugado. Las fuerzas en los sitios atómicos se consideraron convergidas hasta que eran menores o iguales a $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$. La densidad de estados y la energía total del sistema se calcularon con una integración por medio de tetraedros, con las correcciones de Blöchl. La celda representativa del diamante es mostrada en la figura (2.9).

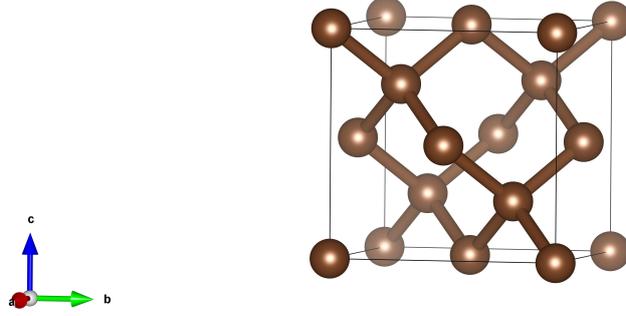


Figura 2.9: Celda representativa del diamante

La celda representativa del diamante es cúbica, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y con un parámetro de red calculado de $a = 3.572 \text{ \AA}$. El valor experimental reportado es de $a = 3.567 \text{ \AA}$ (38), lo que implica un error porcentual del 0.14 %. Este error es aceptable, por lo que todos los resultados posteriores se realizaron a partir del parámetro de red obtenido. La distancia de enlace C-C obtenida es más grande que la distancia experimental debido a que el parámetro de red de la estructura relajada es mayor, pero esta diferencia es pequeña y no tiene un efecto en el enlace. La energía de brecha prohibida calculada es de $E_g = 4.15 \text{ eV}$. Comparada con la energía de brecha experimental, la cual es $E_g = 5.47 \text{ eV}$, el resultado obtenido es más pequeño y concuerda con resultados previos realizados con el mismo nivel de teoría, en donde se observa la tendencia de DFT por subestimar esta energía. El error asociado entre E_g obtenido y el valor reportado experimentalmente es de 24 %. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla (2.1).

Tabla 2.1: Parámetros estructurales a (\AA), distancia de enlace (\AA) y energía de brecha prohibida E_g (eV) calculados para diamante

	a	Distancia (C-C)	E_g
PBE	3.572	1.547	4.15
Exp	3.567	1.545	5.47

Las figuras (2.11) y (2.12) muestran la densidad de estados total (DOS) y la separada por momento angular (pDOS) para un átomo de C en la estructura. Al tratarse de un material aislante, se observa una separación entre la banda de valencia y la banda

de conducción del material. Esta separación en energía es lo que se conoce como energía de brecha prohibida E_g . Podemos notar una mayor contribución de los estados p cerca del nivel de Fermi, mientras que los estados s del material se encuentran más profundos en energía. La banda de conducción está formada principalmente por estados p desocupados, aunque cerca del valor de E_g los estados s y p están prácticamente en la misma proporción. Por lo tanto, las transiciones electrónicas que tendremos cerca del nivel de Fermi serán de estados p a estados p y s desocupados [$p \rightarrow (p^*, s^*)$], pero las más probables serán de estados p a estados s desocupados debido a las reglas de selección para las transiciones electrónicas. En la figura (2.10) se muestra el espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia del diamante. Este espectro está relacionado con las densidades de estado calculadas para el diamante, específicamente para observar la banda de valencia. Podemos observar que el espectro y las densidades de estado son similares, lo que nos permite confirmar la validez de la estructura electrónica obtenida. La densidad de estados nos da información más detallada de cómo está conformada la banda de valencia, ya que podemos identificar la composición de ésta. En cambio, el espectro de fotoemisión no nos da esa información.

Con respecto a la función dieléctrica obtenida, la parte imaginaria comienza a ser diferente de cero a partir de un valor de 4.72 eV . Este valor es ligeramente más grande que la energía de brecha prohibida y esto se debe a que las transiciones interbanda sólo son posibles cuando $\hbar\omega > E_g$. La parte imaginaria es la que tiene una mayor contribución en el coeficiente de absorción, lo cual podemos observar en la figura (2.13). La absorción inicia aproximadamente en el mismo valor en donde cambia la parte imaginaria de la función dieléctrica. El máximo en la absorción está en un valor de 11.31 eV , el cual corresponde a longitudes de onda propias del ultravioleta.

El diamante es un material aislante, por lo tanto debe de ser transparente. Esto implica que el diamante tiene un índice de refracción bajo para valores pequeños de $\hbar\omega$, lo que podemos comprobar con el índice de refracción calculado que es de 2.43. El valor experimental es de 2.42 (39), lo que nos indica que nuestro valor es aceptable. Además la reflectividad que debe mostrar es pequeña, debido a que no absorbe en el visible. Esto se puede comprobar con la reflectividad calculada para el diamante. La reflectividad se vuelve importante cuando la parte imaginaria de la función dieléctrica presenta un máximo. Con los resultados obtenidos podemos concluir que el modelo de Lorentz, en donde sólo contribuyen las transiciones interbanda, es cualitativamente correcto para describir a un material aislante como el diamante. En la figura (2.14) se muestran las propiedades ópticas experimentales reportadas para el diamante, mientras que en la figura (2.13) las propiedades calculadas.

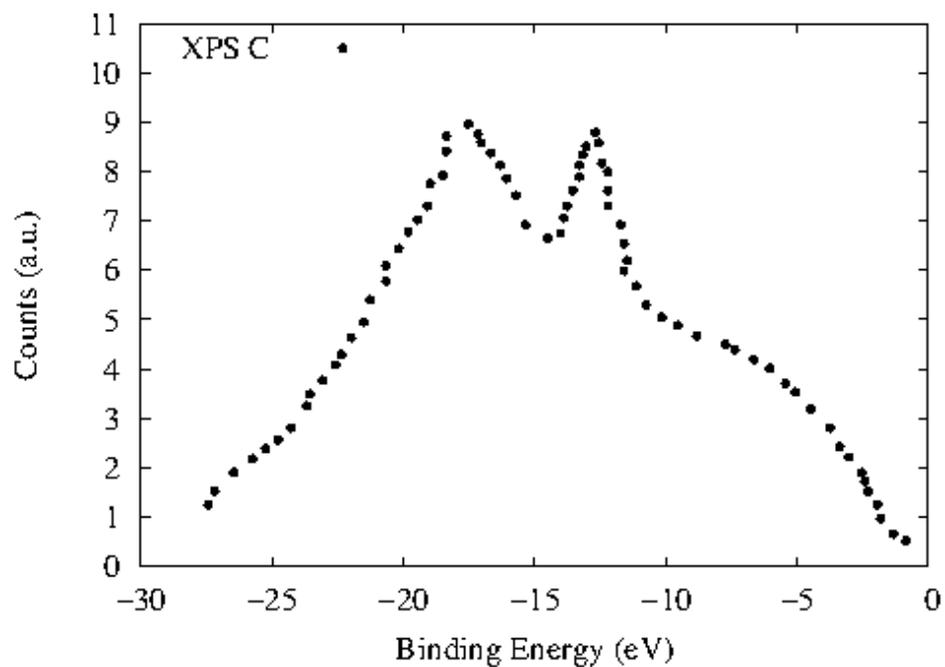


Figura 2.10: Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de diamante. Se realizó una corrección para las pérdidas inelásticas.[En *F. R. McFeely, S. P. Kowalezyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 9:5268-5278, Junio 1974*

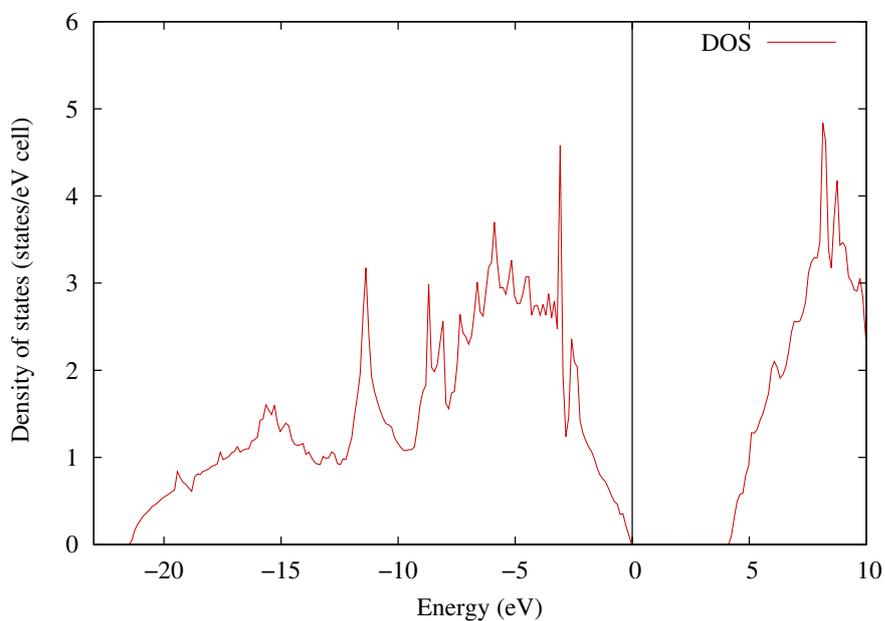


Figura 2.11: Densidad de estados totales (DOS) de diamante. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 4.15 \text{ eV}$.

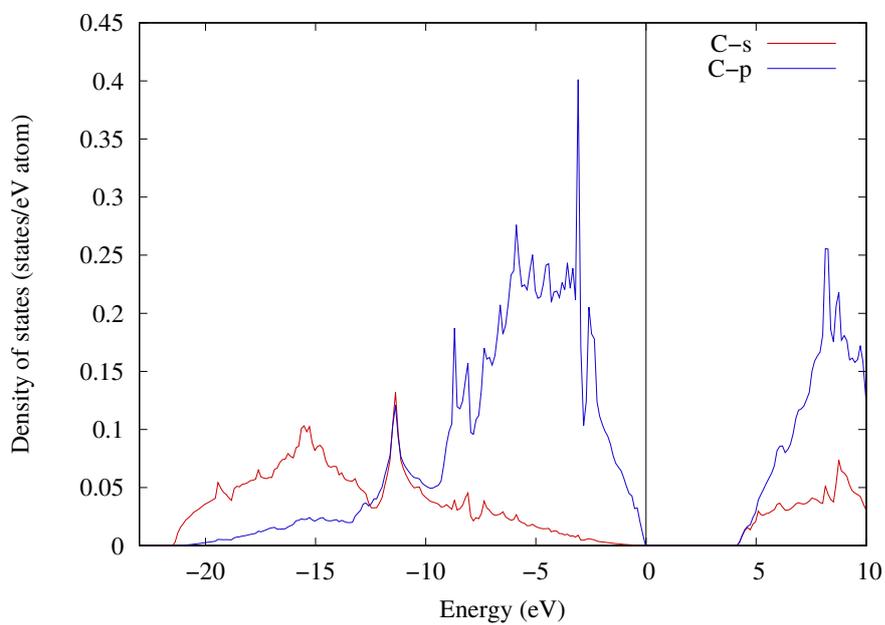


Figura 2.12: Densidad de estados proyectada (pDOS) por diamante. El nivel de Fermi es $E = 0$.

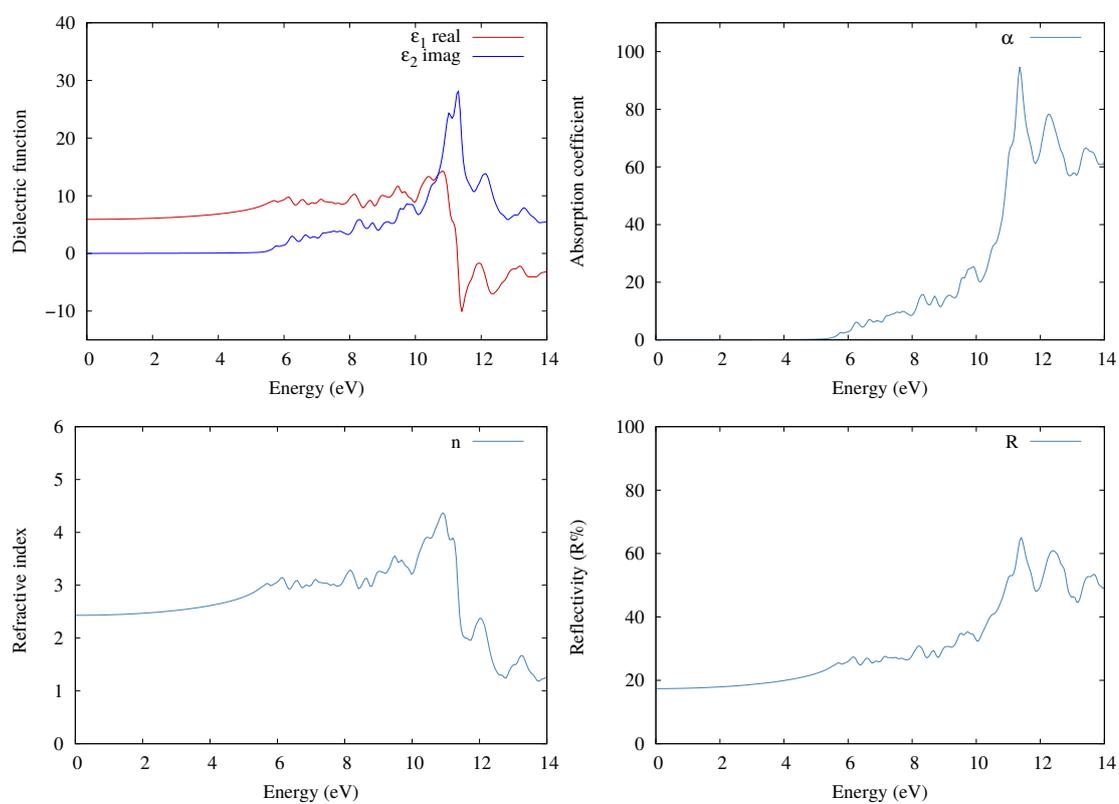


Figura 2.13: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para el diamante.

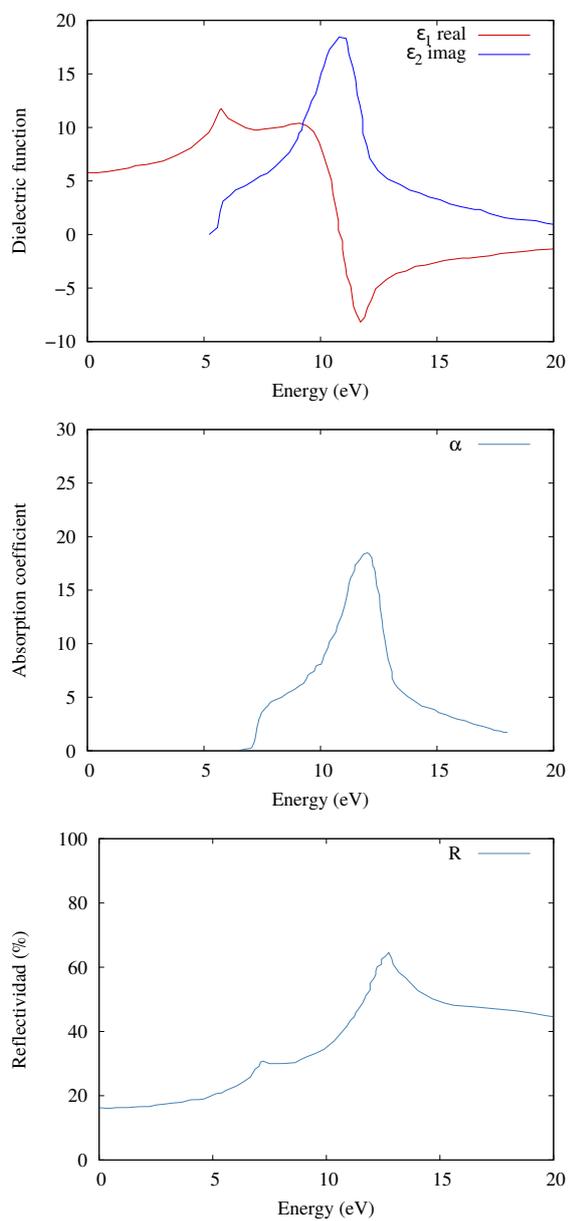


Figura 2.14: Función dieléctrica, coeficiente de absorción y reflectividad experimental reportada para el diamante.[En *Dario Rocca, Yuan Ping, Ralph Gebauer, and Giulia Galli., Phys. Rev. B, 85:045116, Jan 2012.*]

2.3.2. Silicio

Se realizó una optimización de los parámetros de red de la celda con la metodología utilizada para calcular las propiedades del diamante. Se empleó un corte en la energía cinética de las ondas planas de 400 eV . El muestreo en la zona de Brillouin se realizó con una malla Monkhorst-Pack de $13 \times 13 \times 13$, resultando en 84 puntos \mathbf{k} en la zona irreducible. El pseudopotencial utilizado para el silicio contempla 4 electrones de valencia ($3s^2 3p^2$). La estructura de equilibrio fue determinada realizando optimizaciones con el algoritmo del gradiente conjugado. Las fuerzas en los sitios atómicos se consideraron convergidas hasta que eran menores o iguales a $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$. La densidad de estados así como la energía total se calcularon con una integración por tetraedros en la zona irreducible, utilizando las correcciones de Blöchl. La celda representativa del diamante es mostrada en la figura (2.9).

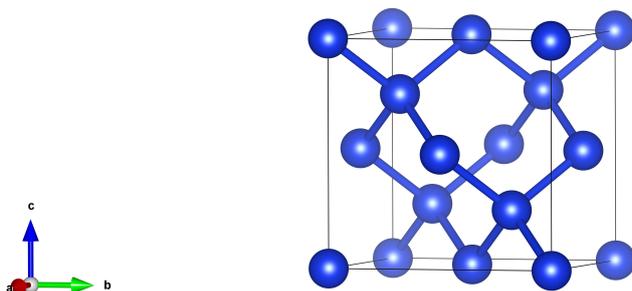


Figura 2.15: Celda representativa silicio

La celda representativa del silicio es cúbica, con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y con un parámetro de red experimental de $a = 5.431 \text{ \AA}$ (38). El valor calculado con la metodología utilizada es de $a = 5.468 \text{ \AA}$, el cual tiene un error porcentual del 0.68 %. El error es aceptable, por lo que todos los resultados posteriores se realizaron con este parámetro de red obtenido. La distancia Si-Si en la estructura calculada es de 2.36 \AA mientras que la distancia experimental es de 2.35 \AA . Como en el caso del diamante, la energía de brecha prohibida es subestimada comparada con el valor experimental. La energía de brecha prohibida calculada es de $E_g = 0.56 \text{ eV}$ mientras que la experimental es de $E_g = 1.11 \text{ eV}$, por lo que el error es del 49 %. En la tabla (2.2) se resumen las propiedades estructurales calculadas para el silicio.

Tabla 2.2: Parámetros estructurales a (\AA), distancia de enlace (\AA) y energía de brecha prohibida E_g (eV) calculados para silicio

	a	Distancia (Si-Si)	E_g
PBE	5.468	2.368	0.56
Exp	5.431	2.35	1.11

En las figuras (2.16) y (2.17) se muestran la densidad de estados total (DOS) y la separada por momento angular (pDOS) para silicio. La banda de valencia está formada principalmente por estados p cerca del nivel de Fermi, mientras que los estados s predominan a energías más negativas. En la banda de conducción tenemos estados p y s en proporciones similares cerca de E_g hasta 2 eV por arriba de la energía de Fermi, después aumenta la cantidad de estados p con respecto a los s. Las transiciones electrónicas más probables que estarán presentes en el silicio son de estados p ocupados a estados s desocupados, debido a las reglas de selección de las transiciones. En la figura (2.18) se muestra el espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia del silicio. Podemos observar que las densidades de estado y el espectro son similares, por lo que los resultados obtenidos para la estructura electrónica con válidos. La mayor contribución cerca del nivel de Fermi se debe principalmente a estados p del silicio. Para energías más negativas, la contribución principal se debe a estados s del silicio.

Al tratarse de un material con una energía de brecha prohibida diferente de cero, podemos utilizar un modelo de Lorentz para explicar cualitativamente las propiedades ópticas del silicio. La figura (2.19) muestra las propiedades ópticas calculadas para silicio. La parte imaginaria de la función dieléctrica comienza a ser diferente de cero a partir de un valor de 1.62 eV y el máximo está en 3.73 eV . El coeficiente de absorción está determinado por la parte imaginaria de la función dieléctrica, por lo que tanto los valores donde inicia y donde presenta el máximo la parte imaginaria son muy similares a los que presenta el coeficiente de absorción. En cambio, la parte real de la función dieléctrica está relacionada con el índice de refracción. El índice de refracción calculado es de 3.67, que es cercano al valor experimental de 3.97 (40). El índice de refracción obtenido para el diamante es mayor que el índice del silicio debido a la mayor polarizabilidad que presenta el silicio. Además el silicio tendrá un brillo metálico ya que la energía de brecha prohibida es pequeña y se encuentra en el infrarrojo.

Con los resultados obtenidos podemos concluir que el modelo de Lorentz es cualitativamente correcto para describir las propiedades ópticas de un semiconductor. La figura (2.20) muestra las propiedades ópticas experimentales de silicio.

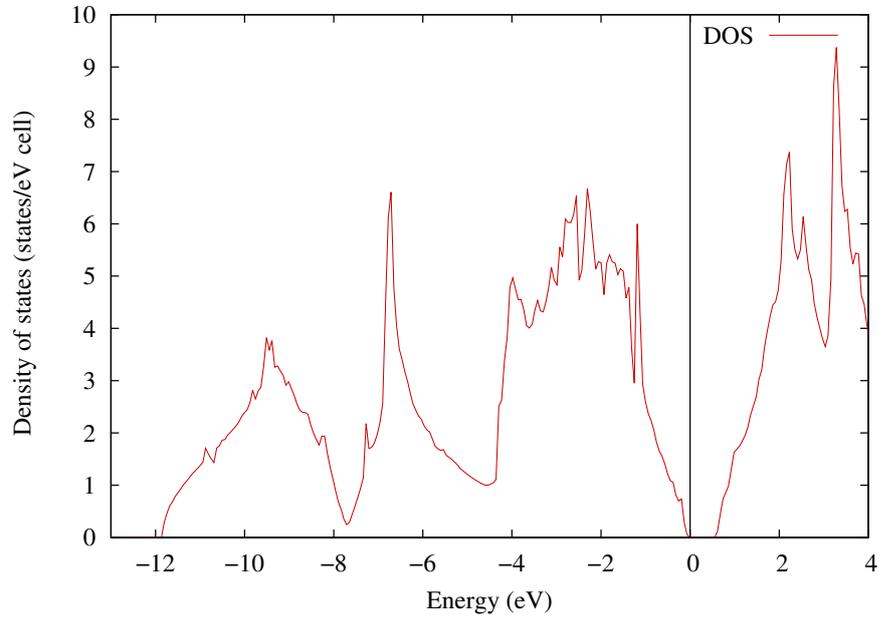


Figura 2.16: Densidad de estados totales (DOS) del silicio. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 0.56$ eV.

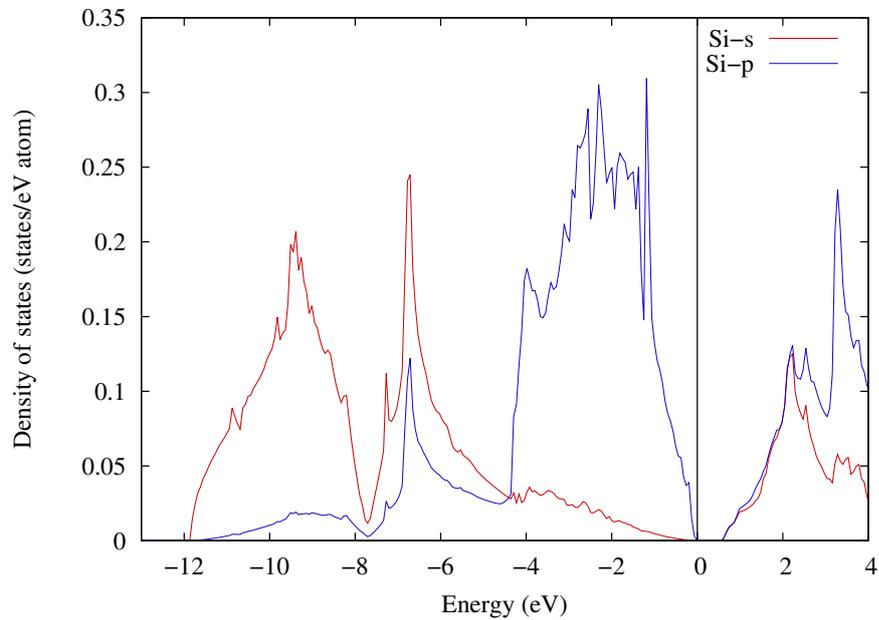


Figura 2.17: Densidad de estados proyectada (pDOS) por silicio. El nivel de Fermi es $E = 0$.

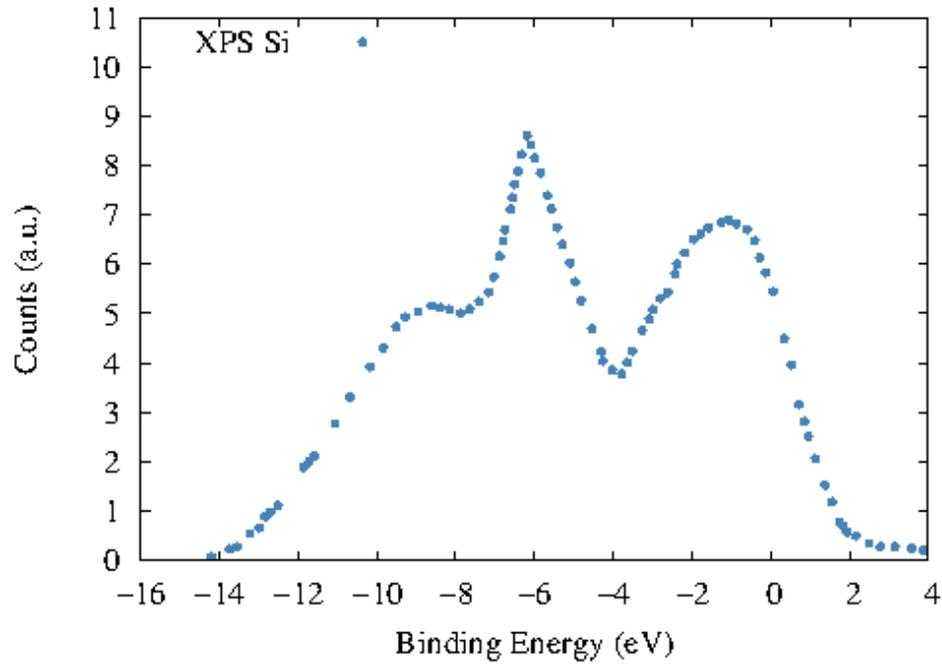


Figura 2.18: Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de silicio.[En *J. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 8:2786-2794, Septiembre 1973*

2.3.3. Sodio

Con el fin de obtener las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del sodio se realizó una optimización de los parámetros de red con la misma metodología utilizada para el diamante y el silicio. Se empleó un corte en la energía de las ondas planas de 300 eV. El muestreo en la zona de Brillouin se llevo a cabo con una malla de Monkhorst-Pack de 13x13x13 resultando en 84 puntos \mathbf{k} en la zona irreducible. El pseudopotencial utilizado para el sodio contempla 1 electrón de valencia ($2s^1$). La estructura de equilibrio fue determinada realizando optimizaciones con el algoritmo del gradiente conjugado. Las fuerzas en los sitios atómicos se consideraron convergidas hasta que eran menos o iguales a $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$. La densidad de estados y la energía total se calcularon con una integración por tetraedros en la zona irreducible, utilizando las correcciones de Blöchl. La celda representativa del sodio es mostrada en la figura (2.21).

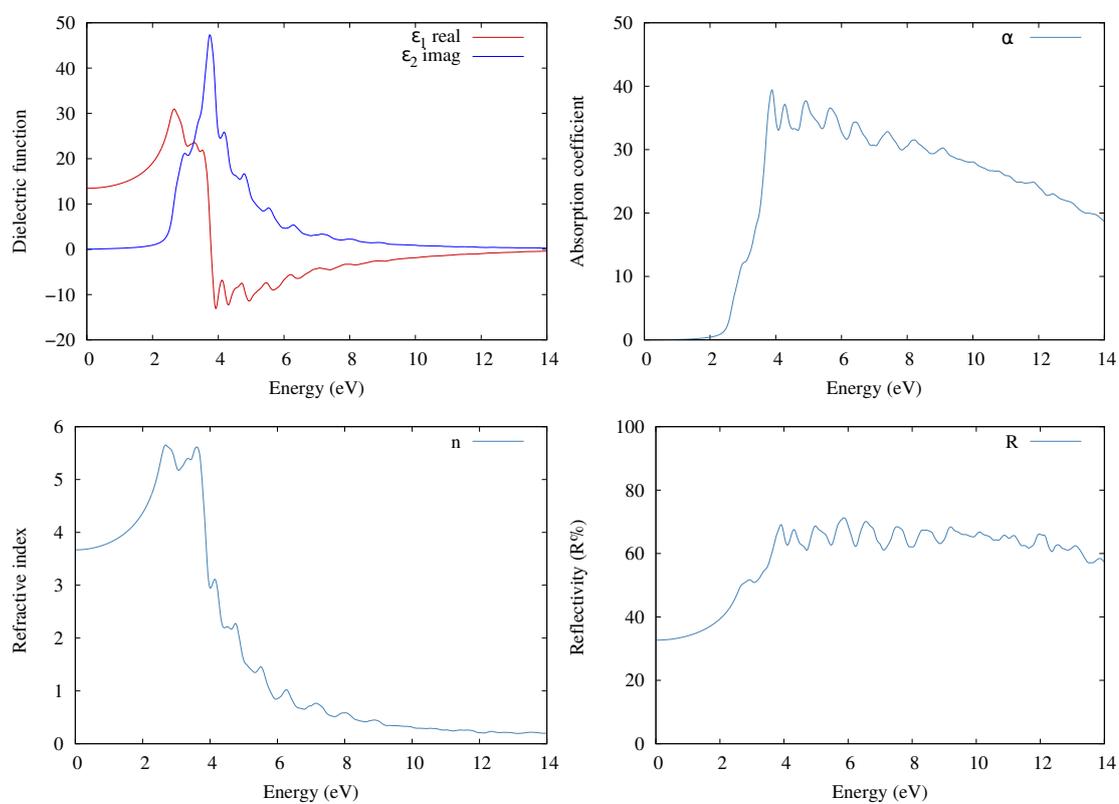


Figura 2.19: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para silicio.

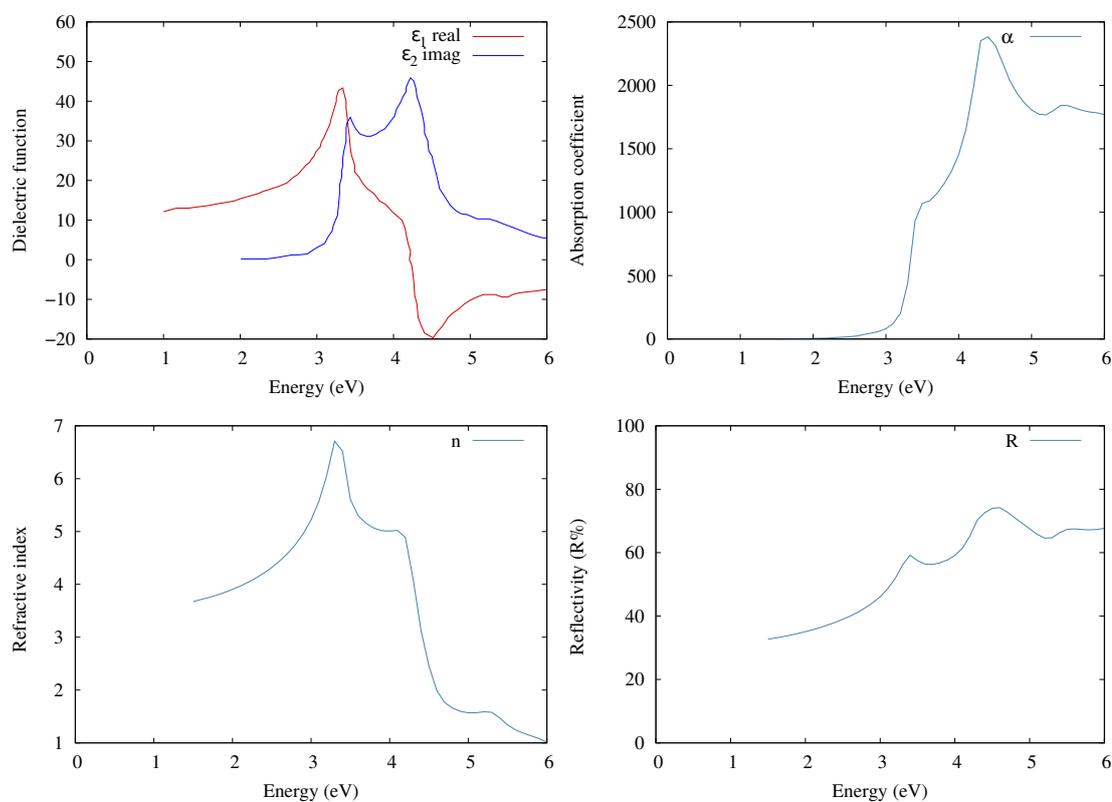


Figura 2.20: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad experimental reportada para silicio. [En . *E. Aspnes and A. A. Studna. Phys. Rev. B*, 27:985–1007, Jan 1983].

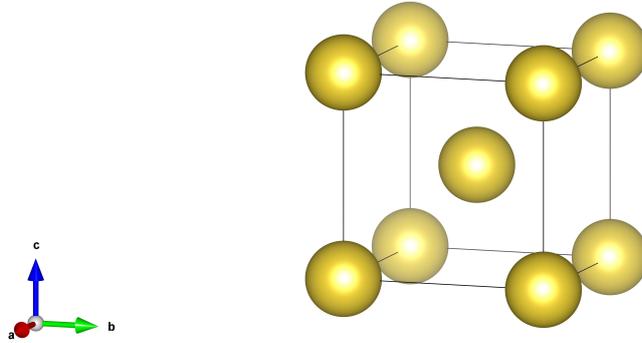


Figura 2.21: Celda representativa sodio

La celda representativa del sodio es cúbica, con un grupo espacial $Im\bar{3}m$ y un parámetro de red experimental de $a = 4.281 \text{ \AA}$. El valor del parámetro de red calculado con la metodología utilizada es de $a = 4.193 \text{ \AA}$, lo que implica un error del 2 %. El error es aceptable, por lo que todos los resultados posteriores se calcularon a partir de este parámetro de red. La distancia Na-Na en la celda calculada es de 3.63 \AA mientras que la experimental es 3.72 \AA y esta diferencia se debe al parámetro de red obtenido, el cual es más pequeño que el experimental. En la tabla (2.3) se resumen estos resultados.

Tabla 2.3: Parámetros estructurales a (\AA) y distancia de enlace calculados para sodio

	a	Distancia (Na-NA)
PBE	4.193	3.631
Exp	4.281	3.72

El sodio es un metal y por lo tanto no tiene una energía de brecha prohibida. En las figuras (2.22) y (2.23) se muestran la densidad de estado total y por átomo. Podemos observar una continuidad en los estados de la banda de valencia y la banda de conducción al pasar la energía de Fermi. Esto nos indica el comportamiento metálico del sodio. La banda de valencia está formada principalmente por estados s al igual que la banda de conducción, cerca de la energía de Fermi. En la figura (2.24) se muestra el espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de sodio. Comparando las densidades de estado y el espectro, observamos que son muy similares. Al igual que las densidades de estado, el espectro de fotoemisión nos muestra la curva típica de un metal de electrones libres. Los estados en mayor proporción en la banda de valencia cerca del

nivel de Fermi son estados s del sodio. El hecho de que el espectro de fotoemisión y las densidades de estado estén relacionados nos indica la validez de nuestro cálculo de la estructura electrónica. En el modelo utilizado para calcular las propiedades ópticas no se consideran las transiciones intrabanda, que son las principales transiciones en un metal a valores pequeños de $\hbar\omega$. Esto lo podemos constatar observando la función dieléctrica calculada para el sodio, la cual no corresponde con la de un metal de electrones libres. El modelo utilizado está relacionado con un oscilador de Lorentz pero para poder describir correctamente a un metal necesitamos el modelo de Drude, en el cual no están enlazados los electrones de conducción.

La incapacidad del modelo utilizado para reproducir la función dieléctrica provoca que las demás propiedades ópticas no tengan un significado físico como se muestran en la figura (2.25). Por lo tanto el modelo utilizado para describir las propiedades ópticas no puede reproducir las de un metal, debido a las transiciones intrabanda. En la figura (2.26) se muestran las propiedades ópticas de un metal considerando las transiciones de intrabanda.

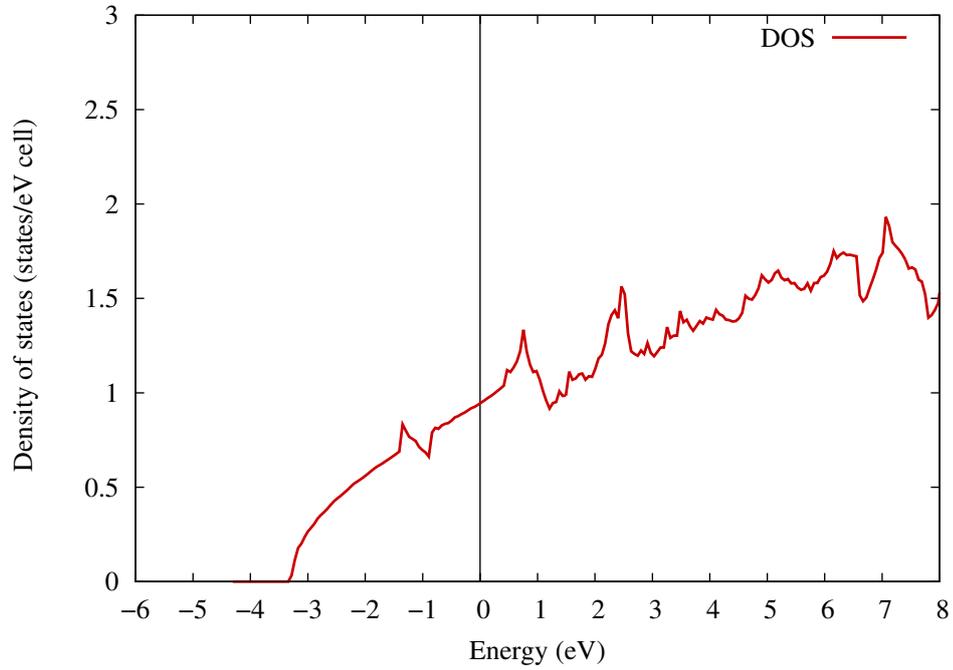


Figura 2.22: Densidad de estados total (DOS) de sodio. El nivel de Fermi es $E = 0$.

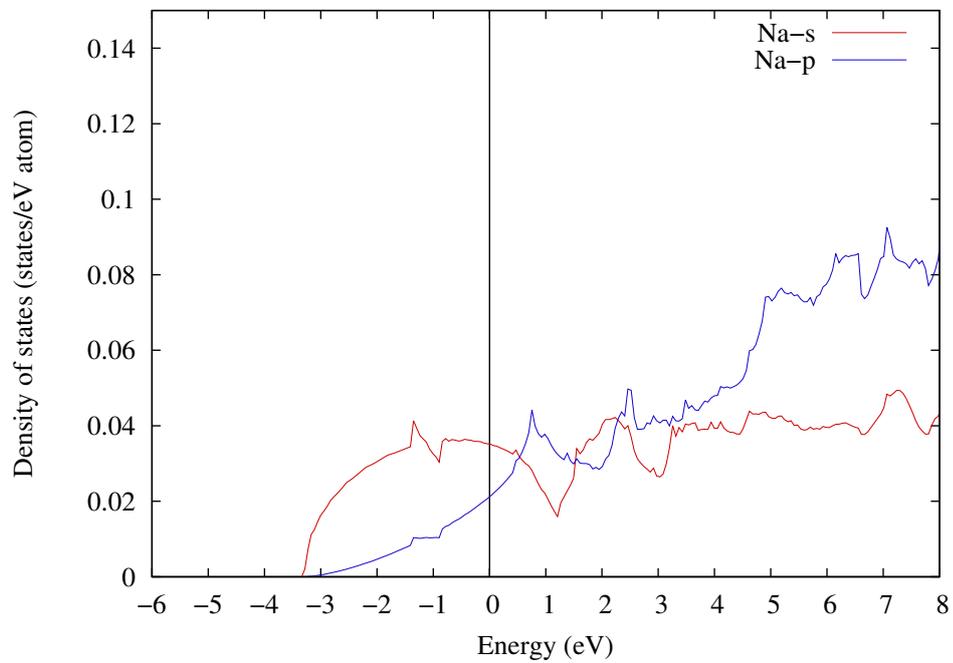


Figura 2.23: Densidad de estados proyectada (pDOS) de sodio. El nivel de Fermi es $E = 0$.

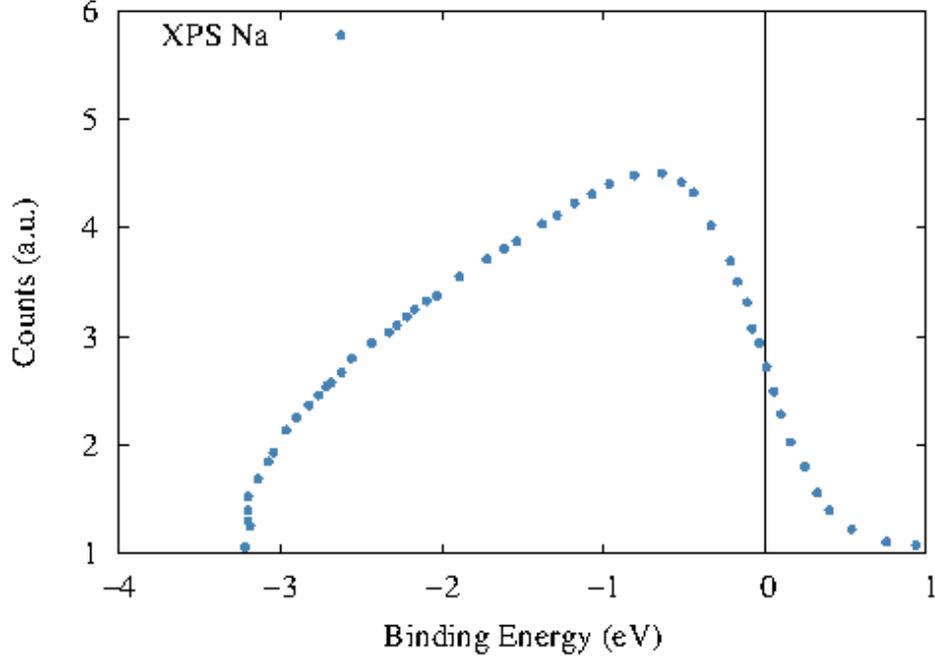


Figura 2.24: Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de sodio. Se realizó un ajuste de mínimos cuadrados a los datos experimentales. La energía de Fermi es $E = 0$. [En *P. H. Citrin, Phys. Rev. B, 8:5545-5556, Diciembre 1973*]

2.3.4. TiO_2 rutilo

Con los resultados anteriores se pudo comprobar que el modelo de Lorentz es cualitativamente correcto para describir ópticamente materiales que presentan brecha prohibida, como los aislantes y los semiconductores. Considerando lo anterior, se estudió el sistema de TiO_2 rutilo. El rutilo es un semiconductor con una energía de brecha prohibida de $E_g = 3.00 \text{ eV}$. La estructura cristalina del rutilo es tetragonal con un grupo espacial $P4_2/mnm$. Los parámetros de red reportados experimentalmente son $a = b = 4.584 \text{ \AA}$ y $c = 2.953 \text{ \AA}$. Se realizó una optimización de los parámetros de red de la celda con la metodología empleada para las demás optimizaciones de los sistemas representativos. El funcional utilizado fue PBE y el corte en la energía cinética de las ondas planas se estableció en 600 eV . El muestreo en la zona de Brillouin se realizó con una malla Monkhorst-Pack de $8 \times 8 \times 12$, resultando en 60 puntos \mathbf{k} en la zona irreducible. El pseudopotencial utilizado para el titanio contempla 4 electrones de valencia ($4s^1 3d^3$) y para oxígeno 6 electrones ($2s^2 2p^4$). La estructura de equilibrio fue determinada por optimizaciones con el algoritmo del gradiente conjugado y las fuerzas en los sitios atómicos no se consideraron convergidas hasta que fueran menores o iguales a 0.01

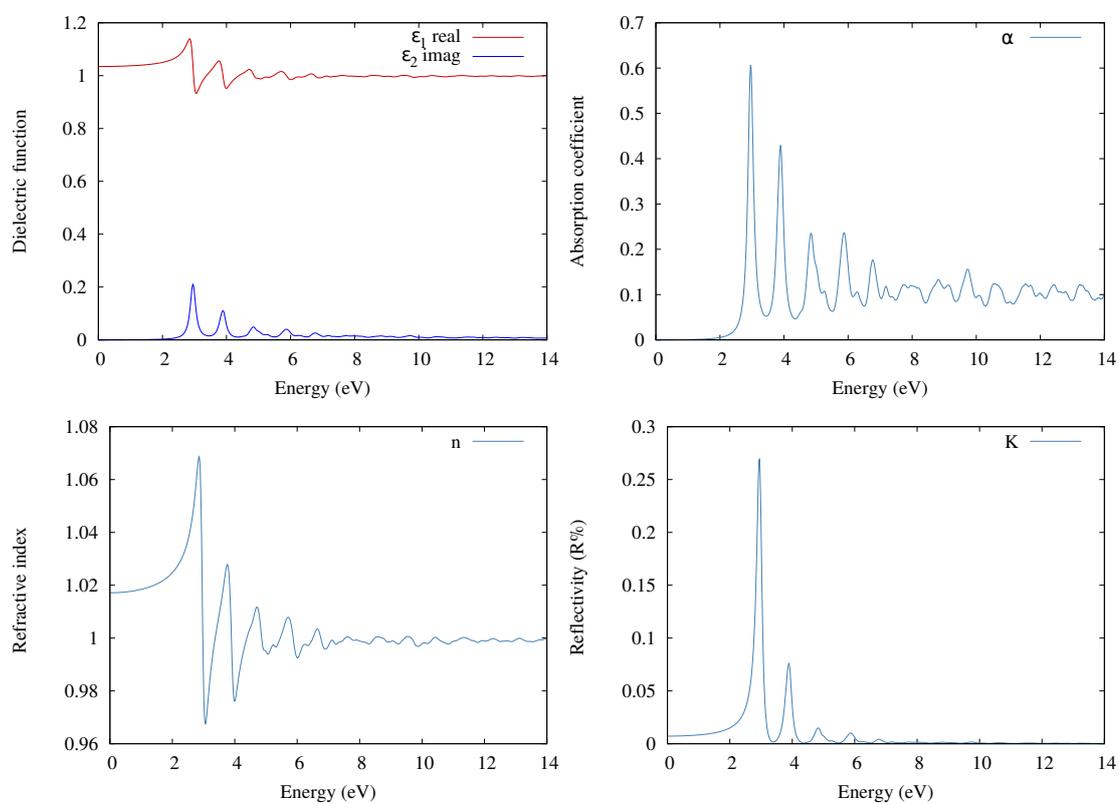


Figura 2.25: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para sodio.

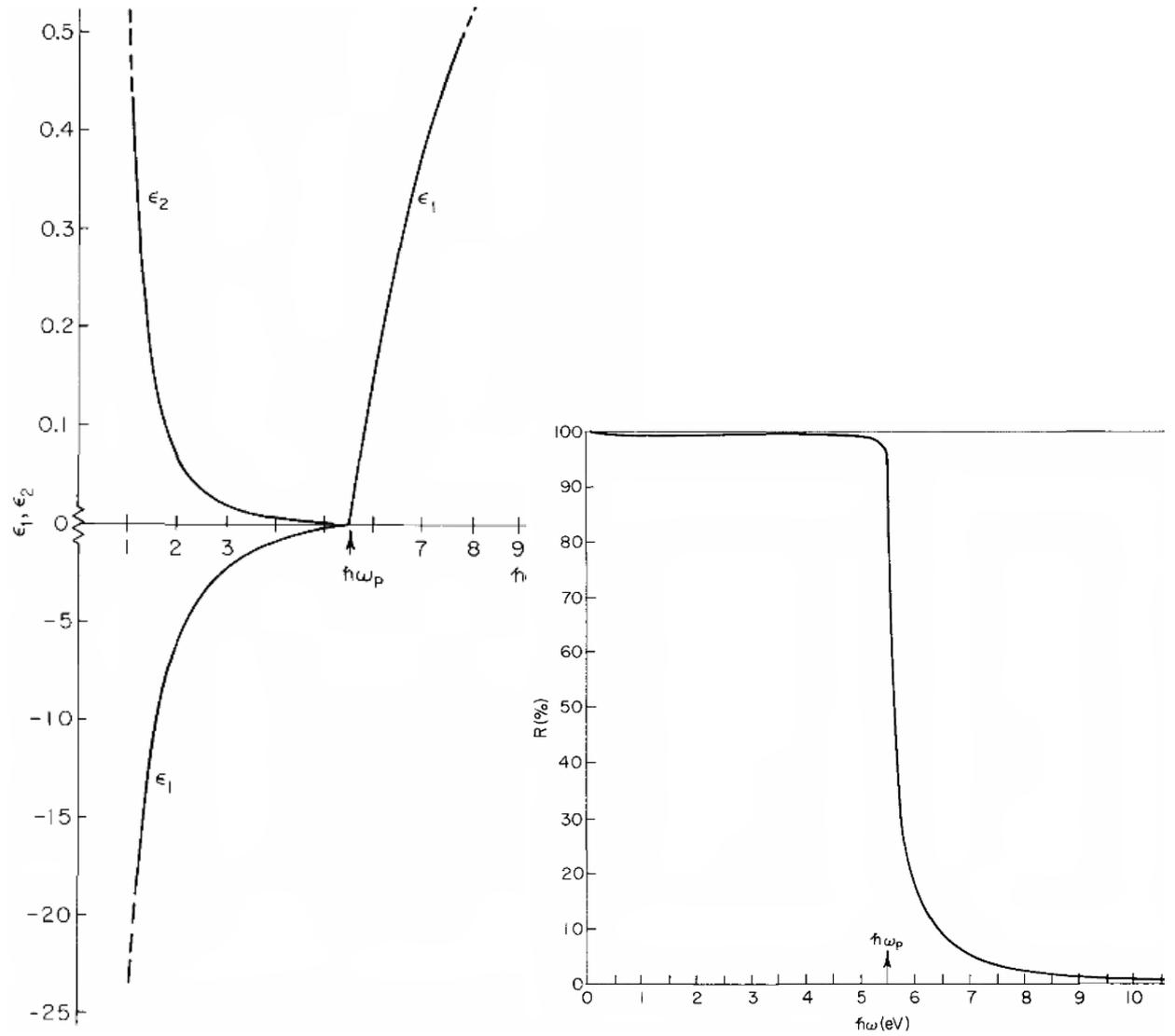


Figura 2.26: Función dieléctrica y reflectividad calculada para un metal de electrones libres. El cálculo se hizo para el caso en que $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m = 30 \text{ eV}^2$ y $\hbar\Gamma = 0.02 \text{ eV}$

$eV/\text{\AA}$. La densidad de estados y la energía total fueron determinadas por medio de una integración por tetraédros en la zona irreducible, considerando las correcciones de Blöchl. Debido a la presencia de un metal de transición, es importante conocer si el material tiene una polarización de espín. Esto se realizó por medio un cálculo de espín polarizado, que nos muestra la densidad de estados electrónicos alfa y beta del sistema.

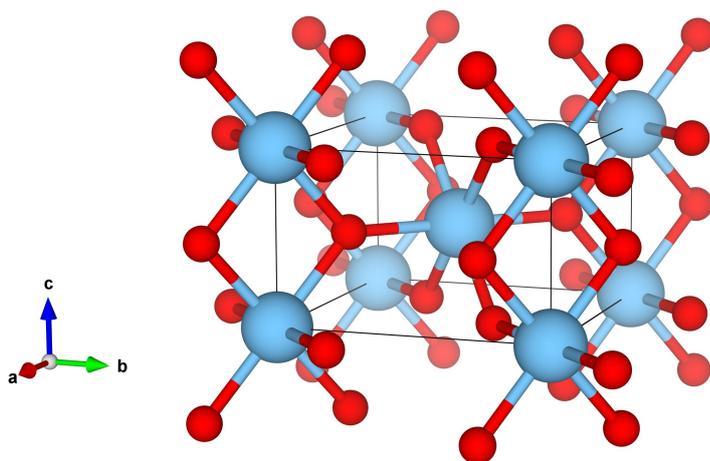


Figura 2.27: Celda representativa de TiO_2 rutilo. Las esferas rojas indican átomos de oxígeno y las azules átomos de titanio.

Los parámetros obtenidos por PBE se muestran en las tablas (2.4) y (2.5). El error porcentual con respecto a los parámetros experimentales es de 1.68 %, lo cual es un valor aceptable. Las distancias de enlace en la estructura relajada son mayores que las reportadas experimentalmente, especialmente la distancia Ti-Ti la cual es 0.7\AA mayor. Esto es debido a la relajación de la estructura con el funcional seleccionado (PBE), ya que el funcional es el que determina las propiedades estructurales que se obtendrán. Los valores obtenidos están de acuerdo con otras investigaciones en el mismo nivel de teoría (41). Sin embargo, la energía de brecha prohibida está subestimada por $1.35 eV$, como en las otras investigaciones con funcionales GGA (el error con respecto al valor experimental es de 45 %).

Si queremos estudiar las propiedades ópticas de un material es importante tener la energía de brecha prohibida lo más cercana al valor experimental. Como se mencionó anteriormente una manera de abrir la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, acercándola al experimental sin la necesidad de usar funcionales híbridos, es con el método de LDA + U. En este caso, se seleccionó el método de Dudarev (34) que está implementado en VASP. El valor de U_{ef} empleado fue reportado por Labat et al. (42) en donde proponen una corrección para los estados fuertemente localizados d del titanio y a los estados p del oxígeno. Con esta metodología logran obtener una energía E_g más cercana al valor experimental, sin embargo, las distancias de enlace y parámetros de red en la estructura son más pequeños que

Tabla 2.4: Distancias interatómicas (\AA) en rutilo TiO_2 .

Enlace Distancias	
PBE	
Ti-O	1.965
Ti-O	2.008
Ti-Ti	3.614
PBE+ $U_{ef}^d = 8 \text{ eV} + U_{ef}^p = 7 \text{ eV}$	
Ti-O	2.018
Ti-O	2.034
Ti-Ti	3.669
Exp	
Ti-O	1.948
Ti-O	1.980
Ti-Ti	2.959

Tabla 2.5: Parámetros estructurales a , c (\AA) y energía de banda prohibida (eV) calculados con PBE + $U_{ef}^d + U_{ef}^p$, para rutilo TiO_2 .

U_{ef}^d	U_{ef}^p	a	c	c/a	E_g
	(Exp)	4.584	2.953	0.644	3.00
	(PBE)	4.661	2.968	0.637	1.65
8^a	0^a				2.75
8^b	7^b				3.05
8	0	4.731	3.113	0.658	2.49
8	7	4.704	3.100	0.659	2.84

^{a,b} No se llevo a cabo una optimización de la estructura. Se utilizó la obtenida con PBE.

los experimentales. Esto es una consecuencia del funcional utilizado en sus cálculos (funcional de Vosko-Wilk-Nusair). Con el objetivo de aumentar el valor de E_g obtenido,

se probó la metodología propuesta anteriormente; además de solamente utilizar la corrección a los estados d. Para los estados d, designaremos esta corrección como U_{ef}^d , mientras que para los estados p U_{ef}^p .

Los valores escogidos fueron de 8 eV para los estados d y 7 eV para los estados p. El valor para ambos casos de J , el cual especifica el parámetro efectivo de interacción de intercambio en el sitio, fue de 0 eV. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas (2.4) y (2.5). Podemos observar un aumento en el valor de E_g para ambos casos, así como también un aumento considerable en las distancias de enlace y parámetros de red de la estructura. A pesar de que ahora tenemos un valor de E_g más cercano al valor experimental, comprometemos la estructura de la celda, ya que la distancias son más grandes que las obtenidas por PBE. Para evitar comprometer la estructura con una relajación de GGA + U, se utilizó la celda obtenida en la relajación con PBE y se le realizó un cálculo de la estructura electrónica con GGA + U. Estos resultados se encuentran en las tablas (2.4) y (2.5). Los resultados obtenidos muestran un aumento en el valor de E_g , el cual es prácticamente el valor experimental para el caso en donde se hace la corrección a los estados d y p. Las figuras (2.28)-(2.34) muestran las estructuras electrónicas obtenidas para cada caso.

Las densidad de estados totales y separada por átomo y momento angular para el caso de PBE muestra una banda de valencia conformada principalmente por estados p del oxígeno. Podemos observar que los estados d del titanio están en una baja proporción en la banda de valencia. En cambio la banda de conducción esta conformada principalmente por estados d del titanio, los cuales muestran una segunda separación y esta se debe por el desdoblamiento del campo cristalino que sufren los estados d del titanio en presencia de un campo octaédrico. Este campo octaédrico se debe a que los átomos de Ti en la estructura estan rodeados por oxígenos en una simetría octaédrica. En este caso, los estados que aparecen entre 2-4 eV pertenecen a estados t_{2g} y los que están entre 4-7 eV son los e_g . Las bandas de valencia y de conducción tienen este comportamiento debido a la fuerte transferencia de carga que existe en el TiO_2 . El titanio tiene un estado de oxidación de 4+ mientras el oxígeno de 2-, lo que implica que la banda de valencia esté conformada principalmente por estados p del oxígeno, mientras que la banda de conducción por estados d del titanio.

Las transiciones electrónicas que suceden en el rutilo serán principalmente de estados p del oxígeno ocupados a estados d del titanio desocupados, debido a las composiciones de la banda de valencia y de la banda de conducción así como también a las reglas de selección de las transiciones. Cuando solamente se hace la corrección a los estados d del titanio, la separación entre las bandas de valencia y conducción aumenta hasta el valor de $E_g = 2.75$ eV. Esta separación se debe a que los estados desocupados d del titanio son desplazados a mayores valores de energía. Esto también provoca que disminuya la separación entre los estados t_{2g} y e_g . Sin embargo, la composición de estados en ambas bandas no se ve afectada, por lo que las transiciones electrónicas serán las mismas que en el caso de PBE.

Si ahora consideramos el efecto de la corrección tanto a los estados p del oxígeno como a los estados d del titanio, se observa un aumento de E_g al valor de 3.05 eV;

este resultado fue el más cercano al valor experimental. El hecho de tener una mejor energía de separación E_g nos proporciona una mejor imagen de las transiciones ópticas que pasarán en rutilo. Por esto, es importante tener un valor cercano al reportado experimentalmente. Este aumento no sólo se debe al desplazamiento de los estados d por arriba de la energía de Fermi, sino que ahora los estados p del oxígeno cercanos al valor de la energía de Fermi son desplazados a valores más negativos. Esto provoca un aumento en la separación de las bandas de valencia y conducción. Al igual que en el caso anterior, disminuye la separación entre los estados t_{2g} y e_g en la banda de conducción. La composición de estados no cambia en ninguna de las bandas, por lo tanto las transiciones electrónicas serán las mismas que en los casos anteriores. La figura (2.30) nos muestra el espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de rutilo. Es importante notar que el espectro de fotoemisión presenta un corrimiento con respecto a las densidades de estado calculadas. Como se ha mencionado esto se debe al problema que presenta PBE para la descripción de la energía de brecha prohibida E_g . Sin embargo, el espectro de fotoemisión y las densidades de estado presentan las mismas tendencias. Comparando las densidades de estado obtenidas, con la corrección de U_{ef} para los estados d y p, contra el espectro de fotoemisión, observamos la misma tendencia que para PBE. La corrección sobre éstos estados tiene un mayor impacto para la banda de conducción, mientras que el espectro de fotoemisión sólo nos muestra los estados en la banda de valencia.

En las figuras (2.35)-(2.38) se muestran las propiedades ópticas experimentales y calculadas para las diferentes metodologías empleadas. En el caso de las propiedades ópticas obtenidas con PBE podemos observar que la parte imaginaria de la función dieléctrica presenta dos picos máximos en 3.17 y 7.00 eV, los cuales podemos ver recorridos alrededor de 1.00 eV en el espectro de absorción. Estos máximos en la función dieléctrica están relacionados con las transiciones de estados p de oxígenos ocupados a estados t_{2g} y e_g desocupados. El coeficiente de absorción comienza a ser diferente de cero en un valor superior al E_g , esto por las transiciones interbanda. Comparando la función dieléctrica y el coeficiente de absorción experimentales con los resultados obtenidos podemos observar que son cualitativamente congruentes. El máximo en la función dieléctrica experimental está en 4.3 eV, al igual que el máximo en el coeficiente de absorción. El índice de refracción obtenido con esta metodología es de 2.86, indicándonos que es un material transparente en el visible. El valor experimental del índice de refracción es de 2.874, por lo que el valor obtenido es congruente con el valor experimental. Esto nos lleva a la conclusión de que las propiedades ópticas del rutilo las podemos describir cualitativamente con un modelo que sólo incluya las transiciones interbanda, además de que la parte real de la función dieléctrica calculada es la que presenta los mejores resultados. Con la corrección a los estados d del titanio, los cuales están presentados en la figura (2.37) podemos observar que la parte imaginaria de la función dieléctrica calculada tiene una mayor relación con la experimental, ya que sólo tenemos un pico, en lugar de los múltiples picos obtenidos por PBE en la región de 2 a 4 eV. En el espectro de absorción, el máximo se obtiene en un valor de 8.2 eV. Al mejorar la descripción de la parte imaginaria de la función dieléctrica también

mejora la descripción del espectro de absorción calculado. Sin embargo, la parte real de la función dieléctrica no se describe tan bien como en los resultados obtenidos por PBE. El índice de refracción obtenido para este caso es de 2.49, comparado con 2.86 obtenido por PBE. A pesar de estas diferencias, las propiedades ópticas del rutilo con la corrección a los estados d del titanio pueden ser descritas por un modelo de transiciones interbanda de manera cualitativa. Al incluir la corrección a los estados p del oxígeno y a los estados d del titanio, las propiedades ópticas no cambian de manera considerable que si sólo consideramos la corrección a los estados d. Pero en cuestión de estructura de la celda, la corrección a estos estados dan una mejor descripción de los parámetros de la red y las distancias de enlace. Es por esta razón que el cálculo de las propiedades en superficie se realizará con una corrección a los estados p del oxígeno y d del titanio. En la figura (2.38) se resumen los resultados obtenidos.

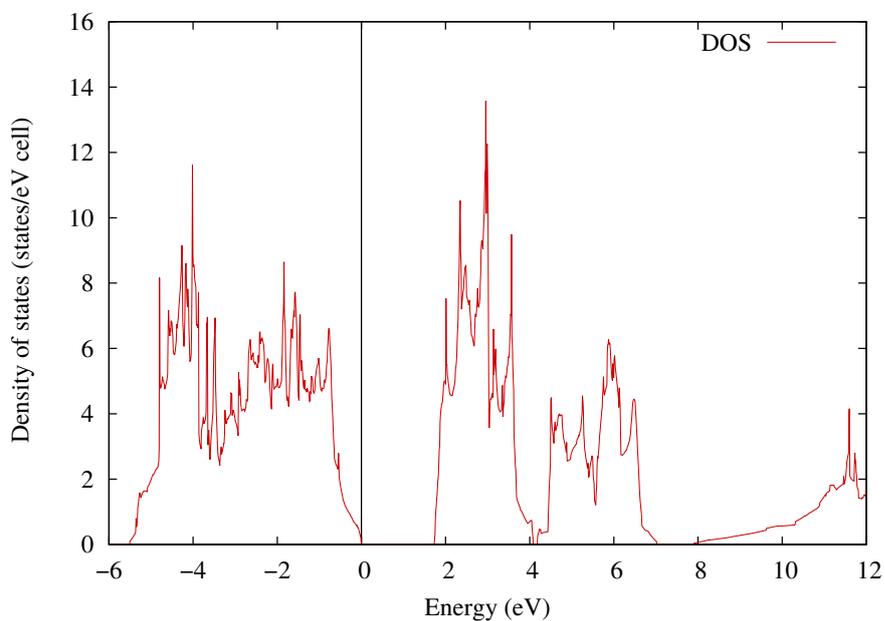


Figura 2.28: Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 1.65 \text{ eV}$.

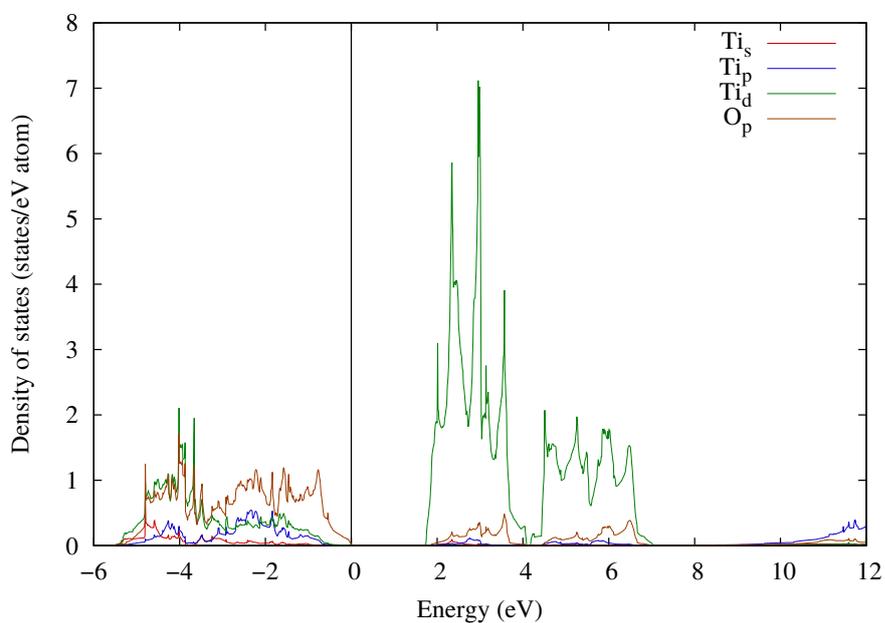


Figura 2.29: Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El nivel de Fermi es $E = 0$.

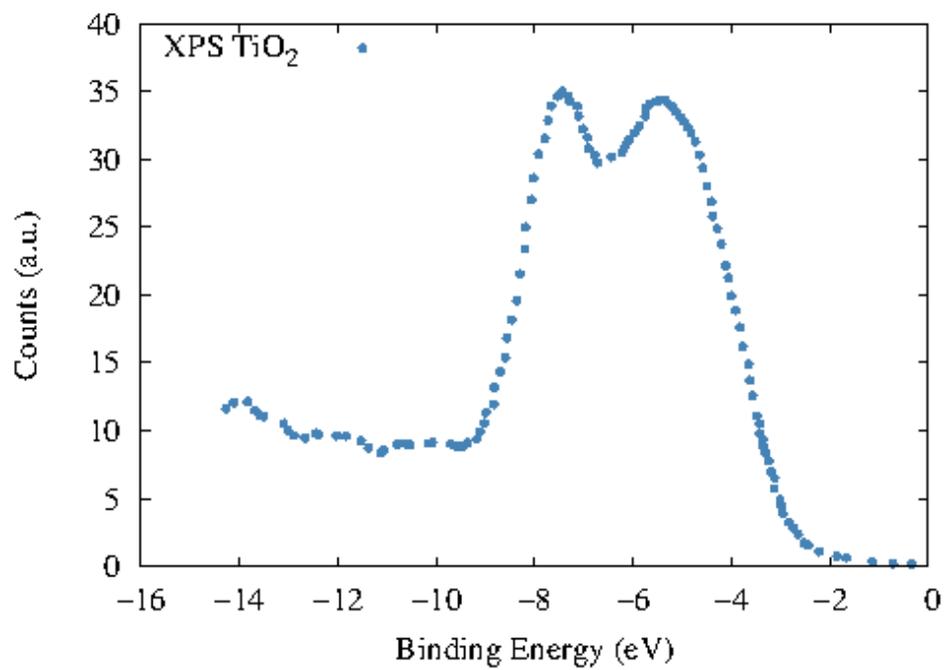


Figura 2.30: Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de rutilo TiO₂.

La energía de Fermi es $E = 0$. [En *J Riga et al, 1977, Phys. Scr., 16, 351*

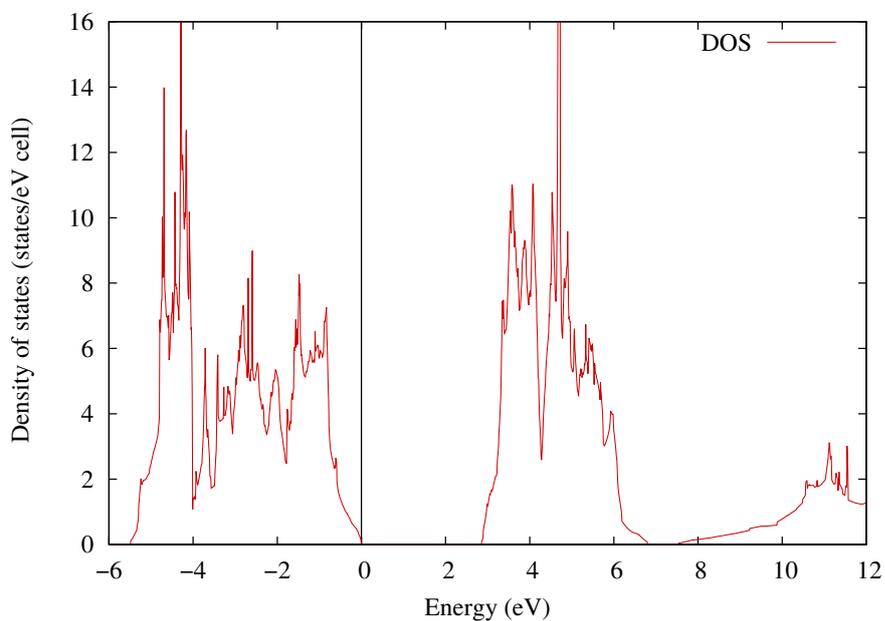


Figura 2.31: Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 2.75 \text{ eV}$

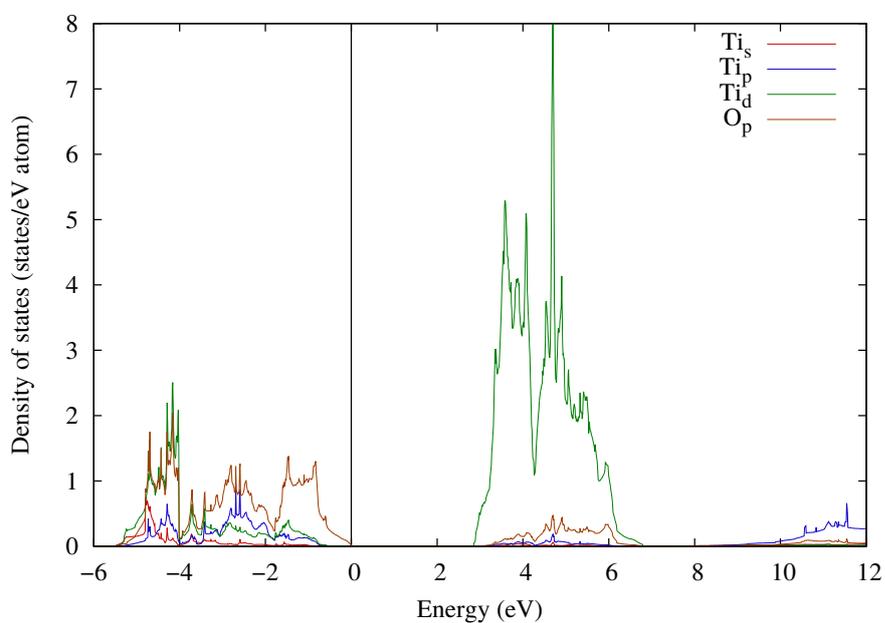


Figura 2.32: Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio. El nivel de Fermi es $E = 0$.

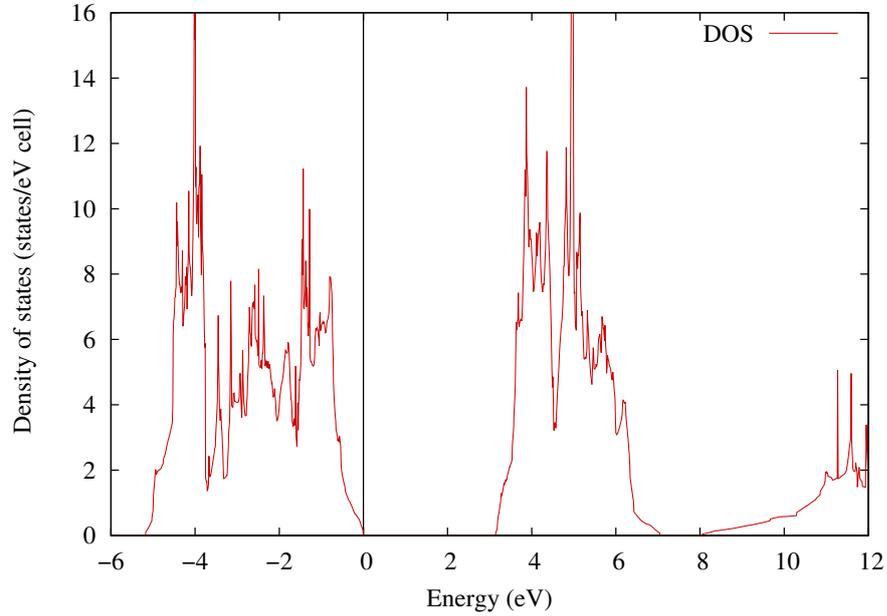


Figura 2.33: Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 3.05 \text{ eV}$.

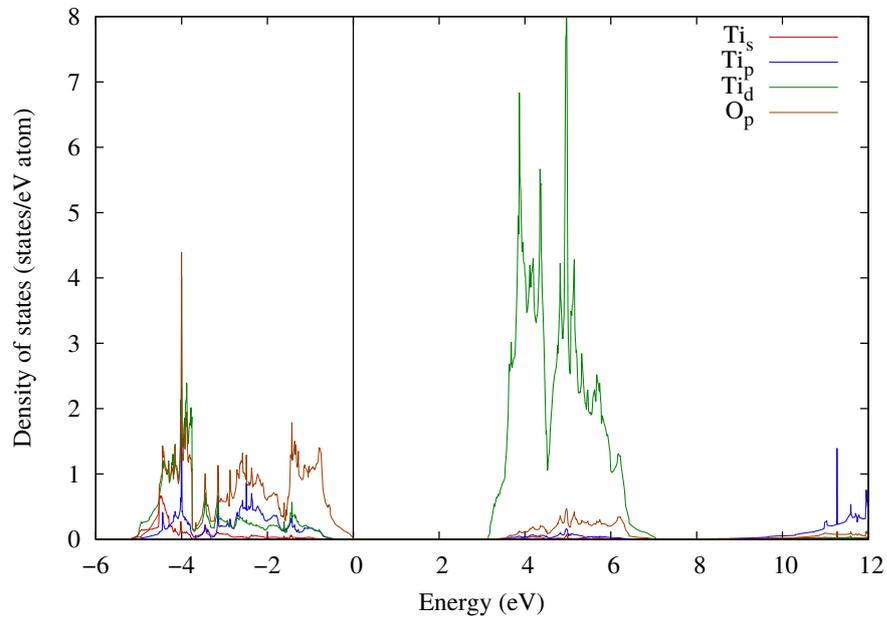


Figura 2.34: Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es desplazado a $E = 0$.

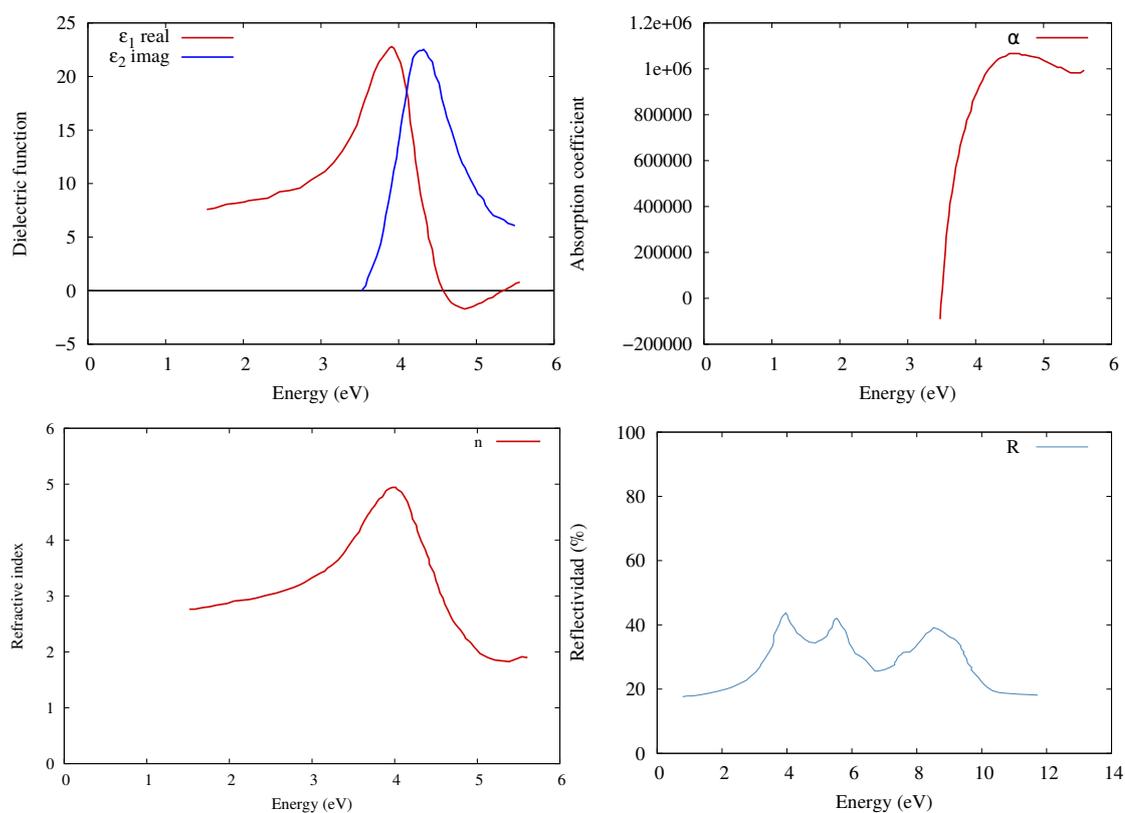


Figura 2.35: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad experimental reportados para rutilo. [En *J. Appl. Phys.*, 93(12), 9537–9541 (2003).]

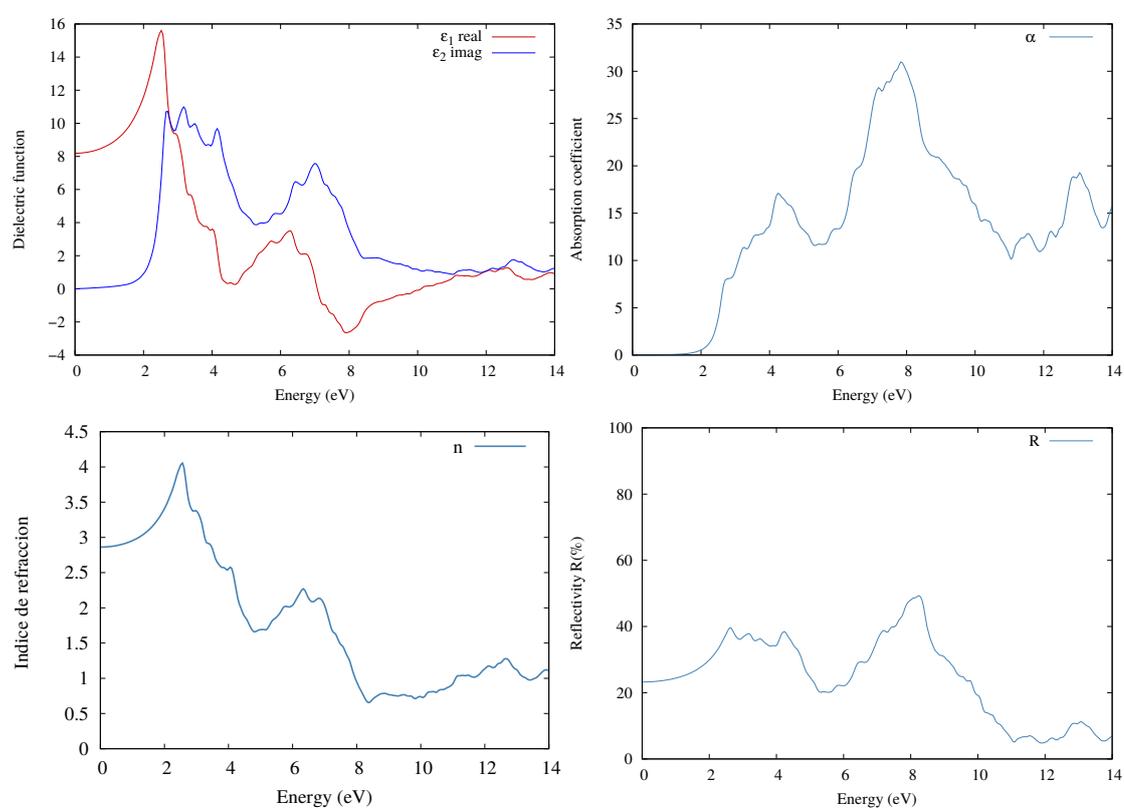


Figura 2.36: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculados con PBE, para rutilo bulto

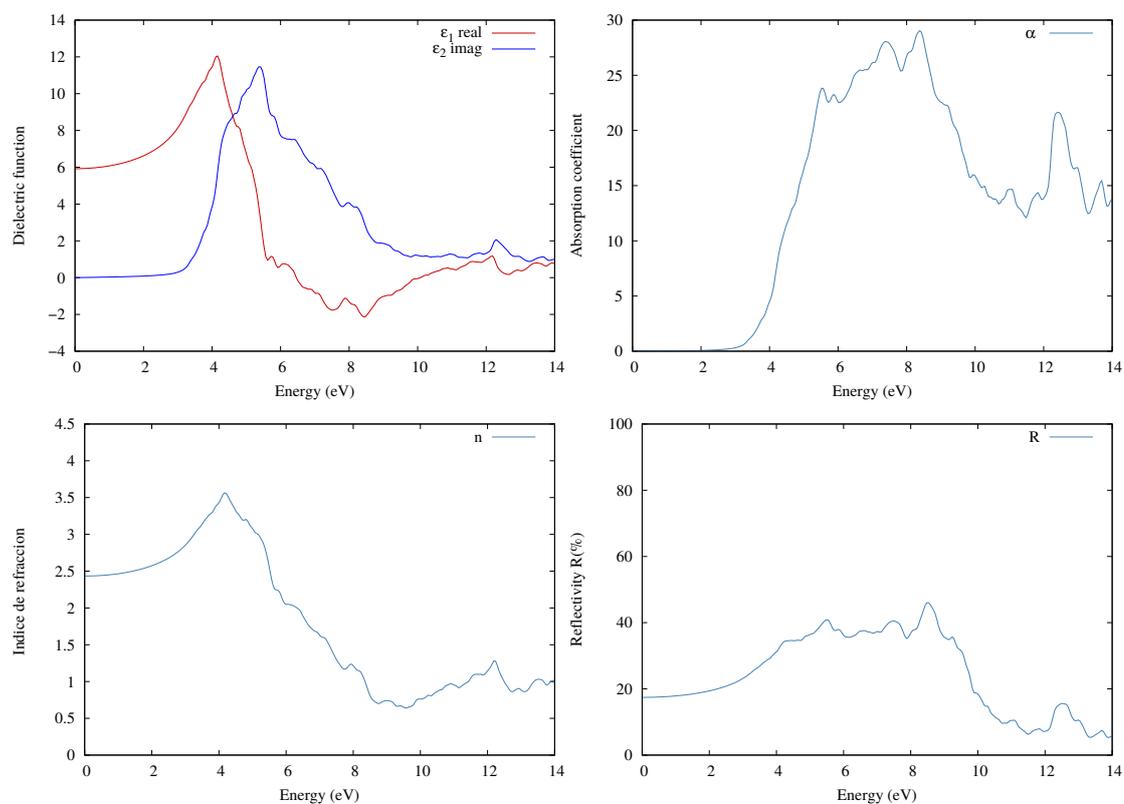


Figura 2.37: Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculado para rutilo con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio.

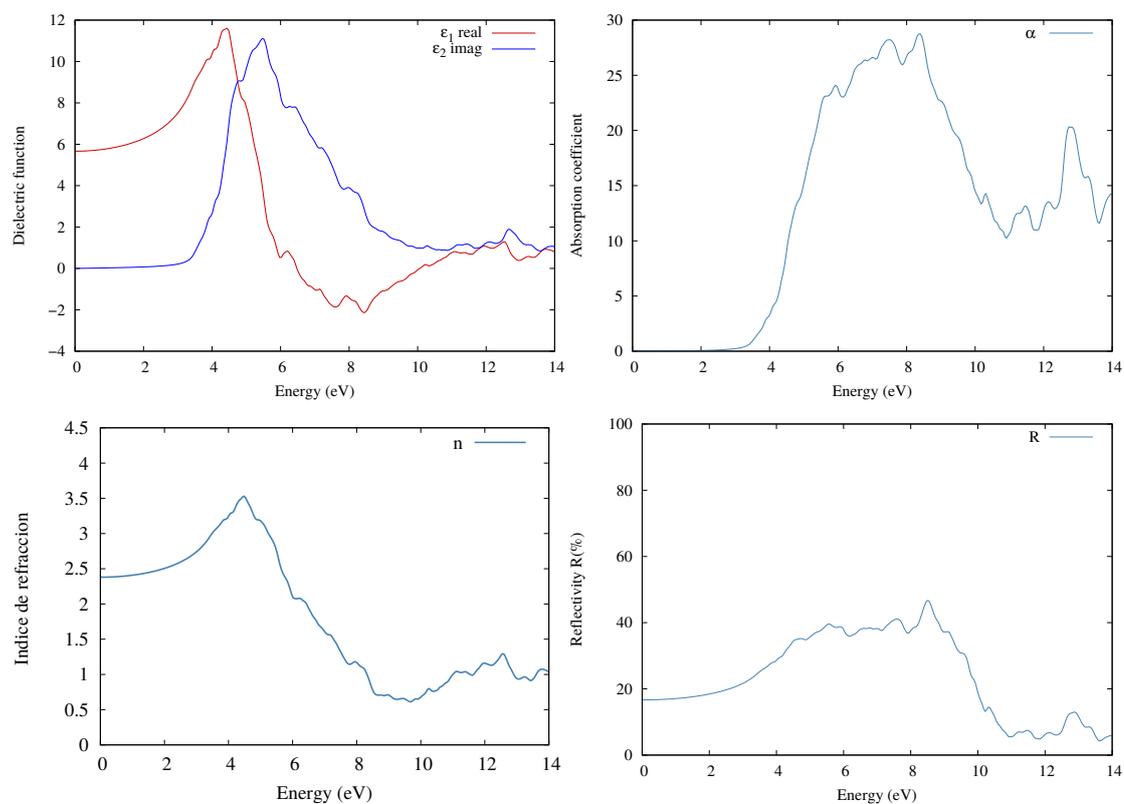


Figura 2.38: Función dieléctrica, coeficiente de absorción e índice de refracción calculado para rutilo con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno.

3.1. Superficie de rutilo (110)

En este capítulo se discutirá sobre la superficie de rutilo estudiada, así como la metodología empleada para la construcción y validación de la misma. El objetivo principal de estudiar esta superficie es para tener un punto de comparación entre sus propiedades ópticas, las del bulto y las propiedades de la superficie con el átomo de níquel depositado. Al igual que con el bulto, se probaron diversos valores de U_{ef} para los estados d del titanio y p del oxígeno y se seleccionó el valor con la mejor relación entre E_g y estructura. En la primera parte de este capítulo se abordará la superficie sin el átomo depositado y en la segunda parte las diferentes posiciones con el átomo depositado.

La superficie de rutilo (110) se construyó con el fin de obtener las propiedades electrónicas y ópticas del átomo de níquel depositado. Esta superficie se creó a partir de la celda de rutilo optimizada con el funcional PBE, ya que los parámetros de red obtenidos con esta metodología están de acuerdo con los parámetros de red experimentales. (41). La superficie consta de cuatro tricapas de TiO_2 (12 capas atómicas) y el vacío que se utilizó para separar las imágenes periódicas de la celda en la dirección de la superficie es equivalente a 6 tricapas (aproximadamente 18 Å de separación). La construcción de esta superficie está fundamentada en el estudio realizado por (41), en el cual estudiaron la estabilidad y oxidación de cúmulos de Pd en rutilo (110).

Para estudiar la superficie se fijaron las dos últimas capas de titanio, dejando relajar solamente las dos primeras capas así como todos los oxígenos. Esto nos permite simular átomos de las capas interiores de la superficie como si fueran de bulto. La superficie está conformada por cuatro celdas unitarias en la dirección [001] y dos en la dirección [1 $\bar{1}$ 0]. En la superficie tenemos dos tipos de oxígenos y titanios, los cuales se clasificaron de acuerdo al número de átomos coordinados. En la dirección [1 $\bar{1}$ 0] tenemos titanios coordinados con 5 oxígenos (Ti5c) y con 6 (Ti6c), los cuales están alternados. De igual forma, tenemos oxígenos puente (O2c) enlazados a los Ti6c; así como oxígenos O3c,

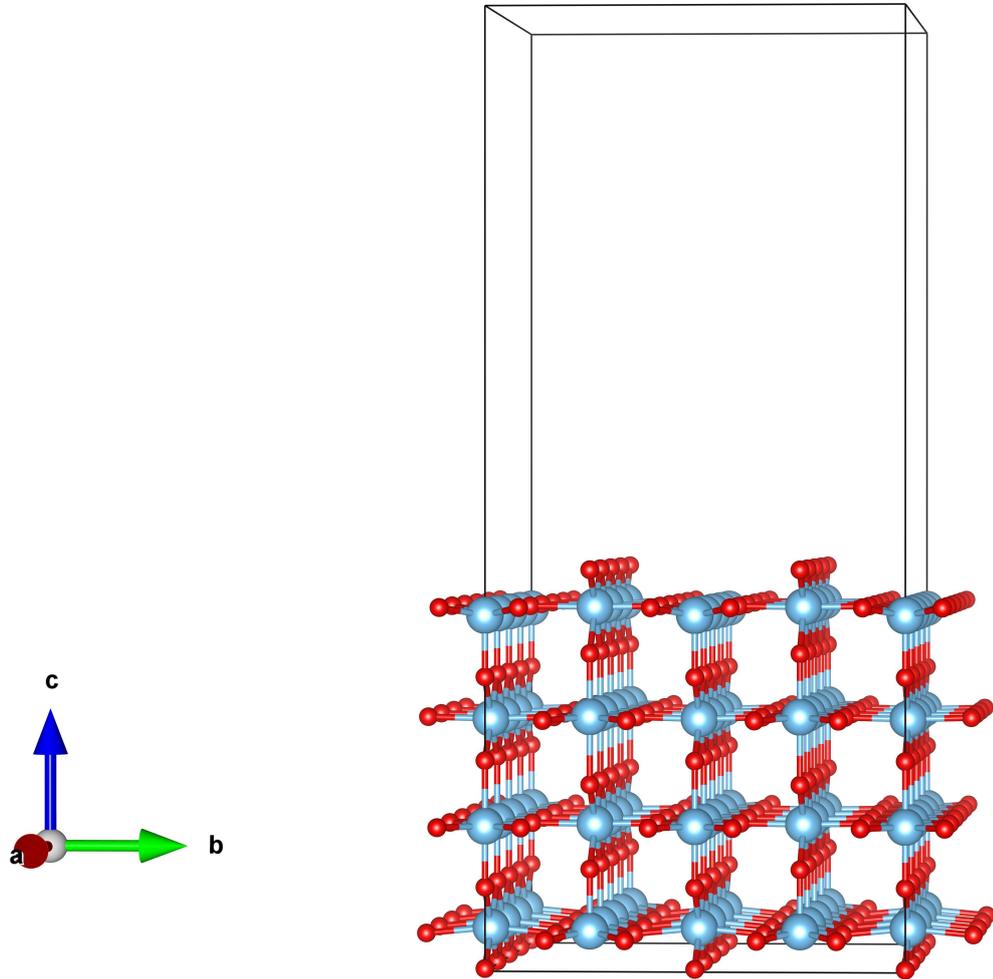


Figura 3.1: Superficie de rutilo (110) estudiada.

los cuales están enlazados con los Ti5c. Las figuras (3.1) y (3.2) muestran la superficie creada, así como las diferentes posiciones no equivalentes en ésta.

Se optimizó la superficie con diferentes valores de U para los estados d del titanio y p del oxígeno, con el fin de obtener una energía de brecha prohibida E_g similar al valor experimental (El valor de J para todos los casos estudiados fue de 0 eV). La energía de corte de las ondas planas se estableció en 600 eV . Al igual que con los sistemas anteriores, el criterio de fuerzas fue establecido en $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$. Se realizó un cálculo espín polarizado con los pseudopotenciales utilizados en la optimización de la celda de rutilo. El muestreo de la zona de Brillouin se llevó a cabo en el punto Γ , con resultados convergentes (43). Para el cálculo de la estructura electrónica y de las propiedades ópticas se empleó una mayor cantidad de puntos \mathbf{k} , usando una malla Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$. La densidad de estados y la energía se calcularon con una integración por medio de tetraédros en la zona irreducible, utilizando las correcciones de Blöchl. Los

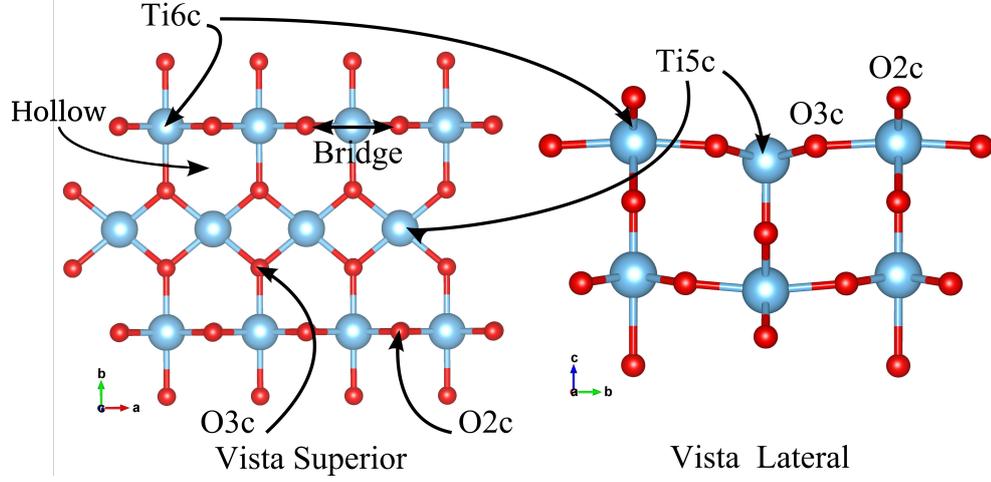


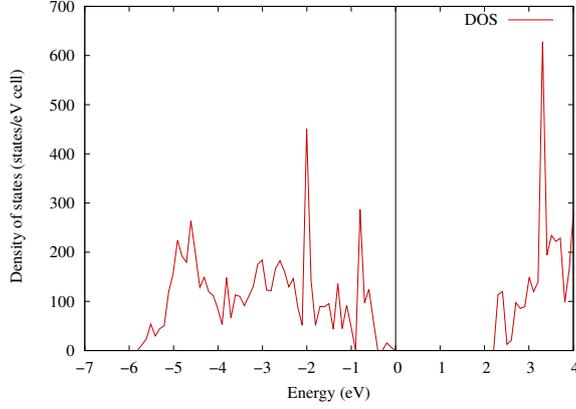
Figura 3.2: Posiciones no equivalentes sobre la superficie de rutilo (110).

resultados se muestran en las tablas (3.1) y (3.2).

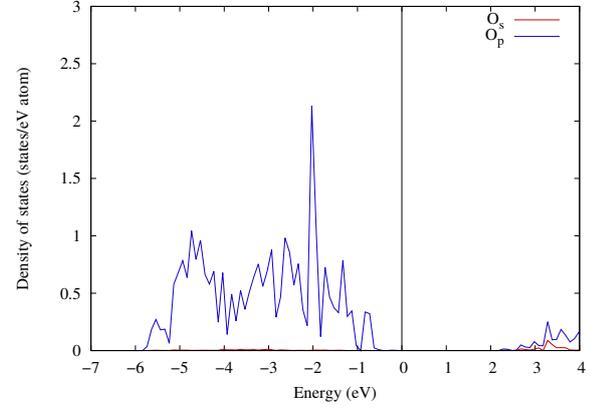
En la tabla (3.1) observamos el efecto que tiene la variación de U_{ef}^p y U_{ef}^d en la energía de brecha prohibida E_g . Los valores iniciales de U_{ef} son los usados en la optimización de la celda de rutilo. Esto debido a que reproducen el valor más cercano a E_g experimental. Al mantener constante U_{ef}^d e incrementar el valor de U_{ef}^p hasta 10.7 eV, notamos que E_g aumenta muy poco su valor (0.16 eV). Si ahora empleamos un valor de 11.0 eV para U_{ef}^p , E_g es mayor que el valor experimental. Los parámetros de la superficie son $a = 11.874$, $b = 13.184$ y $c = 30.463$ Å. Este resultado nos indica que el valor de U_{ef}^p que reproduce E_g se encuentra en el intervalo de 10.7-11.0 eV, considerando un valor de $U_{ef}^d = 8$ eV fijo para los estados d del titanio. Si consideramos $U_{ef}^p = 10$ eV (debido a que da el valor más grande de E_g) y aumentamos U_{ef}^d a 9 eV, observamos un valor de E_g nuevamente superior al valor experimental. Por lo tanto el valor que reproduce E_g experimental se encuentra entre 8 a 9 eV. De igual forma, se realizó una optimización con dos valores diferentes de U_{ef}^p para distintos átomos de oxígeno en la superficie. Se asignó el valor de $U_{ef}^p = 10$ eV para los oxígenos puente O2c y de 7 eV para todos los otros oxígenos de la superficie. La diferencia entre los oxígenos O2c y los demás es la forma en la que están enlazados, ya que los oxígenos O2c solamente se enlazan con dos titanios. Esto provoca que los electrones no enlazantes del oxígeno O2c estén más localizados y necesiten una corrección mayor de U_{ef}^p . Sin embargo, observamos que el valor de E_g es muy poco mejorado con respecto a sólo hacer la corrección en un oxígeno.

Las distancias de enlace obtenidas en cada caso se muestran en la tabla (3.2). Comparadas con las obtenidas por PBE, se observa un aumento en las mismas. Este efecto de crecer las distancias de enlace se observó también en la optimización de la celda de rutilo y está reportado por otros estudios teóricos (44). Se encontraron dos tendencias en las distancias de enlace. Al aumentar el valor de U_{ef}^p hasta 10.5 eV,

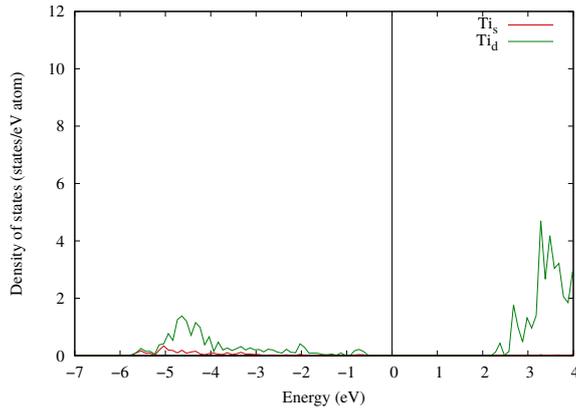
3.1 Superficie de rutilo (110)



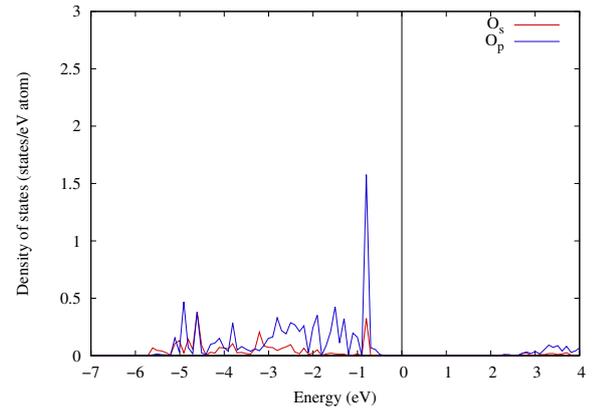
(a) Densidad de estados totales (DOS)



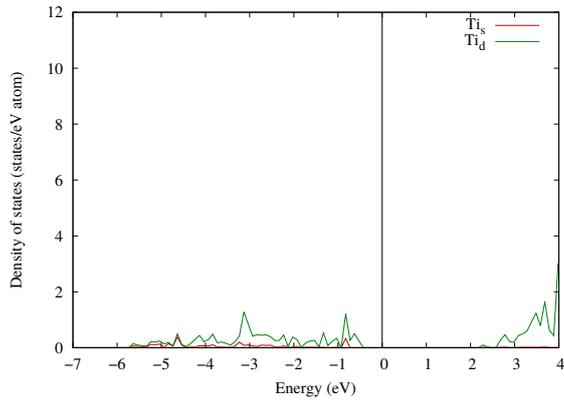
(b) pDOS para un oxígeno del bulto.



(c) pDOS para un titanio del bulto.

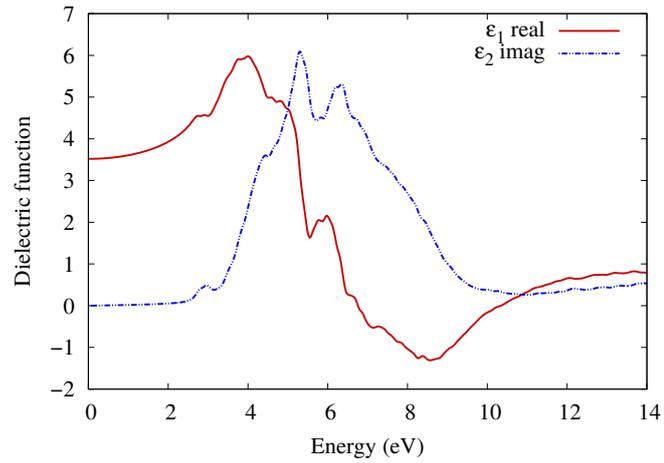


(d) pDOS para un átomo O2c.

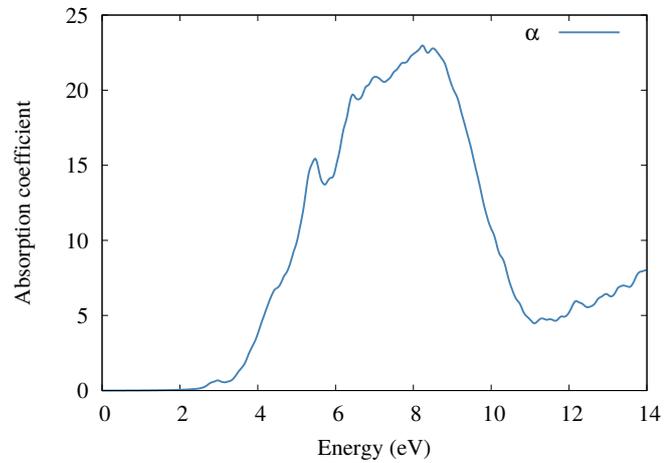


(e) pDOS para un átomo Ti6c.

Figura 3.3: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) por átomo en la superficie de rutilo (110). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.30 \text{ eV}$.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Parte real e imaginaria de la función dieléctrica y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110) con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno.

Tabla 3.1: Energías de banda prohibida (eV) calculadas con PBE y diferentes valores de $U_{ef}^d + U_{ef}^p$ (eV), para rutilo (110) TiO_2 .

U_{ef}^d	U_{ef}^p	E_g
8.0	7.0	2.30
8.0	8.0	2.37
8.0	9.0	2.41
8.0	10.0	2.44
8.0	10.5	2.46
8.0	10.7	2.46
8.0	11.0	3.24
8.5	10.0	2.45
9.0	10.0	3.44
8.0	7.0 10.0	2.38

Se obtuvo un valor de $E_g = 1.64 eV$ utilizando el funcional PBE.

notamos una pequeña contracción en la distancia. En $10.7 eV$ la distancia se hace más grande así como en $11.0 eV$. El mismo comportamiento se observa al aumentar el valor de U_{ef}^d . Las distancias de enlace más grandes corresponden a los valores más grandes de U_{ef}^d y U_{ef}^p , los cuales tienen la E_g más alta. La opción que nos brinda la mejor relación entre distancia de enlace y E_g es cuando $U_{ef}^d = 8 eV$ y $U_{ef}^p = 7 eV$, ya que la distancia está más cerca del valor experimental en TiO_2 , sin tener valores muy grandes de U_{ef} que nos puedan llevar a distorsiones en la estructura electrónica (44).

Con los valores seleccionados de U_{ef}^d y U_{ef}^p se calculó la energía de formación de superficie con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{2A_s}(E_s - E_b) \quad (3.1)$$

donde A_s es el área transversal de la superficie, E_s la energía total de la superficie y E_b la energía del rutilo en bulto. Es importante notar que E_s y E_b deben de referirse al mismo número de átomos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla (3.3). Podemos observar una diferencia entre los valores obtenidos para PBE y PBE + U_{ef} . No podemos comparar los valores obtenidos entre las dos metodologías debido a que no se tienen datos experimentales de la energía de formación de superficie debido a los problemas que hay para generar una superficie estequiométrica (45) (46); lo que se

Tabla 3.2: Distancias de enlace obtenidas con PBE + $U^d + U^p$, para la superficie (110) de rutilo TiO₂.

U^d	U^p	O _{top} -Ti	O _{2c} -Ti _{2c}	O _{3c} -Ti _{3c}	O _{4c} -Ti _{4c}	Ti _{surf} -Ti _{2c}	Ti _{2c} -Ti _{3c}
0.0	0.0	1.845	1.861	2.139	1.870	3.677	3.848
8.0	7.0	1.903	1.989	2.066	1.947	3.746	3.765
8.0	8.0	1.902	1.987	2.064	1.947	3.742	3.760
8.0	9.0	1.901	1.985	2.061	1.947	3.739	3.754
8.0	10.0	1.899	1.983	2.058	1.947	3.735	3.750
8.0	10.5	1.899	1.983	2.058	1.946	3.735	3.748
8.0	10.7	1.907	1.996	2.059	1.952	3.744	3.753
8.0	11.0	2.060	2.063	2.023	2.018	3.717	3.704
8.5	10.0	1.904	1.990	2.059	1.949	3.741	3.753
9.0	10.0	2.070	2.103	2.028	2.021	3.739	3.707
8.0	7.0 10	1.898	1.985	2.064	1.945	3.743	3.762

¹ Los parámetros de la superficie son $a = 11.874$, $b = 13.184$ y $c = 30.463$ Å.

Tabla 3.3: Energía de formación de superficie para rutilo (110).

Método	Energía (J/m ²)
PBE	0.54
PBE (42)	0.58
PBE + $U_{ef}^d = 8$ eV + $U_{ef}^p = 7$ eV	1.03
(a) PBE+ $U_{ef}^d = 8$ eV + $U_{ef}^p = 7$ eV	1.45

^a Se utilizó la obtenida con PBE. El valor experimental no es reportado debido a que en las condiciones experimentales no es posible tener una superficie estequiométrica (43).

compara es la variación de la energía de superficie con el número de capas de titanio. Además se ha encontrado una oscilación entre el número de capas impares o pares con la energía de superficie (42). La energía de formación de superficie también depende

de los valores de U_{ef} empleados en las optimizaciones. No obstante, se tiene reportado que bastan cuatro capas de titanio para que las distancias de los enlaces convergan, a pesar de que las posiciones con respecto al bulto y la energía de superficie no lo hagan. En la tabla (3.3) se exponen los resultados de las energías de superficie.

La estructura electrónica obtenida para la superficie es mostrada en la figura (3.3). Comparando la densidad de estados total con la densidad por átomo, observamos que la banda de valencia está formada principalmente por estados p del oxígeno de bulto, que tiene sentido ya que la mayoría de los oxígenos en la superficie son de este tipo. Podemos ver que los estados d del titanio están prácticamente vacíos y además son los que forman la banda de conducción. Los estados de superficie son más localizados que los estado de bulto y están más cerca del nivel de Fermi lo que los hace más reactivos. Esto lo podemos comprobar comparando la densidad de estados del oxígeno O2c con el oxígeno de bulto. Los estados en el átomo O2c tienen menor dispersión que los estados de bulto, lo que nos indica que están más localizados. Lo mismo sucede con el titanio de superficie Ti6c que tiene estados más localizados cerca del nivel de Fermi. Debido a los estados que componen tanto a la banda de valencia como la de conducción, las transiciones electrónicas más probables serán de estados p de oxígeno a estados desocupados d y dependiendo de la intensidad del fotón serán de oxígenos de superficie u oxígenos de bulto.

En la figura (3.4) se observan las propiedades ópticas calculadas para la superficie. La parte imaginaria de la función dieléctrica comienza a ser diferente de cero en aproximadamente $2.5 eV$, que tiene sentido debido a que $E_g = 2.30 eV$ y como sólo se consideran las transiciones interbanda, la energía del fotón $\hbar\omega$ tiene que ser mayor que E_g . El máximo es alcanzado en $5.3 eV$ seguido de un pico prominentemente en $6.2 eV$. Cuando tenemos un máximo en la parte imaginaria, la parte real tiene un cambio de pendiente. La absorción inicia en $2.5 eV$ y presenta el máximo en $8 eV$, que está en la región del ultravioleta del vacío. Los máximos obtenidos nos indican que la superficie de rutilo absorbe un porcentaje pequeño en el visible, y la mayor parte en el ultravioleta; esta es una característica de un semiconductor debida al valor de E_g . Además tenemos un pico de absorción intermedio en $5.4 eV$ que podemos relacionarlo con el observado en la parte imaginaria por arriba de $4 eV$.

Las propiedades obtenidas son diferentes de las calculadas para el bulto y esto se debe a la anisotropía en la función dieléctrica reportada para el bulto y la superficie (47). En el bulto solamente tenemos un máximo en la absorción en $8.2 eV$, mientras que en la superficie los ya reportados. De igual forma el pico que está por arriba de $12 eV$ en el bulto, no aparece en la superficie. Lo que se busca ahora es desplazar la absorción del ultravioleta al visible, depositando en la superficie un átomo de níquel. Como es de esperarse, no se desplazará la absorción al visible debido al tamaño de la partícula pero lo que se busca son indicios de que esto pueda ocurrir al depositar cúmulos de níquel con mayor cobertura en la superficie.

3.2. Ni en TiO₂

Se depositó un átomo de níquel en todas las posiciones no equivalentes de la superficie de rutilo, con el objetivo de analizar los cambios que sufre la función dieléctrica y por lo tanto la absorción. Se partió de 6 posiciones iniciales no equivalentes y al realizar la optimización de la estructura se encontraron 4 grupos diferentes de estructuras estables. La separación aproximada entre las imágenes de los átomos de níquel en la superficie es de 12 Å. Esta separación es suficientemente grande para evitar los efectos de la interacción de las imágenes periódicas del átomo de níquel en la superficie de rutilo (110) (41). La concentración por monocapa que se tiene en la superficie es de 0.125. Se sabe experimentalmente que para una superficie con concentración por monocapa de 0.25, la densidad de cúmulos es de 5.24×10^{12} cúmulos/cm². La altura promedio de estos cúmulos es de 11.1 ± 2.8 Å (13). Para poder comparar los resultados de la superficie sola y con el átomo depositado, se empleó la misma metodología para la optimización y el cálculo de las propiedades electrónicas y ópticas. La única diferencia es que para el átomo de níquel se utilizó una corrección de $U_{ef}^d = 6$ eV para los estados d. Los resultados se muestran en la tabla (3.4).

Tabla 3.4: Energía de enlace y brecha prohibida para la superficie con el átomo de níquel depositado en las diferentes posiciones.

Posición inicial	Posición Final	Energía de enlace(eV)	E _g (eV)
Bridge	Bridge A	1.60	2.06
Hollow	Bridge B	2.52	2.28
Ti6c	Bridge C	1.42	2.01 ^a
O2c	O2c	1.53	1.51
O3c	Hollow	2.32	2.26
Ti5c	Hollow-O3c	1.05	1.96

^a El momento magnético total obtenido para Bridge C es de 0 μ_B .

^b Se utilizó como referencia la energía del átomo de níquel, calculada con PBE, para la energía de enlace en las diferentes posiciones.

La energía de enlace se calculó con la siguiente ecuación:

$$BE[Ni/TiO_2] = E[Ni] + E[TiO_2] - E[Ni/TiO_2] \quad (3.2)$$

donde $BE[Ni/TiO_2]$ es la energía de enlace, $E[Ni]$ la energía del átomo de níquel (calculada con PBE), $E[TiO_2]$ la energía de la superficie y $E[Ni/TiO_2]$ la energía de la

superficie con el níquel. Observamos que la posición más estable es la Bridge B mientras que la menos estable es la posición Hollow-O3c. La posición con la menor energía de brecha prohibida no fue la más estable. Los resultados obtenidos son congruentes con lo reportado experimentalmente por Galhenage et al. (13) donde reportan que las posiciones preferenciales son aquellas donde el cúmulo de níquel se enlaza con los oxígenos de la superficie. Sin embargo los resultados difieren de la investigación teórica realizada por Cao et al. (18) con funcionales de la densidad y el método variacional discreto de cúmulos incrustados, en donde obtienen que la posición más estable es en el sitio top de los oxígenos O2c . En lo siguiente explicaremos con detalle cada una de las posiciones obtenidas y sus propiedades electrónicas y ópticas.

Tabla 3.5: Energía de enlace para la superficie con el átomo de níquel depositado en las diferentes posiciones, obtenidas por *P. L. Cao, D. E. Ellis J. Mater. Res., 14(9):3684–3689, 1999.*

Posición	Energía de enlace(<i>eV</i>)
O2c	4.72
O3c	4.42
Hollow	3.95
Hollow-O3c	1.64

La distancia Ni-O que reportan para las posiciones más estables son 1.74\AA y 1.65\AA , respectivamente.

El mínimo local reportado por Cao et al. (18) es distinto al obtenido en este trabajo y esto se debe a que los funcionales utilizados en los cálculos son diferentes. Estudios experimentales (15), (9) y (13) determinaron que la posición preferencial en la superficie es cuando el cúmulo de níquel está enlazado a sitios de oxígeno, sean O2c u O3c. Comparando las distancias de enlace Ni-O en los mínimos obtenidos y en los reportados observamos que la mayor estabilidad se alcanza cuando la distancia es más cercana al valor en NiO bulto. Bajo este criterio, el mínimo obtenido por nosotros presenta una mayor estabilidad. De igual forma, Ong y Khanna ((41)) estudiaron la estabilidad de cúmulos de Pd en la superficie de rutilo (110) y encontraron que el mínimo local es cuando se deposita un átomo en la posición O2c bridge, el cual es similar al obtenido en esta tesis. Debido al crecimiento similar de los cúmulos de Pd y Ni (13) en la superficie de rutilo, podemos confirmar de nueva cuenta a nuestro mínimo local con respecto al obtenido por Cao et al. (18). A continuación se explicará con mayor detalle las posiciones estudiadas.

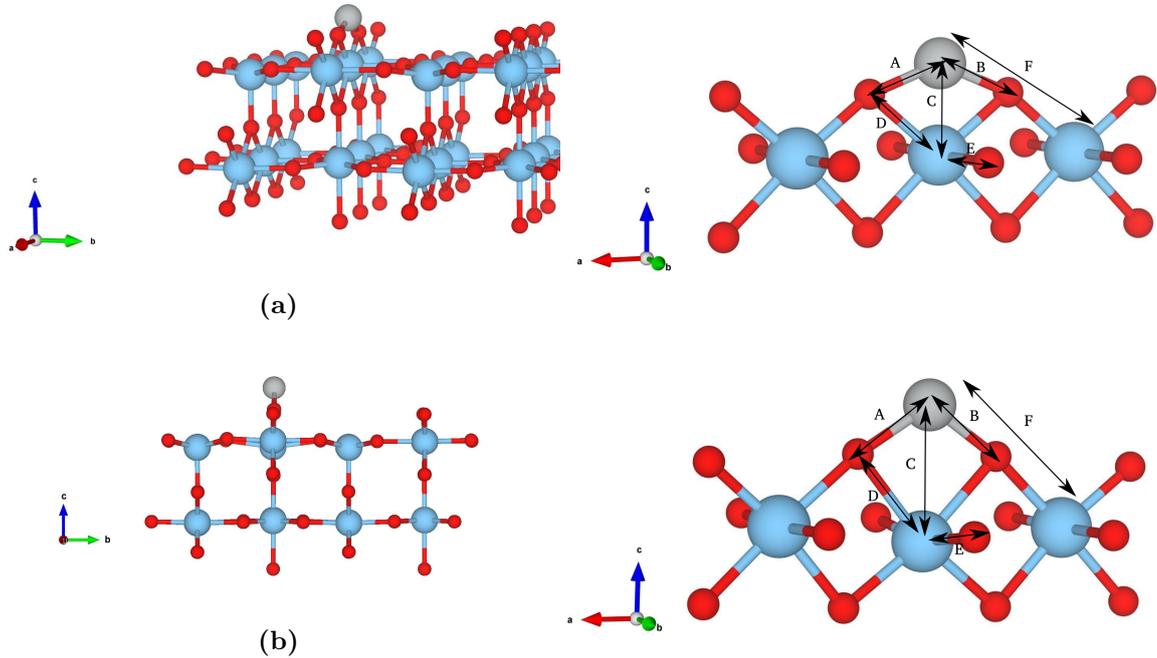
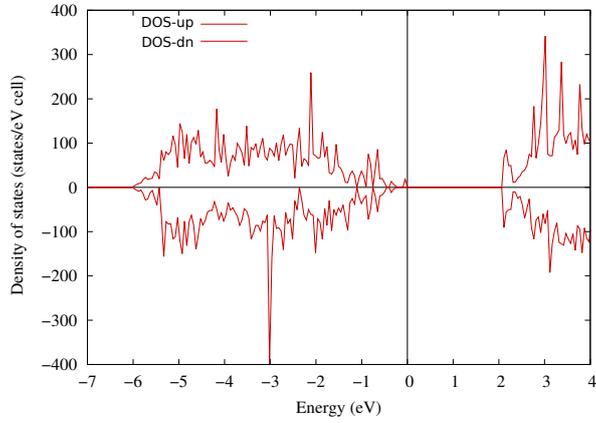


Figura 3.5: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-A.

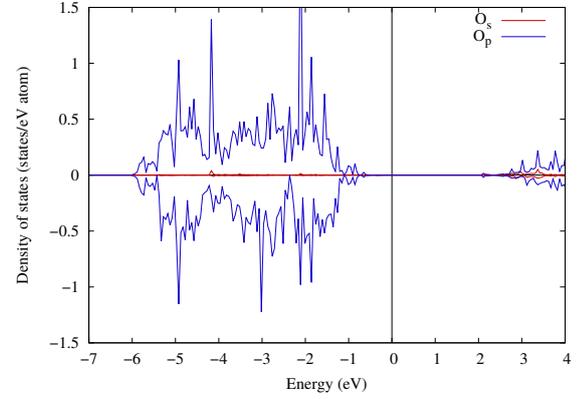
3.3. Ni en Bridge-A

Cuando depositamos un átomo de níquel sobre una posición inicial Bridge, este termina en la posición Bridge A, la cual se ilustra en la figura (3.5). Las distancias características se resumen en la tabla (3.6). Los principales ángulos en la estructura inicial y final se muestran en la tabla (3.7). Observamos que el efecto de la optimización en la estructura inicial es aumentar la distancia entre el níquel y el titanio que está por debajo de él. El níquel se encuentra en la posición top, por encima de los oxígenos puente (O2c) en la superficie. La posición del átomo de níquel en la superficie será más estable cuando las distancias de enlace A y B estén más cerca del valor reportado en el NiO bulto. En la posición bridge A, las distancias aun están lejos de las reportadas en NiO, por lo que esta posición no es la más estable en la superficie. Sin embargo, por lo reportado en estudios teóricos y experimentales anteriores (18) sabemos que es una posición preferente en la superficie. Esta estructura final representa una posición intermedia entre la posición Bridge más estable.

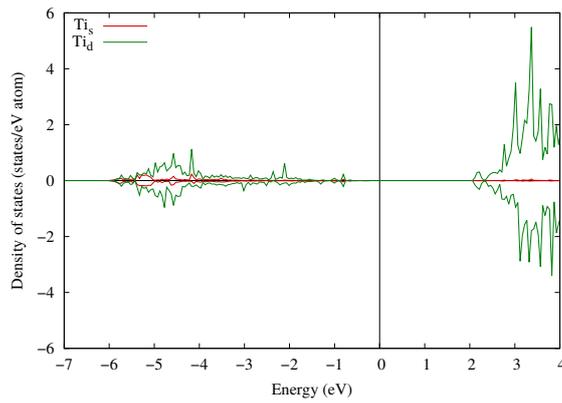
En las figuras (3.6) y (3.7) mostramos las densidades de estado para los átomos no enlazados al níquel y átomos que sí lo están. Podemos observar un aumento en los estados cercanos al nivel de Fermi. Estos son estados d muy localizados del níquel. Comparando las densidades para átomos no equivalentes en la superficie, observamos



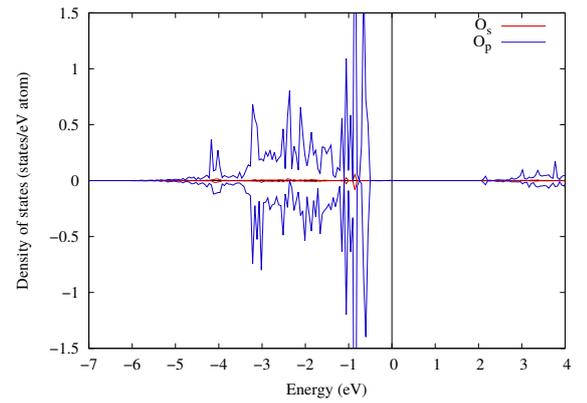
(a) Densidad de estados totales (DOS).



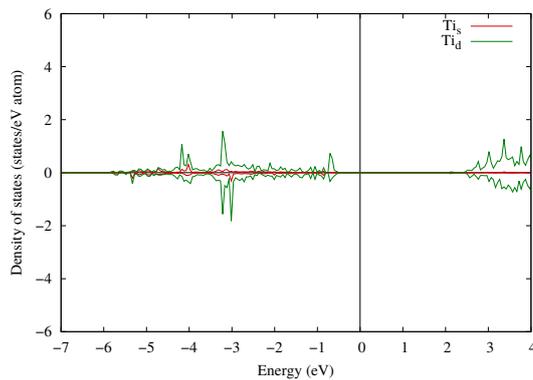
(b) pDOS para un oxígeno en el bulto.



(c) pDOS para un titanio en el bulto.

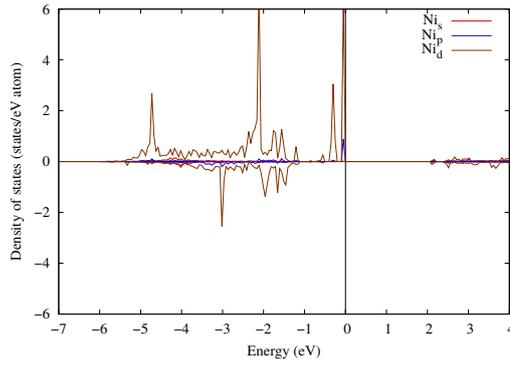


(d) pDOS para un átomo O2c.

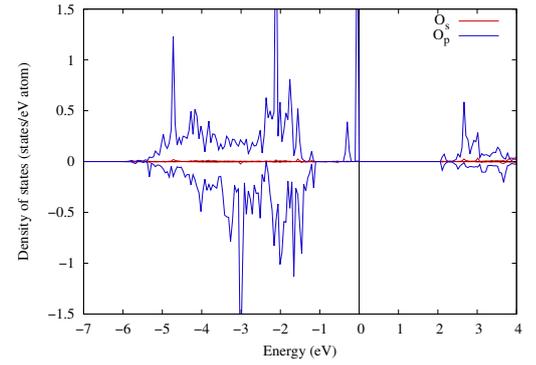


(e) pDOS para un átomo Ti6c.

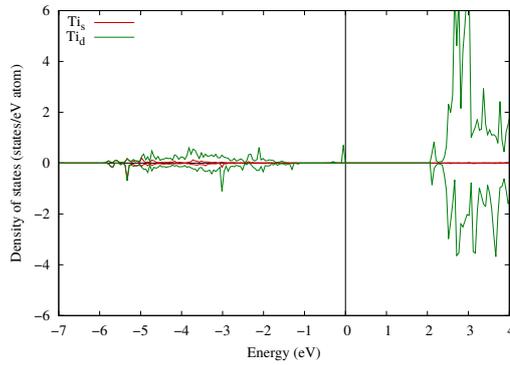
Figura 3.6: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-A. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es $8 eV$ para los estados d del titanio, $6 eV$ para los estados d del níquel y $7 eV$ para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.06 eV$.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O2c Ti5c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo Ti6c enlazado a níquel.

Figura 3.7: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-A. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es $8 eV$ para los estados d del titanio, $6 eV$ para los estados d del níquel y $7 eV$ para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

Tabla 3.6: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia(Å)	Enlace	Distancia(Å)
A	1.592	A	1.761
B	1.592	B	1.747
C	1.768	C	2.591
D	1.903	D	2.204
E	2.058	E	2.086
F	3.455	F	3.781
Ti _{sup} -Ti _{int}	3.464	Ti _{sup} -Ti _{int}	3.572

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 Å.

que la banda de valencia cerca del nivel de Fermi está formada principalmente por estados p del oxígeno. Al igual que en la superficie sola, los estados del oxígeno de superficie son más localizados que los estados del oxígeno en el bulto. La banda de conducción está formada principalmente por estados d del titanio. El momento magnético total de la superficie es de $2 \mu_B$ y se debe a los electrones d del níquel depositado. En las densidades de estado de átomos enlazados al níquel, observamos nuevos estados formados entre los estados d del níquel y los estados p del oxígeno O2c, cerca del nivel de Fermi. Debido a estos nuevos estados formados, la energía de brecha prohibida se hace más pequeña (0.24 eV con respecto a la superficie sola).

Tabla 3.7: Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-A.

Enlace	Estructura inicial (°)	Estructura final (°)
O2c-Ni-O2c	137.51	114.13
Ti6c-TiNi-Ti6c	180	169.53
O2c-Ti6c-O2c	102.50	83.89
O3c-Ti6c-O3c	178.69	164.85

Considerando las transiciones electrónicas, ahora no sólo tendremos transiciones de los estados p del oxígeno a estados d del níquel sino que también tendremos transiciones de los nuevos estados en la superficie, provenientes del átomo de níquel, aunque estos últimos no sean probables debido a las reglas de selección y la cantidad de estados comparados con la cantidad de estados totales en la superficie.

3.4. Ni en Bridge-B

Si ahora el níquel se encuentra en una posición hollow, la posición final es nuevamente por encima de los oxígenos puente O2c, en una posición bridge. Las diferencias entre la nueva posición Bridge-B con respecto a la posición Bridge-A son las distancias de enlace entre Ni-O2c. Como argumentamos en Bridge-A, entre más cerca esté la distancia Ni-O2c de la reportada en óxido de níquel, aumentará la estabilidad del níquel en esta posición. En este caso, Bridge-B es la más estable de las posiciones estudiadas. Las tablas (3.8), (3.8) y (3.9) resumen las características estructurales de esta superficie. La distancia Ni-O con respecto al valor experimental tiene una diferencia de 0.103 Å en la distancia más corta y comparada con Bridge-A, la diferencia es casi el triple de este valor (0.274 Å). Otra de las distancias que cambian con respecto a Bridge-A es la distancia Ni-Ti6c, la cual es más grande en Bridge-B. Entre más cerca este el níquel del titanio Ti6c, mayor será la repulsión entre ambos, provocando que pierda estabilidad la posición. El ángulo entre los átomos O2c-Ni-O2c se hace más pequeño entre mayor sea la distancia de enlace Ni-O2c y Ni-Ti6c. La distancia con respecto al segundo titanio Ti6c más cercano (F) se hace más grande, provocando una menor repulsión con éste átomo. Tener una mayor energía de enlace lo podemos pensar como una interacción más fuerte entre el níquel y los oxígenos O2c. Si la interacción es más fuerte que la obtenida en Bridge-A, deberíamos observar una mayor cantidad de estados cerca de la energía de Fermi.

Las figuras (3.9) y (3.10) muestran cómo es la estructura electrónica en la superficie. Al igual que en la superficie y en el caso anterior la mayor parte de los estados que están cerca del nivel de Fermi en la banda de valencia corresponden a estados p del oxígeno de superficie, además de que estos estados son más localizados que los existentes en oxígenos de bulto. De igual forma la banda de conducción está formada en su mayor parte de estados d del titanio. El átomo de níquel, por su parte, tiene una mayor cantidad de estados d interaccionando con estados p del oxígeno al cual está enlazado. Esta es la razón por la cual aumenta la energía del enlace Ni-TiO₂. El hecho de aumentar los estados cerca del nivel de Fermi para el caso Bridge-B no cambia la energía de brecha prohibida E_g (el cambio es de 0.02 eV) y esto está relacionado con la poca cobertura que tiene el níquel en la superficie. Las transiciones electrónicas posibles serán similares a las transiciones en el caso Bridge-A debido a que solo se ha aumentado la cantidad de estados d del níquel cerca del nivel de Fermi, pero estos estados siguen siendo despreciables comparados con los estados de toda la superficie. Por lo tanto las transiciones más probables del sistema son de estados p de oxígeno a estados d del

titanio.

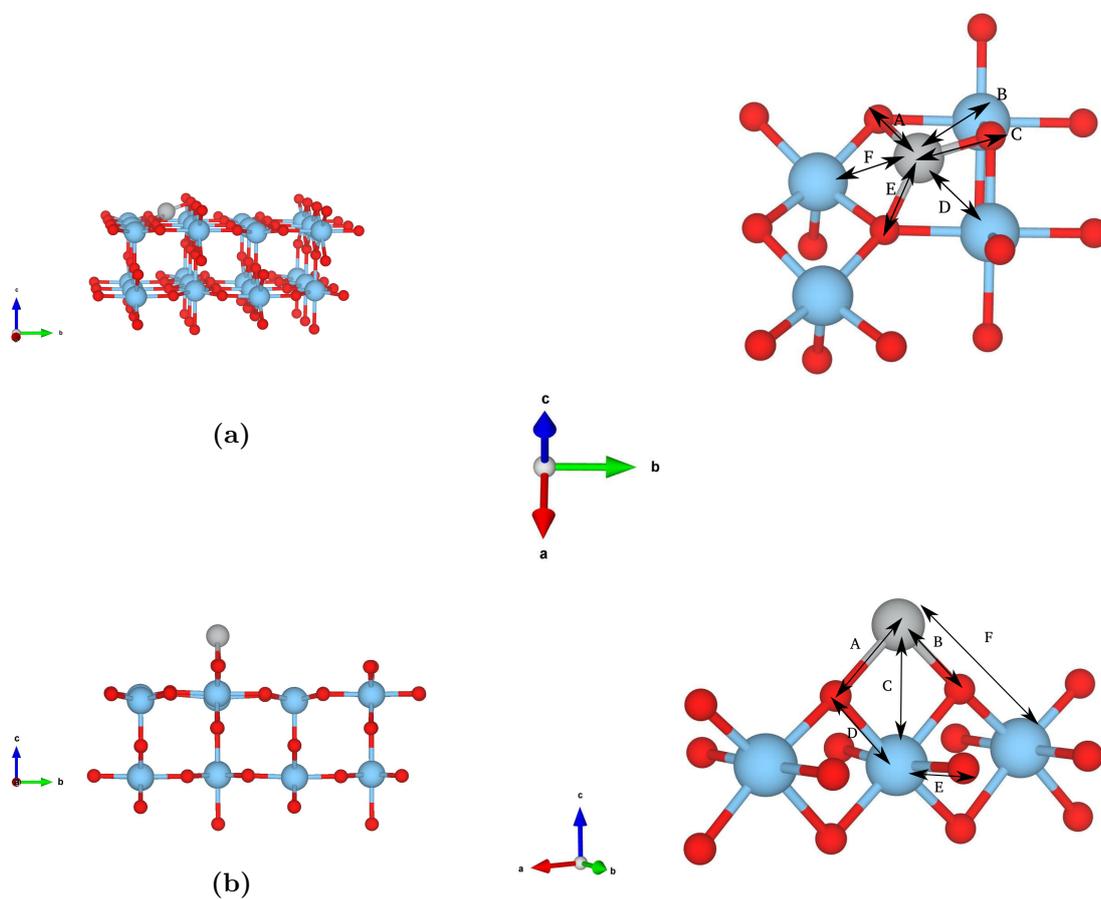
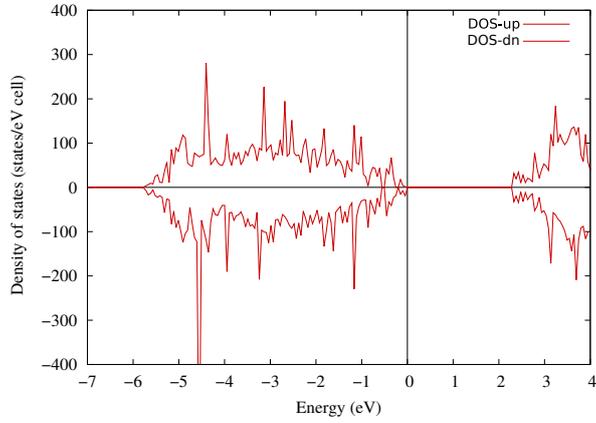


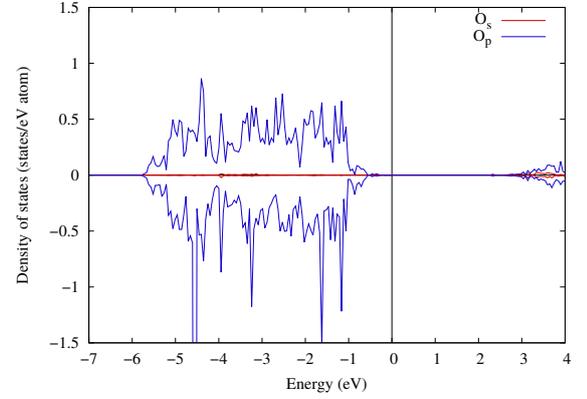
Figura 3.8: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-B.

Tabla 3.9: Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-B.

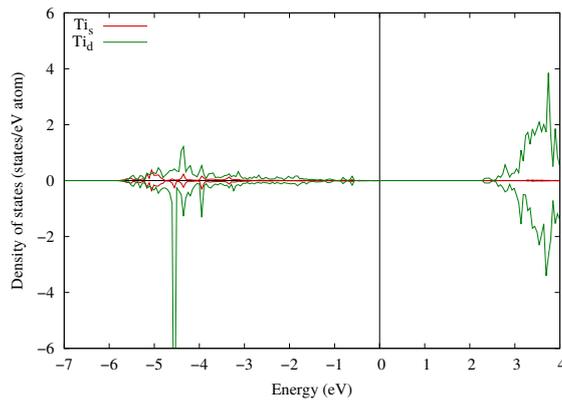
Enlace	Estructura final (°)
O2c-Ni-O2c	96.36
Ti6c-TiNi-Ti6c	173.55
O2c-Ti6c-O2c	91.88
O3c-Ti6c-O3c	171.78



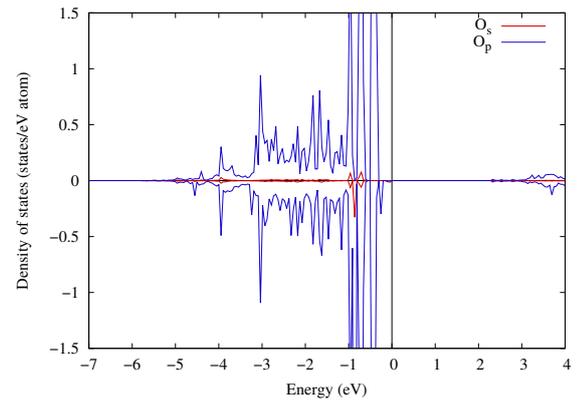
(a) Densidad de estados totales (DOS).



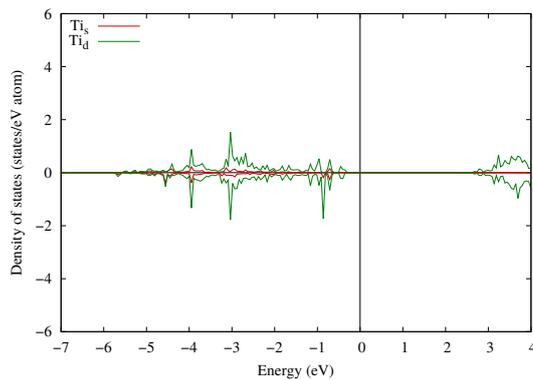
(b) pDOS para un oxígeno en el bulto.



(c) pDOS para un titanio en el bulto.

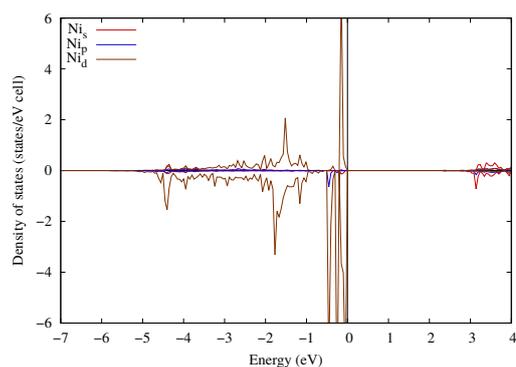


(d) pDOS para un átomo O2c.

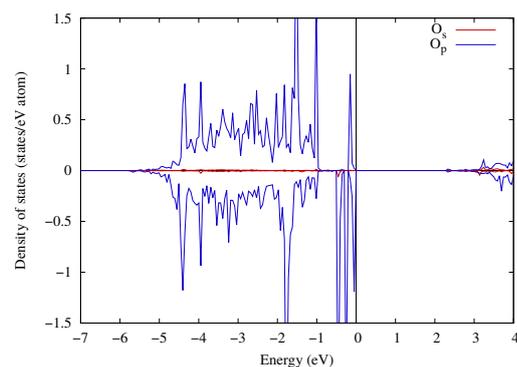


(e) pDOS para un átomo Ti6c.

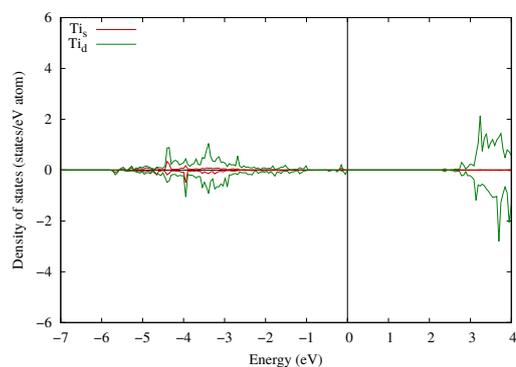
Figura 3.9: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-B. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es $8 eV$ para los estados d del titanio, $6 eV$ para los estados d del níquel y $7 eV$ para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.28 eV$.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O2c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo Ti6c enlazado a níquel.

Figura 3.10: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-B. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

Tabla 3.8: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia (\AA)	Enlace	Distancia (\AA)
A	1.864	A	1.922
B	2.222	B	1.918
C	1.483	C	2.664
D	2.038	D	1.989
E	1.641	E	2.058
F	2.125	F	3.886
$\text{Ti}_{sup}\text{-Ti}_{int}$	3.464	$\text{Ti}_{sup}\text{-Ti}_{int}$	3.651

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 \AA .

3.5. Ni en Bridge-C

La posición inicial del caso Bridge-C es muy similar a la posición inicial en Bridge-A, sólo que el átomo de níquel está más alejado del Ti6c. Esta posición nos lleva de nueva cuenta a un bridge, con distancias parecidas al Bridge-B, sólo que la magnetización total de la superficie ahora es de 0 μ_B . Esto provoca un diferente estado de espín en la superficie y por lo tanto cambia la energía de enlace del níquel y su estructura electrónica. La distancias entre Bridge-B y Bridge-C casi no cambian entre ellas. Los cambios en los ángulos de enlace característicos son muy pequeños, pero el hecho de tener diferente magnetización total cambia las propiedades de la superficie. La energía de enlace para Bridge-C es más pequeña que Bridge-A y Bridge-B, pero no es la energía menos favorecida de las posiciones no equivalentes en la superficie. Las tablas (3.10) y (3.11) resumen las características estructurales de la superficie.

En las figuras (3.12) y (3.13) se muestran las densidades de estado para la superficie Bridge-C. Como en los anteriores casos Bridge, la banda de valencia cerca del nivel de Fermi está formada por estados p del oxígeno y en la banda de conducción predominan los estados d del titanio. La estructura electrónica del átomo de níquel cambia con respecto al caso de Bridge-B. Observamos estados del níquel hasta 1 eV por abajo del nivel de Fermi. Además tenemos estados d del titanio y p del oxígeno muy localizados, cerca del valor de la energía de Fermi. La energía de brecha prohibida es más pequeña que la energía de la superficie sola (0.30 eV). Esto se debe a los nuevos estados formados

por el níquel, los cuales están muy localizados, cerca de la energía de Fermi. Al igual que en los casos anteriores, las transiciones electrónicas más probables serán las de estados p de oxígeno a estados d del titanio.

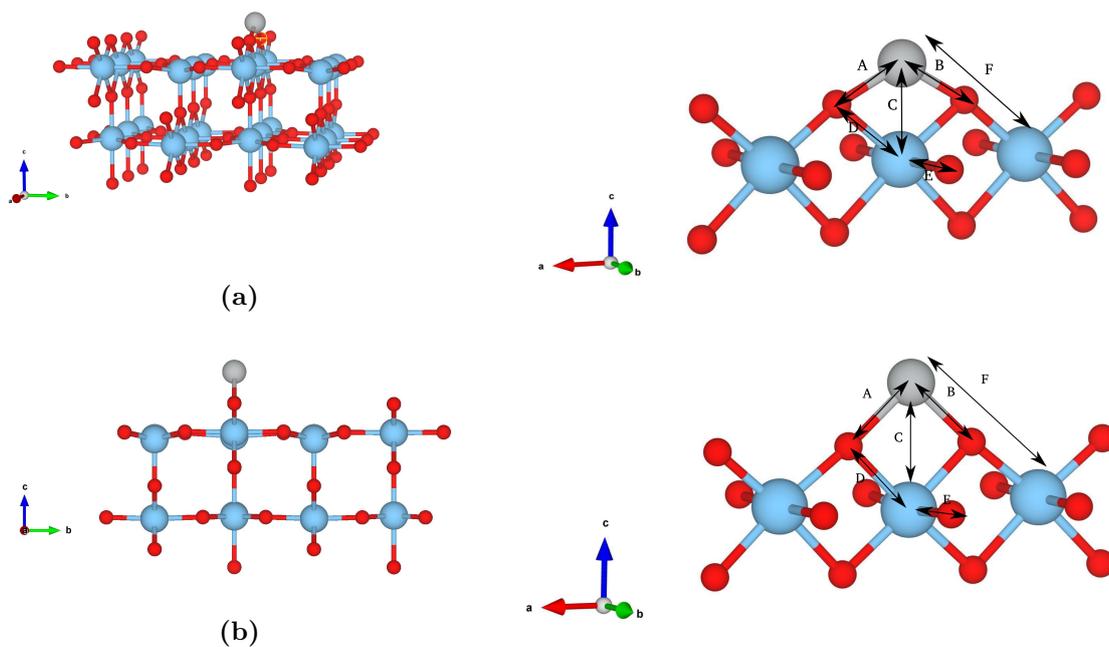
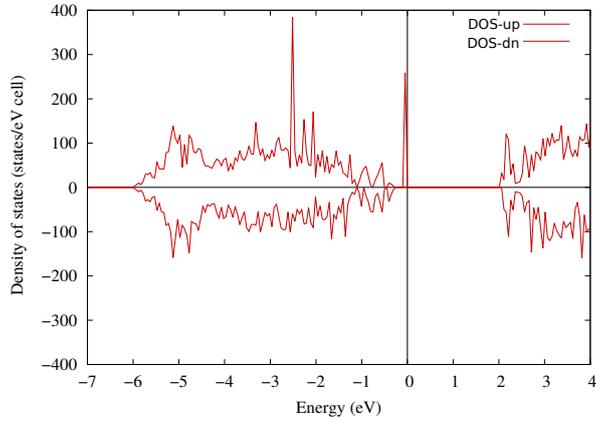
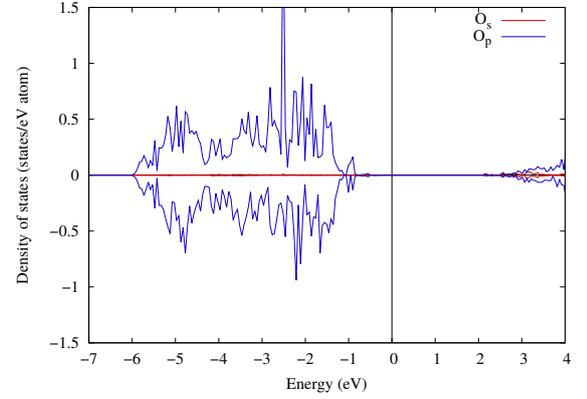


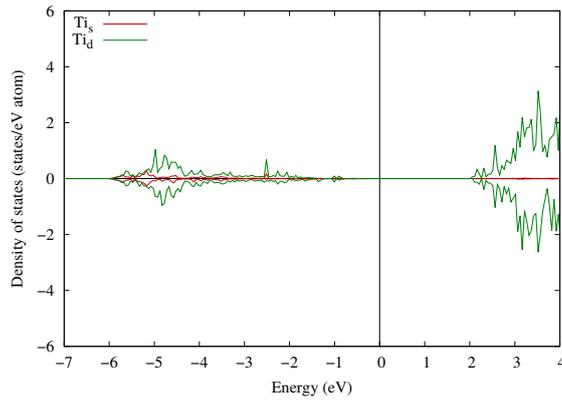
Figura 3.11: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-C.



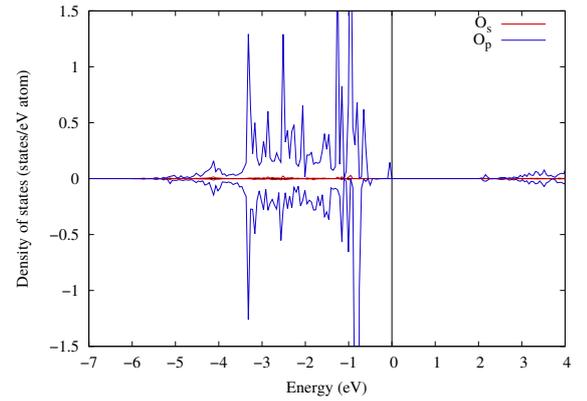
(a) Densidad de estados totales (DOS).



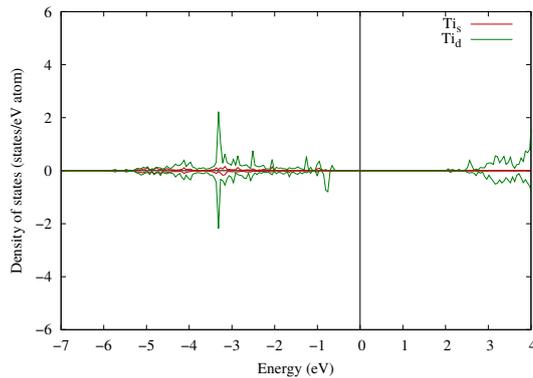
(b) pDOS para un oxígeno en el bulto.



(c) pDOS para un titanio en el bulto.

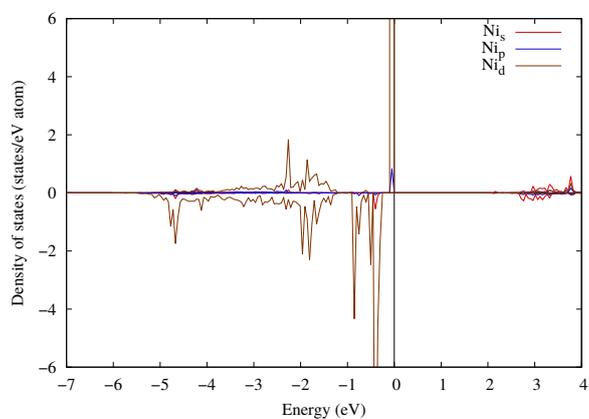


(d) pDOS para un átomo O2c.

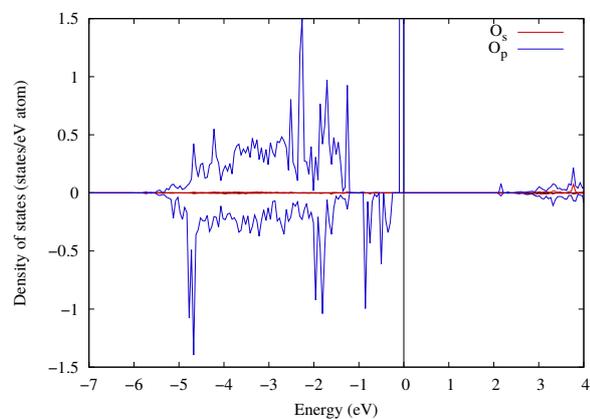


(e) pDOS para un átomo Ti6c.

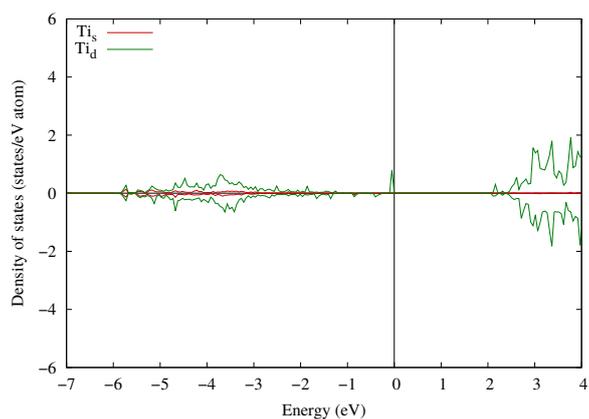
Figura 3.12: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-C. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.01$ eV.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O2c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo Ti6c enlazado a níquel.

Figura 3.13: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-C. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es $8 eV$ para los estados d del titanio, $6 eV$ para los estados d del níquel y $7 eV$ para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

Tabla 3.10: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
A	1.687	A	1.920
B	1.687	B	1.920
C	1.994	C	2.679
D	1.903	D	1.980
E	2.058	E	2.042
F	3.576	F	3.898
Ti _{sup} -Ti _{int}	3.746	Ti _{sup} -Ti _{int}	3.656

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 Å.

Tabla 3.11: Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-C.

Enlace	Estructura inicial °	Estructura final °
O2c-Ni-O2c	123.20	95.13
Ti6c-TiNi-Ti6c	180	173.65
O2c-Ti6c-O2c	102.50	91.40
O3c-Ti6c-O3c	178.69	172.89

3.6. Bridge

Las propiedades ópticas de las posiciones Bridge obtenidas se muestran en la figura (3.14). Experimentalmente y teóricamente se sabe que la posición bridge es una preferencial en la superficie de rutilo (110). En nuestro trabajo se encontraron tres posiciones bridge diferentes. Una de ellas, la posición Bridge A, es un estado intermedio entre la posición bridge B, que es la más estable. En esta posición, las distancias aun son muy grandes, comparadas con NiO para poder estabilizar la

estructura final. La posición Bridge B se estabiliza al acercarse a la distancia de Ni-O en bulto y es la posición preferencia en el estudio realizado, ya que tiene la energía de enlace más grande. Además se obtuvo una configuración muy parecida en distancias y ángulos a la posición bridge B pero con diferente magnetización total. Esto hace que las superficies tengan diferente multiplicidad de espín. De esas tres configuraciones el mínimo local es la posición Bridge-B, que concuerda con lo reportado por otras investigaciones (14).

Las funciones dieléctricas calculadas para los sistemas son similares y esto se debe a que las principales transiciones electrónicas (más probables) que se llevan a cabo son las mismas, de estados p de oxígeno a estados d de titanio. En el caso de las funciones dieléctricas obtenidas para los casos Bridge-A y Bridge-B, podemos observar un pico en la función dieléctrica muy cercano a 0 eV. Si consideramos que nuestro modelo sólo toma en cuenta las transiciones interbanda y estas suceden solamente cuando la energía del fotón $\hbar\omega$ es mayor a E_g , este pico no tiene un significado físico ya que el valor de E_g para ambas posiciones es mayor a 2 eV. Además podemos observar en las densidades de estado que no hay estados entre la banda de valencia y la banda de conducción separados por menos de 2 eV. Sin embargo el pico en la parte imaginaria de la función dieléctrica que está en 2.5 y 2.7 eV en las posiciones Bridge A y Bridge B respectivamente, corresponde a transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La función dieléctrica para Bridge-C, no muestra el pico sin significado físico de las otras otras dos funciones, y notamos que sigue el mismo comportamiento que las posiciones Bridge B y C. Esto se debe a que no tenemos una cobertura grande en la superficie y no podemos desplazar la absorción al visible. El primer pico en la parte imaginaria de la función dieléctrica para la posición Bridge-C aparece en 2.4 eV. Comparando los espectros de absorción para cada caso, podemos ver que no hay cambios significativos entre los espectros y comparandolos con el espectro de la superficie sola. Esto igual lo atribuimos a que las principales transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción son las mismás.

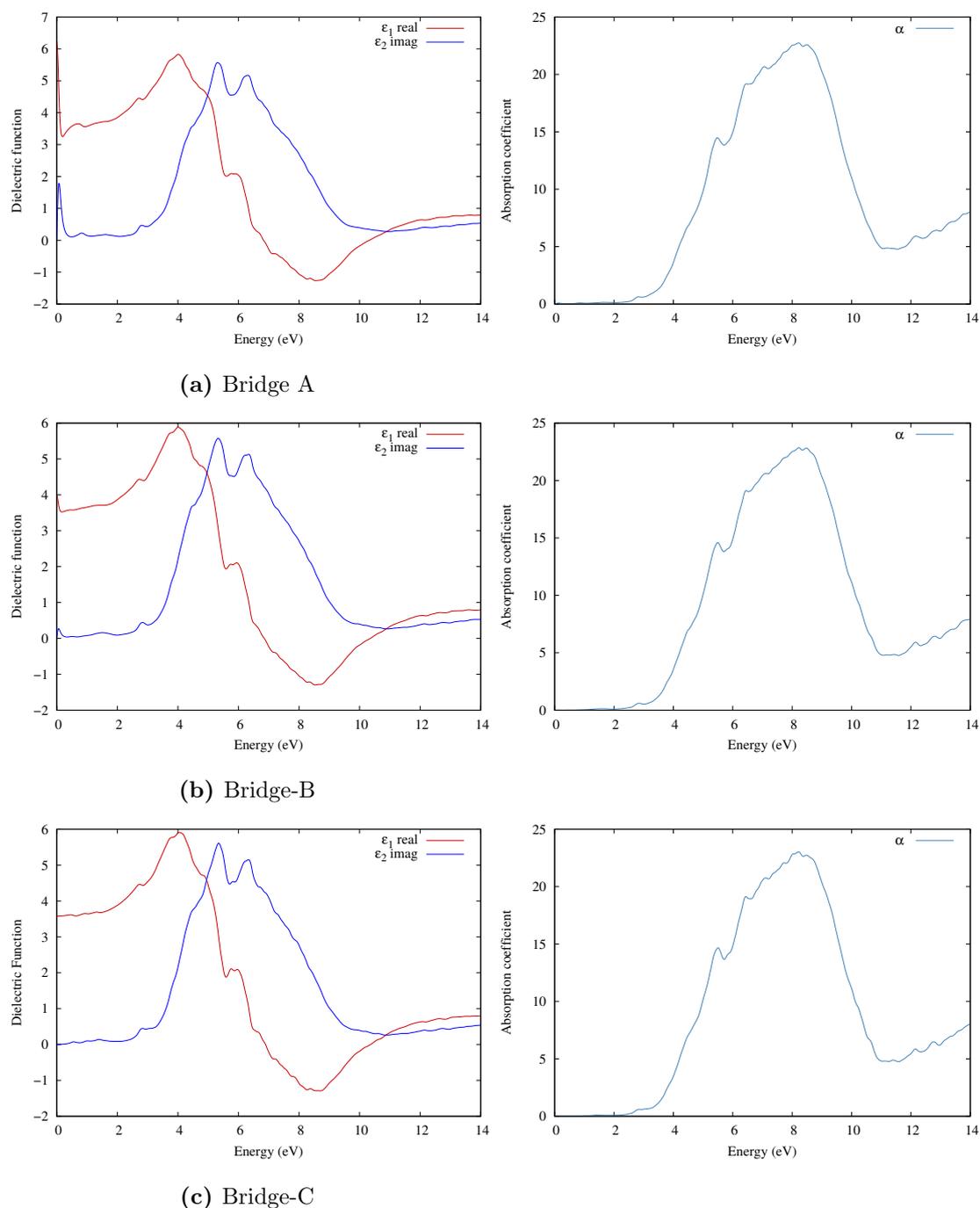


Figura 3.14: Función dieléctrica compleja y coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Bridge-A, Bridge-B y Bridge-C, respectivamente.. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.

3.7. Ni en O2c

La posición O2c se genera cuando un átomo de níquel es depositado en la posición top de un oxígeno puente (O2c) y al final de la optimización de la estructura, el níquel aumenta su distancia con el O2c, además de sacarlo de su posición, desplazándolo un poco en la dirección normal a la superficie. Esto lo podemos ver en la figura (3.15) y en las tablas (3.12). La distancia de enlace Ni-O2c es más pequeña en comparación con la distancia Ni-O en el NiO, por lo tanto, la interacción Ni-O2c no es muy fuerte y lo podemos comprobar con la baja energía de enlace obtenida para esta posición. A pesar de tener energía de enlace más baja, es la posición en donde tenemos E_g más pequeño. Para poder entender esto, es necesario ver la densidad de estados en las figuras (3.16) y (3.17). Los estados más cercanos al nivel de Fermi no son estados de la cara superior de la superficie, sino que son estados de la cara inferior. Por las condiciones en la que se construyó la superficie y la manera en que la simulamos, generamos dos superficies. No obstante, los estados de la superficie de arriba aparecen en alrededor de 1 eV.

Los estados de superficie muestran las mismas características que los estudiados en los demás sistemas. Son más localizados y están más cerca de la energía de Fermi. En cambio, los estados de oxígeno bulto no son tan localizados y tienen más estados de banda. Como en los demás casos, la banda de conducción está formada principalmente por estados d del titanio. El momento magnético obtenido para esta superficie es de 2 μ_B . En la densidad de estados del átomo de níquel observamos estados d interactuando con los estados p del oxígeno O2c. Por lo tanto, en las transiciones electrónicas también estarán presentes pero no son las principales transiciones debido al número más grande de estados p del oxígeno y estados d del titanio.

En la figura (3.18) se muestran las propiedades ópticas calculadas para esta superficie. Con respecto a la función dieléctrica obtenida para la superficie sola, observamos un pico en la parte imaginaria de la función en 2 eV. Esto se debe a que el valor de E_g es de 1.5 eV. Como E_g de esta superficie es más pequeño que el valor de la superficie sola, la absorción inicia antes y lo podemos ver en el coeficiente de absorción. Este valor de 2 eV está en la región del visible. Por lo tanto hemos podido desplazar la absorción un poco en el visible, aunque la máxima absorción sigue estando como en los demás casos en el ultravioleta del vacío. Sin embargo, tenemos que considerar que los estados más cercanos a la energía de Fermi no son estados de la superficie en donde está depositado el níquel. La parte real de la función imaginaria sigue el mismo comportamiento que en las otras posiciones no equivalentes.

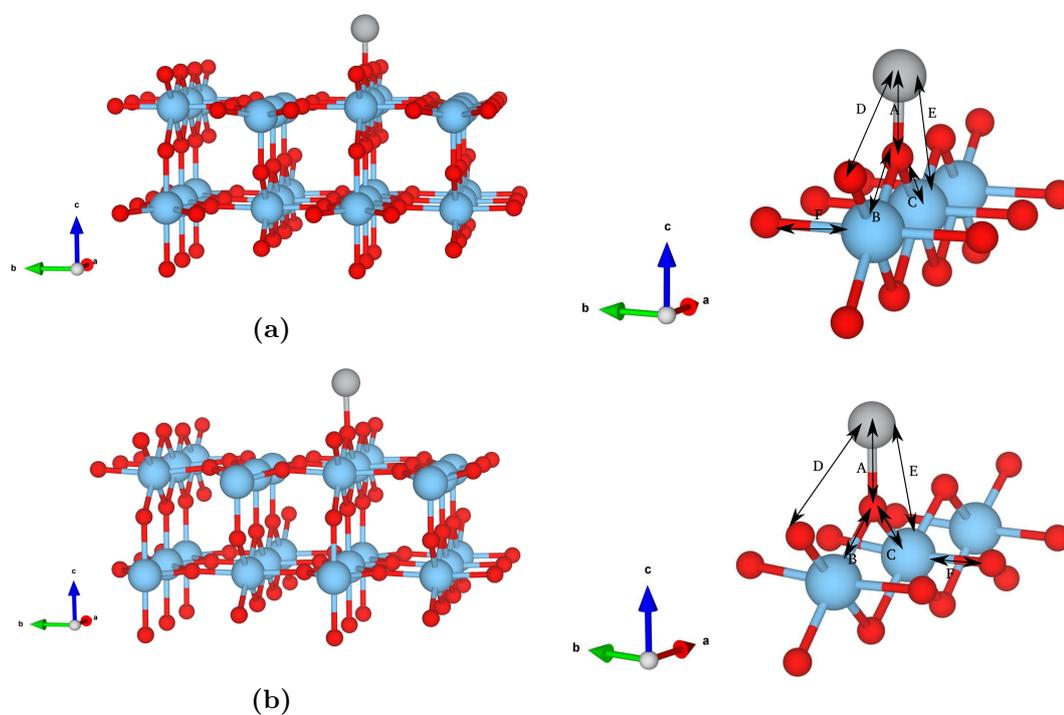


Figura 3.15: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición O2c.

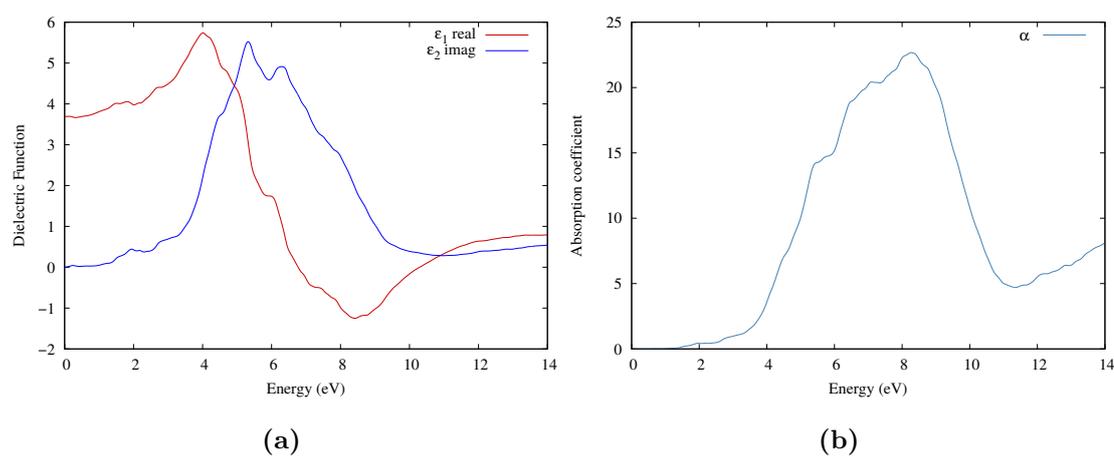
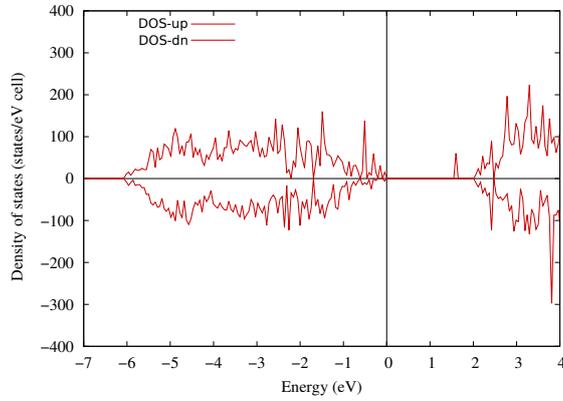
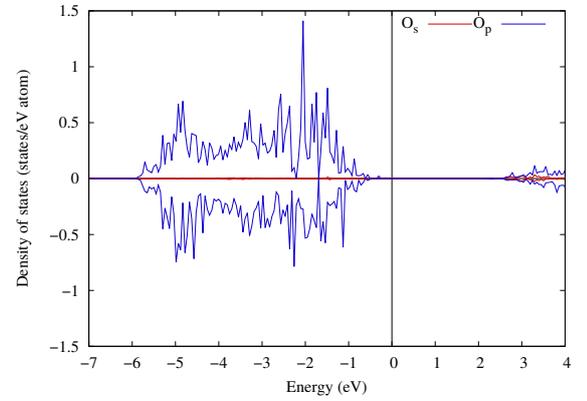


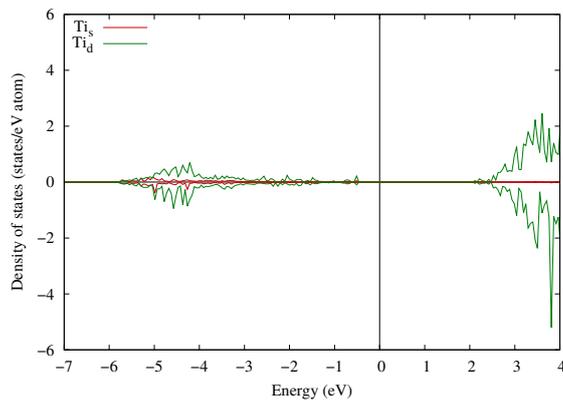
Figura 3.18: (a) Función dieléctrica compleja y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.



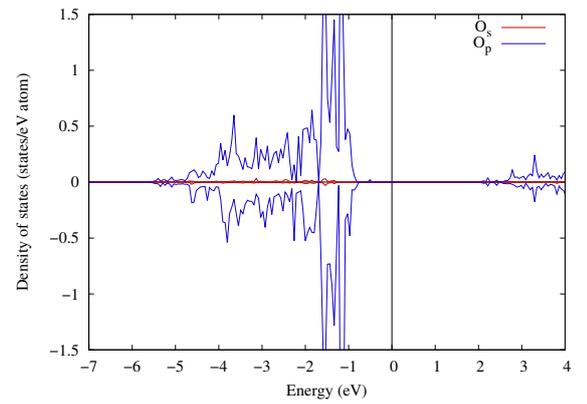
(a) Densidad de estados totales (DOS).



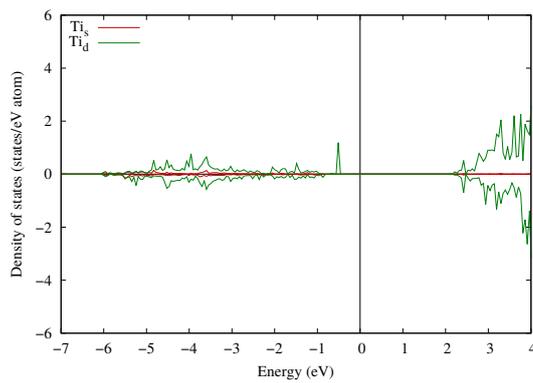
(b) pDOS para un oxígeno en el bulto.



(c) pDOS para un titanio en el bulto.

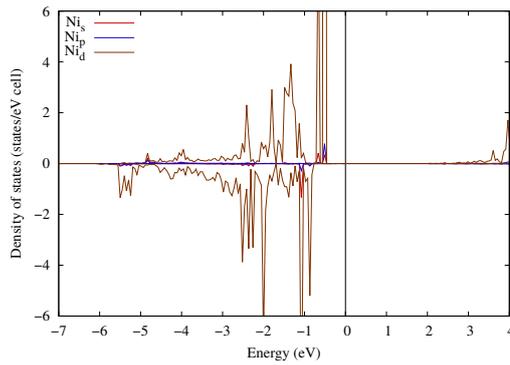


(d) pDOS para un átomo O2c.

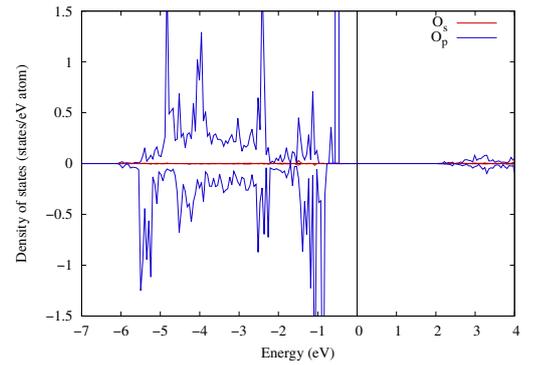


(e) pDOS para un átomo Ti6c.

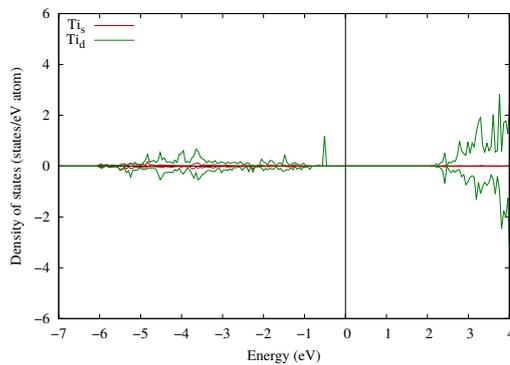
Figura 3.16: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 1.51 \text{ eV}$.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O2c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo Ti6c cercano a níquel.

Figura 3.17: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel, depositado en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es $8 eV$ para los estados d del titanio, $6 eV$ para los estados d del níquel y $7 eV$ para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

Tabla 3.12: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
A	1.534	A	1.780
B	1.903	B	2.010
C	1.903	C	2.010
D	3.341	D	3.477
E	3.103	E	3.439
F	2.058	F	2.012
Ti _{sup} -Ti _{int}	3.746	Ti _{sup} -Ti _{int}	3.725

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 Å.

3.8. Ni en Hollow

La posición hollow es la segunda posición más preferente en la superficie calculada. La posición inicial del átomo de níquel es en el sitio top de un oxígeno O3c. Estudios anteriores consideran a esta posición junto con la que conforman los oxígenos puente como las dos más estables. Sin embargo, con la metodología empleada no se llegó a esa conclusión. El átomo de níquel se desplazó en la superficie hasta que llegó a una posición hollow, en donde se enlazó con dos oxígenos puente y el oxígeno O3c de la superficie. Debido a que las distancias entre el Ni-O2c y Ni-O3c son muy cercanas al valor del óxido de níquel en bulto, creemos que esa es la causa de la energía de enlace alta que presenta. No obstante con las distancias cercanas al valor reportado en NiO, no es la superficie con la energía de enlace más fuerte. Observando las distancias en la tabla (3.13) podemos ver que el átomo de níquel está muy cercano a los titanios Ti6c, lo que puede provocar una repulsión entre ellos y así bajar el valor en la energía de enlace.

En las figuras (3.20) y (3.21) podemos ver las densidades de estados para esta superficie. La magnetización de esta posición es de $2 \mu_B$ como en las demás superficies, a excepción de la posición Bridge C. Los estados en la banda de valencia más cercanos a la energía de Fermi son estados p del oxígeno, como en los demás posiciones anteriores. La banda de conducción esta formada principalmente por estados d del titanio. Como el átomo de níquel se encuentra enlazado a un átomo de oxígeno O3c, debemos tener

la densidad de éste átomo en la superficie.

Comparando las densidades del átomo O3c y O2c de superficie, observamos que O2c tiene estados más localizados que O3c cerca del nivel de Fermi. Esta característica de O2c lo hace más reactivo que O3c. El átomo de níquel está enlazado tanto con los dos oxígenos O2c y con el oxígeno O3c. Esto lo podemos ver en la densidad de estados, en donde observamos una a los estados d del níquel interactuando con los estados p del oxígeno O2c y del oxígeno O3c. Las principales transiciones electrónicas que se llevarán a cabo entre la banda de valencia y la banda de conducción pertenecen a estados p del oxígeno de superficie con estados d del titanio. De igual manera, tendremos transiciones entre los nuevos estados cerca de la energía de Fermi, pero no serán los más probables. Por los nuevos estados formados cerca del nivel de Fermi, el cambio en E_g con respecto a la superficie sola es muy pequeño ($0.04 eV$).

En la figura (3.22) se muestran las propiedades ópticas calculadas para esta posición. La función dieléctrica obtenida vuelve a mostrar un pico sin significado físico en $0.5 eV$. Como habíamos mencionado, al no haber estados entre la banda de valencia y la banda de conducción con una separación menor a E_g , la absorción está limitada hasta que $\hbar\omega > E_g$. El primer pico de la absorción aparece en $2.4 eV$, que es similar con el pico obtenido para la superficie sola. De igual forma, la absorción máxima se encuentra en $8 eV$, que corresponden a una longitud de onda del ultravioleta del vacío. La parte real de la función dieléctrica tiene el mismo comportamiento que en los otros casos, a diferencia del valor sin significado físico que aparece en $0.5 eV$. Las principales transiciones que suceden en la superficie son de estados p del oxígeno y estados d del titanio.

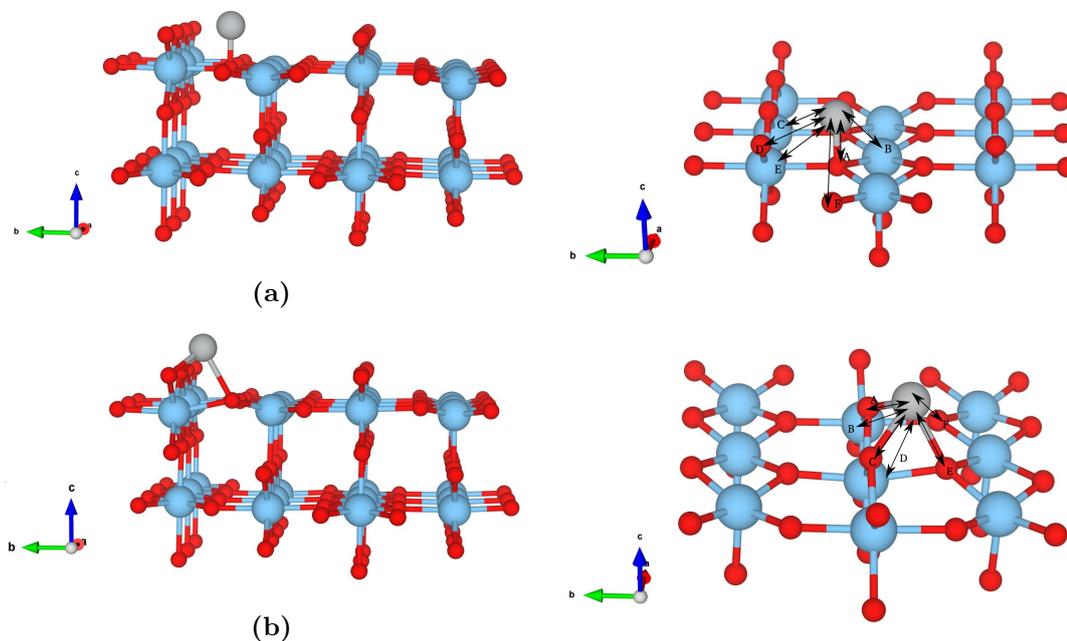


Figura 3.19: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Hollow.

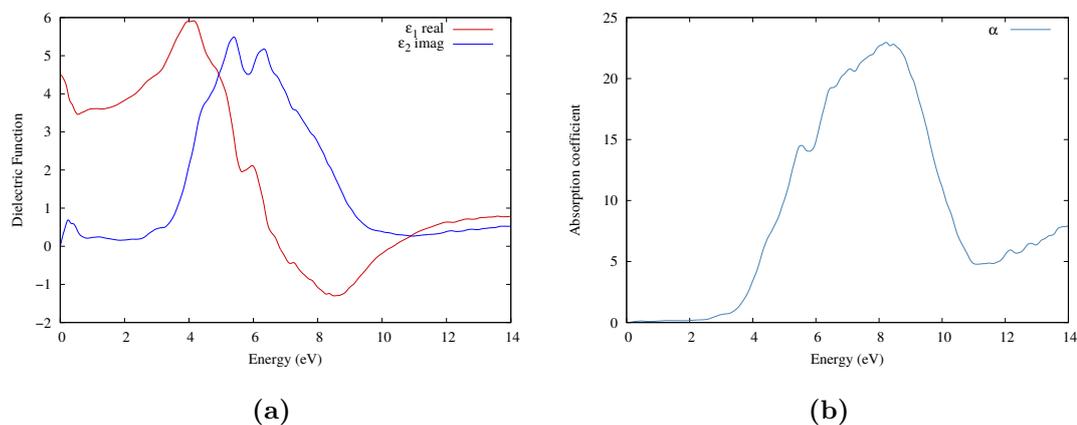


Figura 3.22: (a) Función dieléctrica compleja y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.

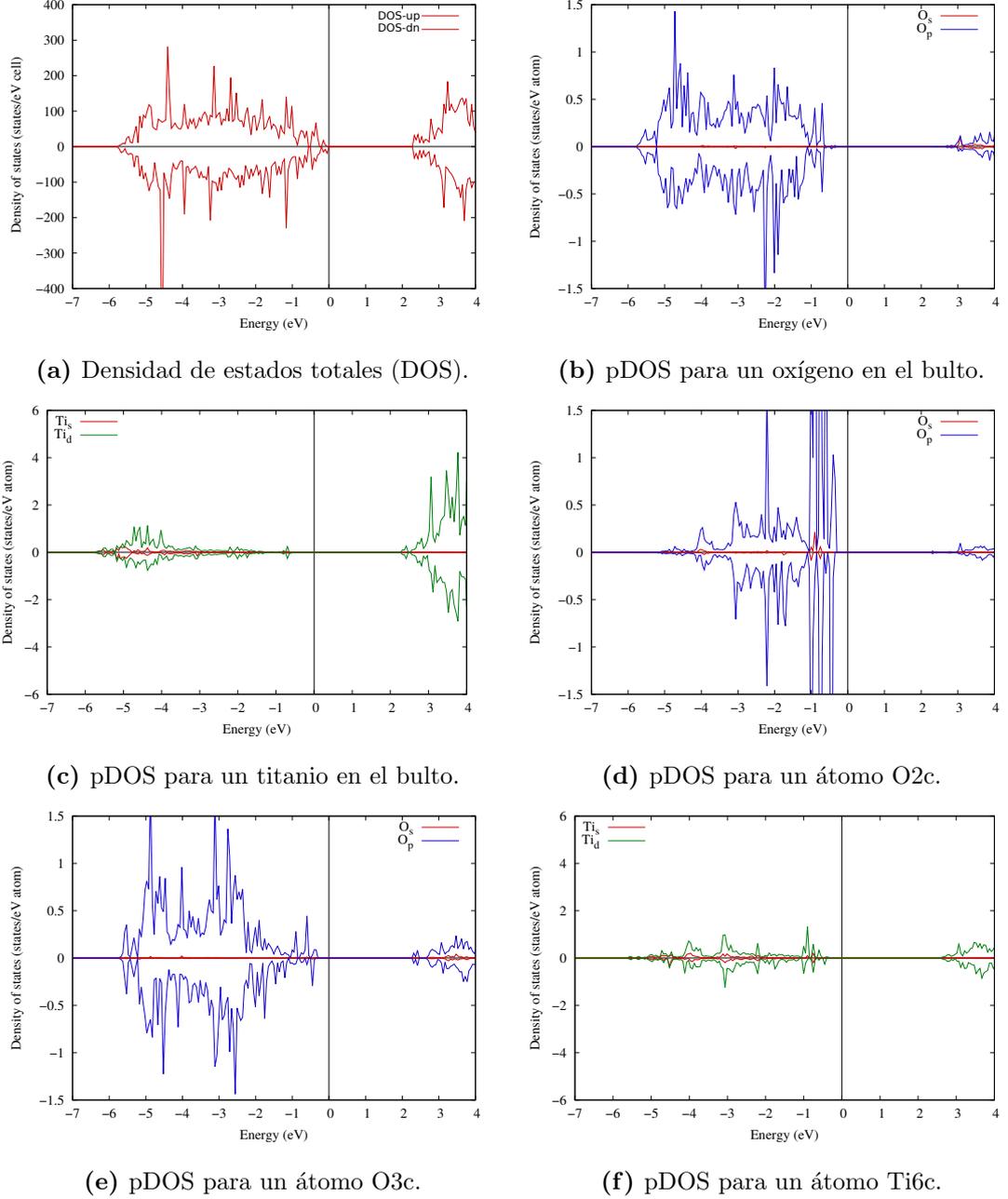
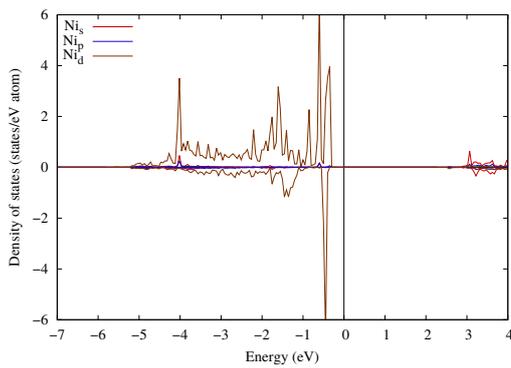
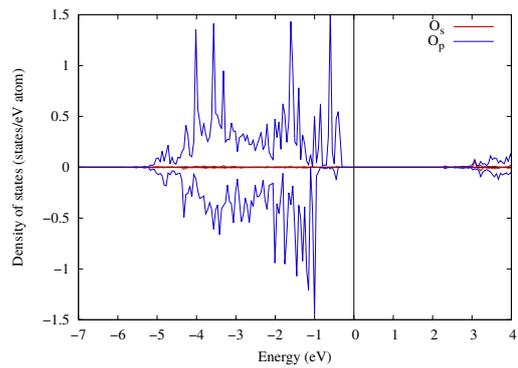


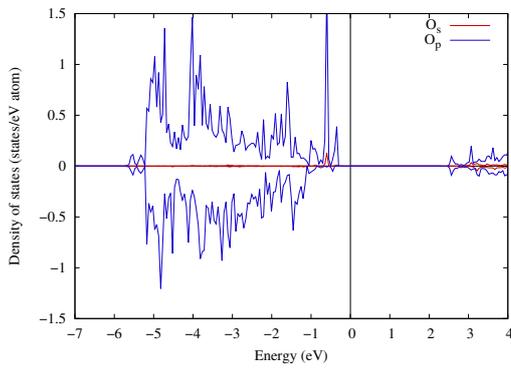
Figura 3.20: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.26 \text{ eV}$.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O2c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo O3c enlazado a níquel. (d) pDOS para el átomo Ti6c cercano a níquel.

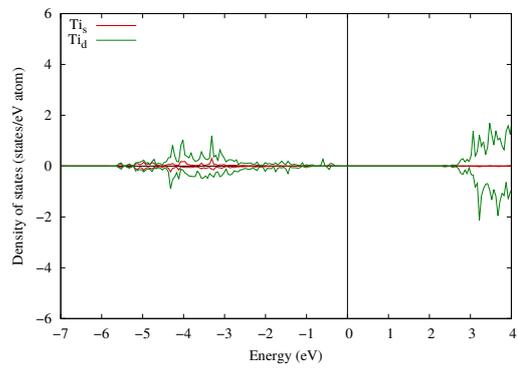


Figura 3.21: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel, depositado en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

Tabla 3.13: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia (\AA)	Enlace	Distancia (\AA)
A	1.495	A	2.013
B	2.619	B	3.845
C	3.916	C	1.991
D	2.555	D	2.508
E	2.554	E	2.129
F	3.324	F	3.855
$\text{Ti}_{sup}\text{-Ti}_{int}$	3.746	$\text{Ti}_{sup}\text{-Ti}_{int}$	3.665

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 \AA .

3.9. Ni en Hollow-O3c

Cuando un átomo de níquel es depositado en una posición inicial Ti5c, al realizar la optimización de la superficie, encontramos que el átomo de níquel ahora está en una posición Hollow-O3c. Esta posición es llamada así debido a que el níquel se encuentra en el espacio vacío entre dos oxígenos O3c. La figura (3.23) muestra cómo es la estructura de esta superficie. En la tabla (3.14) se muestran las distancias características de esta estructura. Observamos que está enlazado a dos oxígenos O3c. La distancia de enlace entre los oxígenos y el níquel es muy cercana al valor de la distancia Ni-O en óxido de níquel. Sin embargo, esta posición tiene la menor energía de enlace de todas las posiciones no equivalentes.

En las demás posiciones estudiadas se encontró que el oxígeno que se enlaza principalmente al níquel es el oxígeno puente O2c. El oxígeno O2c está más deficiente de enlaces y esto le confiere una mayor reactividad, en cambio el oxígeno O3c tiene mayor compensación de enlaces y por lo tanto sería menos reactivo. Para comprobar esto se muestran en las figuras (3.24) y (3.25) las densidades de estado de los átomos de la superficie enlazados y no enlazados al níquel. Con las densidades de estado podemos ver que el átomo de níquel tiene estados fuertemente localizados por arriba de la energía de Fermi, los cuales están en la misma energía que los estados correspondientes al O3c enlazado al níquel. Estos estados están desocupados. Las densidades del oxígeno O3c enlazado a níquel presenta además dos estados localizados, alrededor de -6 eV que están

interactuando con los estados d del titanio Ti5c enlazado a níquel.

En la figura (3.26) se muestran las propiedades ópticas calculadas para la posición Hollow-O3c. El E_g obtenido para esta superficie es de 1.96 eV , por lo que la absorción empezará por arriba de este valor, debido a que sólo consideramos las transiciones interbanda. Las transiciones electrónicas más probables son de estados p del oxígeno a estados d del titanio, por esto es que la absorción tiene un máximo en 8 eV , como en las demás posiciones. Esta absorción se encuentra en la región ultravioleta del espectro de radiación electromagnética.

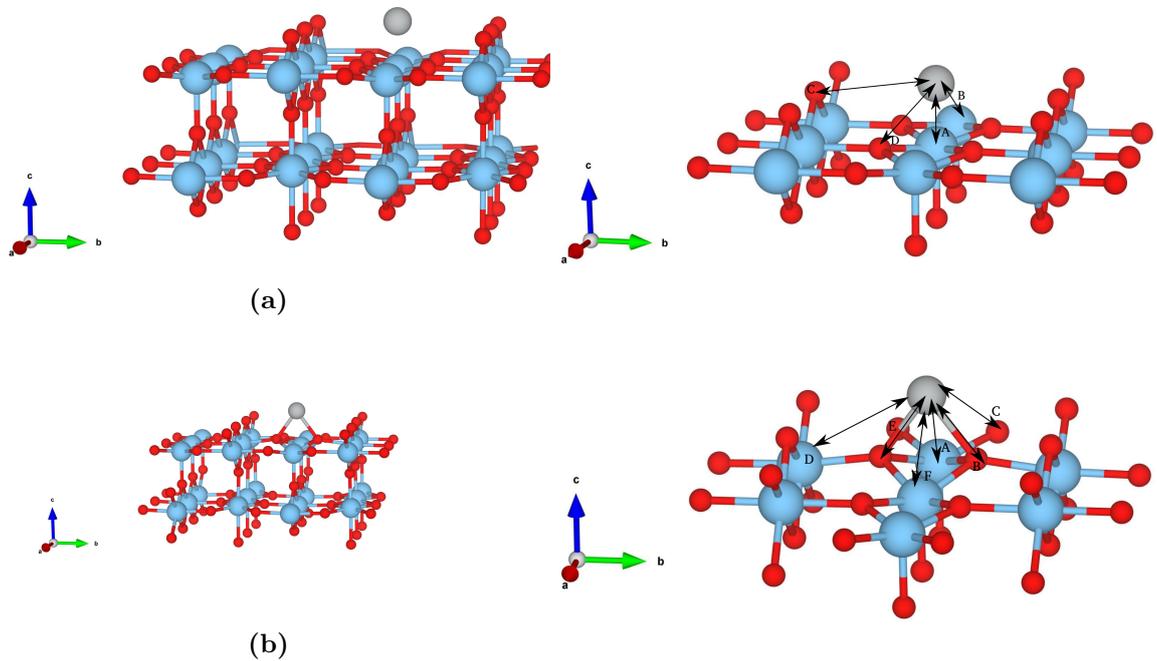
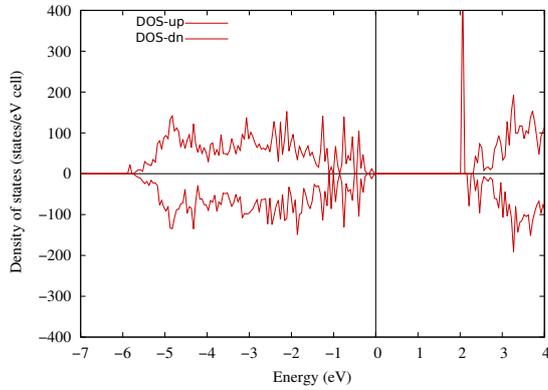
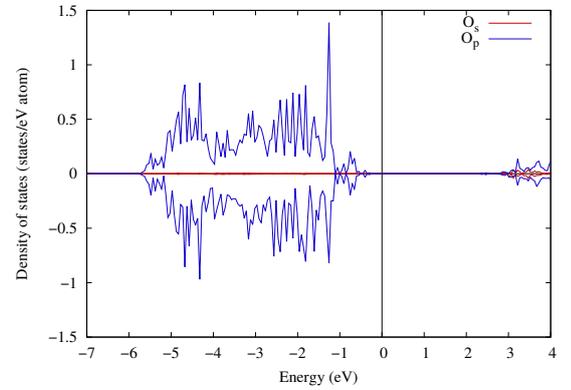


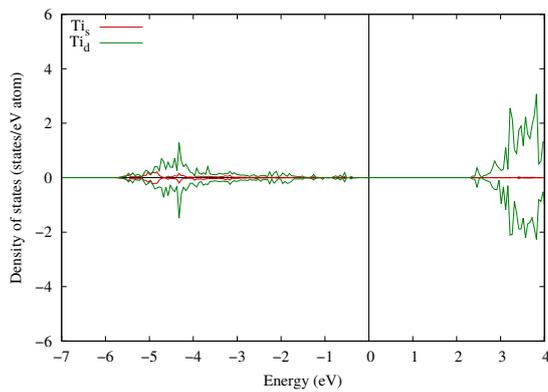
Figura 3.23: Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Hollow-O3c.



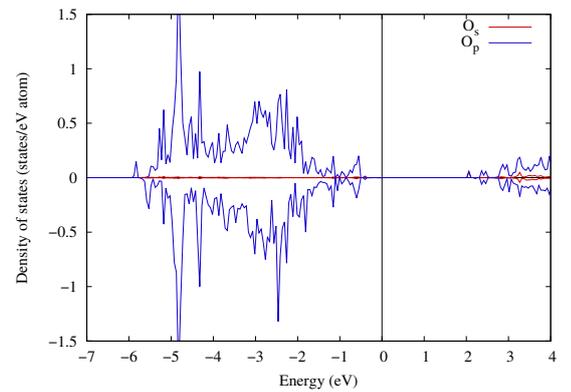
(a) Densidad de estados totales (DOS).



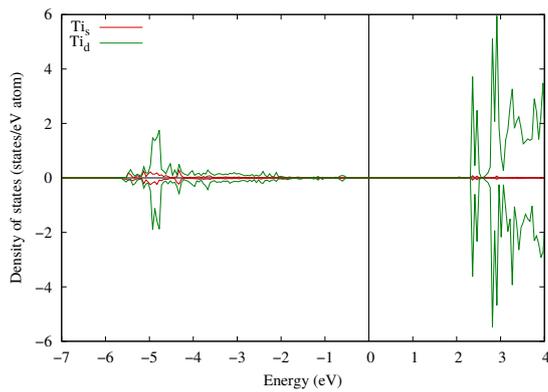
(b) pDOS para un oxígeno en el bulto.



(c) pDOS para un titanio en el bulto.

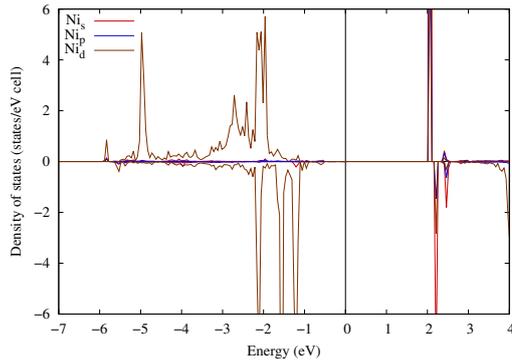


(d) pDOS para un átomo O3c.

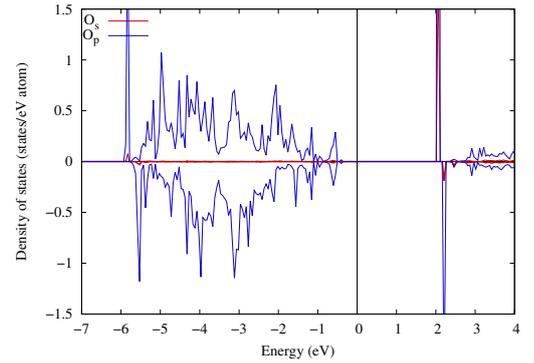


(e) pDOS para un átomo Ti5c.

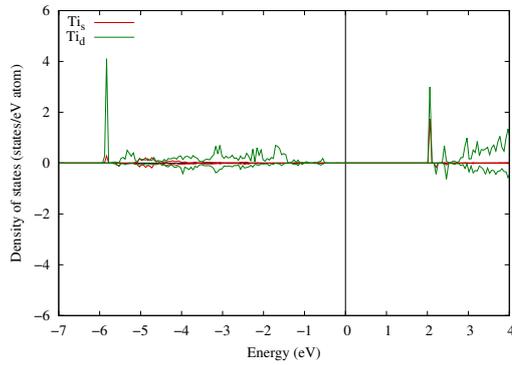
Figura 3.24: Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 1.96$ eV.



(a) pDOS para el átomo de níquel.



(b) pDOS para el átomo O3c enlazado a níquel.



(c) pDOS para el átomo Ti5c enlazado a níquel.

Figura 3.25: Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$.

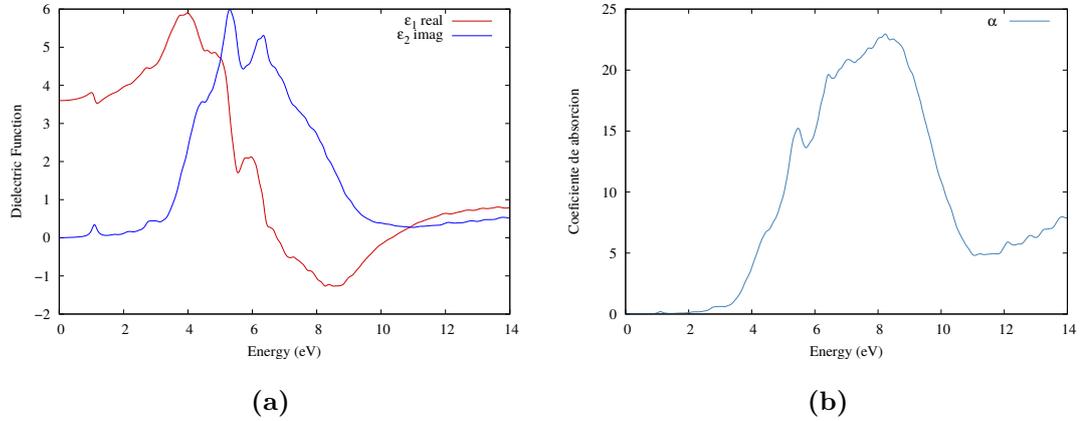


Figura 3.26: (a) Función dieléctrica compleja y (c) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.

Tabla 3.14: Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.

Estructura inicial		Estructura final	
Enlace	Distancia (\AA)	Enlace	Distancia (\AA)
A	1.771	A	2.845
B	3.457	B	2.078
C	3.313	C	3.989
D	2.447	D	3.839
$\text{Ti}_{sup}-\text{Ti}_{int}$	3.746	E	2.078
		F	2.707
		$\text{Ti}_{sup}-\text{Ti}_{int}$	3.657

^a La distancia experimental de Ni-O en óxido de níquel (NiO) es 2.021 \AA .

Conclusiones y perspectivas

El estudio de la superficie de rutilo (110) con un átomo de níquel en las diferentes posiciones no equivalentes nos permite tener un punto de partida para el estudio de cúmulos de mayor tamaño depositados en la superficie, los cuales son de mayor interés experimental e industrial. Las propiedades ópticas obtenidas nos proporcionan información acerca de la absorción de luz por parte del material, que es un tema esencial en el estudio de semiconductores utilizados para propiedades fotoeléctricas. En este capítulo se hará una síntesis de los resultados obtenidos así como de la metodología empleada para el cálculo de las propiedades ópticas de los sistemas estudiados, que es el objetivo principal de esta tesis.

De igual forma se expondrán las nuevas metas derivadas de esta tesis para la investigación de las propiedades de cúmulos depositados en la superficie con el objetivo de modificar la absorción de éstas y así favorecer su aplicación en problemas ambientales como la degradación de contaminantes y en la obtención de energías renovables.

4.1. Metodología para propiedades ópticas de sólidos

Con la metodología empleada podemos reproducir cualitativamente las propiedades ópticas de sistemas con energía de brecha prohibida E_g , debido a que el modelo utilizado está fundamentado en un oscilador de Lorentz, en donde sólo se toman en cuenta las transiciones interbanda del sistema. Si queremos estudiar sistemas metálicos no podremos reproducir sus propiedades ópticas, ya que las principales transiciones en estos materiales son intrabanda y el modelo que las explica es el de Drude. Comparando las funciones dieléctricas experimentales y las obtenidas en los sistemas representativos, podemos observar que nuestros resultados son congruentes con los experimentales. Sin embargo, no podemos reproducir el valor de E_g experimental debido al problema intrínseco de DFT al subestimar la energía de brecha prohibida. Esto lo podemos solucionar con la corrección que hace DFT+U a E_g , para poder estudiar sistemas con estados fuertemente localizados y así tener una mejor representación de las propiedades ópticas. En el caso de TiO_2 , la corrección de DFT+U mejora la función dieléctrica

obtenida, acercándola a lo reportado experimentalmente.

4.2. Superficie de TiO₂ con Níquel depositado

Los resultados obtenidos para la superficie de rutilo (110) nos permiten entender cómo es la adsorción del átomo de níquel en la misma y cómo se modifica su estructura electrónica para favorecer la absorción de luz en el visible. Cuando el átomo de níquel es depositado, éste prefiere las posiciones en donde está enlazado a oxígenos O2c y su adsorción está mediada por la distancia de enlace Ni-O. Entre más cercana sea la distancia Ni-O a la reportada en NiO bulto, mayor será la estabilidad de la posición. En este caso, la posición más favorable es Bridge, en donde el átomo de níquel está enlazado a dos oxígenos O2c formando un puente entre ellos. Notamos que el mínimo en la adsorción del átomo de níquel es diferente al reportado por (18), sin embargo, nuestro resultado reproduce mejor la distancia Ni-O en NiO bulto, por lo que tiene una mayor congruencia con lo observado experimentalmente. Las posiciones menos favorables de la superficie son aquellas en donde están los titanios superficiales y esto es por la repulsión que presenta el átomo de níquel al estar cerca del titanio. Experimentalmente se sabe que las posiciones preferenciales en la superficie son aquellas en donde el níquel se enlaza al oxígeno, por lo que éstos sitios son los que presentan la mayor energía de enlace. En nuestros cálculos las mayores energías de enlace, al igual que en los resultados experimentales, se presentaron cuando el átomo de níquel es depositado en las posiciones Bridge y Hollow de oxígeno, lo que nos indica un muestro adecuado de la superficie (110) de TiO₂ rutilo.

Con respecto a la estructura electrónica de las superficies podemos ver que el enlace entre Ni-TiO₂ está formado principalmente por estados d del níquel y estados p del oxígeno, con muy poca intervención de los estados d del titanio. Esto es consecuencia de que los estados d del titanio estén prácticamente despoblados por debajo del nivel de Fermi ya que el estado de oxidación que presenta Ti en el TiO₂ es de 4+. El hecho de que la posición en la superficie sea estable, no implica que ésta tendrá la energía de brecha prohibida más pequeña. Se encontró que la posición con la menor energía de enlace (sitio con menor estabilidad en la superficie) tiene la menor energía de brecha prohibida E_g . Los nuevos estados formados cerca del nivel de Fermi cambian muy poco las propiedades ópticas obtenidas para cada posición. Esto lo pudimos comprobar para la posición O2c, en donde el umbral de absorción aparece a energías menores que en las otras posiciones. Este cambio observado es muy sutil debido a la poca cobertura que tiene el átomo de níquel en la superficie. Sin embargo, el hecho de que los estados provenientes del níquel se sitúen cerca del nivel de Fermi, nos puede indicar que si aumentamos el número de átomos de níquel depositados (mayor cobertura sobre la superficie), los estados cercanos al nivel de Fermi aumentarán y las transiciones electrónicas que éstos presenten desplazarán la absorción al visible.

El camino a seguir a partir de tesis es estudiar las propiedades electrónicas y ópticas de cúmulos (nanopartículas) de Ni en la superficie. Como se sabe, las nanopartículas se

caracterizan porque presentan propiedades diferentes al bulto y al átomo del elemento en cuestión. A pesar de que la investigación realizada sólo consideró un átomo de níquel en la superficie, este trabajo nos sirve de punto de partida para comprender la interacción Ni-TiO₂ con el fin de poder estudiar estos cúmulos. Las nanopartículas empleadas no sólo pueden ser sistemas de un solo metal, también pueden ser bimetálicos, como Ni-Ag, u óxidos de metales de transición los cuales han tenido un reciente interés debido a la manera en la que modifican la absorción de los semiconductores, sin reducir su eficiencia catalítica, al separar el par electrón-hueco.

Índice de figuras

2.1. Representación de la función de onda/densidad en el método PAW. [En <i>J. Harl. The Linear Response Function in Density Functional Theory : Optical Spectra and Improved Description of the Electron Correlation. PhD thesis, Universität Wien, 2008.</i>]	14
2.2. Dependencia de la frecuencia de ϵ_1 y ϵ_2	20
2.3. Dependencia de la polarizabilidad con respecto a la frecuencia. Se muestran las contribuciones a la polarizabilidad derivadas de la orientación de (a) dipolos permanentes (microondas), (b) vibraciones de la red (infrarrojo), y (c) desplazamiento de electrones (visible y ultravioleta).	21
2.4. Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 . Las curvas son calculadas para el caso en el que $\hbar\omega_0 = 4 \text{ eV}$, $\hbar\Gamma = 1 \text{ eV}$, y $4\pi Ne^2/m = 60 \text{ eV}$. El inicio de la región IV está definido por $\epsilon_1 = 0$	22
2.5. Dependencia espectral de n y k . Las curvas son calculadas a partir de los valores de ϵ_1 y ϵ_2 dados en la fig. (2.4). Las regiones I , II , III , y IV pueden ser vistas como transmitiendo (T), absorbiendo (A), reflejando (R), y transmitiendo (T) respectivamente. Estos resultados toman en cuenta las consideraciones de la ecuación (2.60) y que la absorción fuerte tiene lugar sólo en el vecindario de una frecuencia de transición.	23
2.6. Dependencia espectral de la reflectividad. La curva es calculada a partir de los valores de n y k dados en la fig. (2.5).	24
2.7. La dependencia espectral de la reflectancia para KCl [En <i>H. R. Philipp and H. Ehrenreich., Phys. Rev., 131:2016–2022, Sep 1963</i>]. La región de transparencia se extiende hasta aproximadamente 7 eV . Energías por arriba de este valor muestran una serie de picos bien definidos relacionados a bandas estrechas de energía y excitones.	24
2.8. La dependencia espectral de la reflectancia y funciones dieléctricas para el Si [En <i>H. R. Philipp and H. Ehrenreich., Phys. Rev., 129:1550–1560, Feb 1963</i>]. Las regiones I , II , III , y IV corresponden a las regiones con la misma designación que en las figs. (2.2), (2.4), y (2.5).	26
2.9. Celda representativa del diamante	29

2.10. Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de diamante. Se realizó una corrección para las pérdidas inelásticas.[En <i>F. R. McFeely, S. P. Kowalezyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak, D. A. Shirley, Phys. Rev. B, 9:5268-5278, Junio 1974</i>	31
2.11. Densidad de estados totales (DOS) de diamante. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 4.15 eV$	32
2.12. Densidad de estados proyectada (pDOS) por diamante. El nivel de Fermi es $E = 0$	32
2.13. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para el diamante.	33
2.14. Función dieléctrica, coeficiente de absorción y reflectividad experimental reportada para el diamante.[En <i>Dario Rocca, Yuan Ping, Ralph Gebauer, and Giulia Galli., Phys. Rev. B, 85:045116, Jan 2012.</i>]	34
2.15. Celda representativa silicio	35
2.16. Densidad de estados totales (DOS) del silicio. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 0.56 eV$	37
2.17. Densidad de estados proyectada (pDOS) por silicio. El nivel de Fermi es $E = 0$	37
2.18. Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de silicio.[En <i>J. Chelikowsky, D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 8:2786-2794, Septiembre 1973</i>	38
2.19. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para silicio.	39
2.20. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad experimental reportada para silicio. [En <i>E. Aspnes and A. A. Studna. Phys. Rev. B, 27:985-1007, Jan 1983.</i>]	40
2.21. Celda representativa sodio	41
2.22. Densidad de estados total (DOS) de sodio. El nivel de Fermi es $E = 0$	43
2.23. Densidad de estados proyectada (pDOS) de sodio. El nivel de Fermi es $E = 0$	43
2.24. Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de sodio. Se realizó un ajuste de mínimos cuadrados a los datos experimentales. La energía de Fermi es $E = 0$. [En <i>P. H. Citrin, Phys. Rev. B, 8:5545-5556, Diciembre 1973</i>	44
2.25. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculada para sodio.	45
2.26. Función dieléctrica y reflectividad calculada para un metal de electrones libres. El cálculo se hizo para el caso en que $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m = 30 eV^2$ y $\hbar\Gamma = 0.02 eV$	46
2.27. Celda representativa de TiO_2 rutilo. Las esferas rojas indican átomos de oxígeno y las azules átomos de titanio.	47
2.28. Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 1.65 eV$	52

2.29. Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El nivel de Fermi es $E = 0$	52
2.30. Espectro de fotoemisión de rayos X para la banda de valencia de rutilo TiO_2 . La energía de Fermi es $E = 0$. [En <i>J Riga et al, 1977, Phys. Scr., 16, 351</i>	53
2.31. Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 2.75 \text{ eV}$	54
2.32. Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio. El nivel de Fermi es $E = 0$	54
2.33. Densidad de estados totales (DOS) de TiO_2 (Rutilo). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida es $E_g = 3.05 \text{ eV}$	55
2.34. Densidad de estados proyectada (pDOS) por átomo en Rutilo. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es desplazado a $E = 0$	55
2.35. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad experimental reportados para rutilo. [En <i>J. Appl. Phys, 93(12), 9537-9541 (2003)</i> .]	56
2.36. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculados con PBE, para rutilo bulto	57
2.37. Función dieléctrica, coeficiente de absorción, índice de refracción y reflectividad calculado para rutilo con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio.	58
2.38. Función dieléctrica, coeficiente de absorción e índice de refracción calculado para rutilo con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno.	59
3.1. Superficie de rutilo (110) estudiada.	61
3.2. Posiciones no equivalentes sobre la superficie de rutilo (110).	62
3.3. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) por átomo en la superficie de rutilo (110). El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.30 \text{ eV}$	63
3.4. (a) Parte real e imaginaria de la función dieléctrica y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110) con PBE + U_{ef} . El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio y 7 eV para los estados p del oxígeno.	64
3.5. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-A.	70

3.6. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-A. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.06$ eV.	71
3.7. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-A. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$	72
3.8. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-B.	75
3.9. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-B. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.28$ eV.	76
3.10. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-B. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$	77
3.11. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Bridge-C.	79
3.12. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Bridge-C. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.01$ eV.	80
3.13. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Bridge-C. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$	81
3.14. Función dieléctrica compleja y coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Bridge-A, Bridge-B y Bridge-C, respectivamente.. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.	84

3.15. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición O2c.	86
3.18. (a) Función dieléctrica compleja y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.	86
3.16. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 1.51$ eV.	87
3.17. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel, depositado en la posición O2c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$	88
3.19. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Hollow.	91
3.22. (a) Función dieléctrica compleja y (b) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno.	91
3.20. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 2.26$ eV.	92
3.21. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel, depositado en la posición Hollow. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$	93
3.23. Estructura inicial (a) y final (b) del átomo de níquel en la superficie, en la posición Hollow-O3c.	95
3.24. Densidades de estados totales (DOS) y proyectadas (pDOS) para los átomos no enlazados al níquel, en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$. La energía de la brecha prohibida calculada es de $E_g = 1.96$ eV.	96

- 3.25. Densidad de estados proyectada (pDOS) para los átomos enlazados al átomo de níquel depositado en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. El nivel de Fermi es $E = 0$ 97
- 3.26. (a) Función dieléctrica compleja y (c) coeficiente de absorción calculado para rutilo (110), con níquel depositado en la posición Hollow-O3c. El valor del parámetro U_{ef} utilizado es 8 eV para los estados d del titanio, 6 eV para los estados d del níquel y 7 eV para los estados p del oxígeno. 98

Índice de tablas

2.1. Parámetros estructurales a (Å), distancia de enlace (Å) y energía de brecha prohibida E_g (eV) calculados para diamante	29
2.2. Parámetros estructurales a (Å), distancia de enlace (Å) y energía de brecha prohibida E_g (eV) calculados para silicio	36
2.3. Parámetros estructurales a (Å) y distancia de enlace calculados para sodio	41
2.4. Distancias interatómicas (Å) en rutilo TiO ₂	48
2.5. Parámetros estructurales a , c (Å) y energía de banda prohibida (eV) calculados con PBE + U_{ef}^d + U_{ef}^p , para rutilo TiO ₂	48
3.1. Energías de banda prohibida (eV) calculadas con PBE y diferentes valores de U_{ef}^d + U_{ef}^p (eV), para rutilo (110) TiO ₂	65
3.2. Distancias de enlace obtenidas con PBE + U^d + U^p , para la superficie (110) de rutilo TiO ₂	66
3.3. Energía de formación de superficie para rutilo (110).	66
3.4. Energía de enlace y brecha prohibida para la superficie con el átomo de níquel depositado en las diferentes posiciones.	68
3.5. Energía de enlace para la superficie con el átomo de níquel depositado en las diferentes posiciones, obtenidas por <i>P. L. Cao, D. E. Ellis J. Mater. Res., 14(9):3684–3689, 1999.</i>	69
3.6. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	73
3.7. Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-A.	73
3.9. Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-B.	75
3.8. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	78
3.10. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	82

3.11. Ángulos entre los átomos en la estructura rutilo (110) con níquel depositado en la posición Bridge-C.	82
3.12. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	89
3.13. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	94
3.14. Distancias interatómicas de la superficie de rutilo (110) con el átomo de níquel depositado.	98

Bibliografía

- [1] Somnath C. Roy, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes. Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano*, 4(3):1259–1278, 2010. doi: 10.1021/mn9015423. URL <http://dx.doi.org/10.1021/mn9015423>. PMID: 20141175. 2
- [2] Nathan S. Lewis and Daniel G. Nocera. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43):15729–15735, 2006. doi: 10.1073/pnas.0603395103. URL <http://www.pnas.org/content/103/43/15729.abstract>. 2
- [3] U.S. Energy Information Agency. International Energy Outlook 2014. *Outlook 2014*, page 62, 2014. ISSN 00162361. doi: EIA-0484(2013). URL [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf). 2
- [4] Phong D Tran, Lydia H Wong, James Barber, and Joachim S C Loo. Recent advances in hybrid photocatalysts for solar fuel production. *Energy Environ. Sci.*, 5(3):5902–5918, 2012. doi: 10.1039/C2EE02849B. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2EE02849B>. 2
- [5] Nebojsa Nakicenovic and Robert Swart. IPCC Special Report on Emissions Scenarios: A special report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Emissions Scenarios*, page 608, 2000. 2
- [6] United Nations Development Programme. *World Energy Assessment. Energy and the challenge of Sustainability*. 2000. ISBN 92-1-126126-0. URL <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>. 2
- [7] Michael Nolan, Anna Iwaszuk, Aoife K. Lucid, John J. Carey, and Marco Fronzi. Design of novel visible light active photocatalyst materials: Surface modified tio2. *Advanced Materials*, 28(27):5425–5446, 2016. ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.201504894. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201504894>. 3, 4
- [8] Kazuya Nakata and Akira Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*

-
- Reviews*, 13(3):169–189, 2012. ISSN 1389-5567. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556712000421>. 3
- [9] Hongzhi Cheng and Annabella Selloni. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO_2 and differences with rutile. *Phys. Rev. B*, 79:092101, Mar 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.79.092101. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.092101>. 3, 4, 69
- [10] Mukes Kapilashrami, Yanfeng Zhang, Yi-Sheng Liu, Anders Hagfeldt, and Jinghua Guo. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO_2 Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chemical Reviews*, 114(19):9662–9707, 2014. doi: 10.1021/cr5000893. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr5000893>. 4
- [11] G Kresse and J Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15–50, 1996. ISSN 0927-0256. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080>. 4
- [12] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>. 4
- [13] Randima P Galhenage, Hui Yan, Samuel A Tenney, Nayoung Park, Graeme Henkelman, Peter Albrecht, David R Mullins, and Donna A Chen. Understanding the Nucleation and Growth of Metals on TiO_2 : Co Compared to Au, Ni, and Pt. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(14):7191–7201, 2013. doi: 10.1021/jp401283k. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp401283k>. 4, 68, 69
- [14] Yanxin Wang, Yan Su, Mingyuan Zhu, and Lihua Kang. Ni cluster nucleation and growth on the anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface: a density functional theory study. *RSC Adv.*, 5(21):16582–16591, 2015. doi: 10.1039/C4RA13975E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA13975E>. 4, 83
- [15] R E Tanner, I Goldfarb, M R Castell, and G A D Briggs. The evolution of Ni nanoislands on the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface with coverage, heating and oxygen treatment. *Surface Science*, 486(3):167–184, 2001. ISSN 0039-6028. doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01032-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01032-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801010329>. 4, 69
- [16] Keisuke Fujikawa, Shushi Suzuki, Yuichiro Koike, Wang-Jae Chun, and Kiyotaka Asakura. Self-regulated Ni cluster formation on the $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ terrace studied using scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 600(10):117–121, 2006.
-

-
- ISSN 0039-6028. doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.03.019>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806002639>. 4
- [17] Viktor Ivády, Rickard Armiento, Krisztián Szász, Erik Janzén, Adam Gali, and Igor A. Abrikosov. Theoretical unification of hybrid-dft and DFT + u methods for the treatment of localized orbitals. *Phys. Rev. B*, 90:035146, Jul 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.035146. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.035146>. 5
- [18] P. L. Cao, D. E. Ellis, and V. P. Dravid. First-principles Study of Initial Stage of Ni Thin-film Growth on a TiO_2 (110) Surface. *J. Mater. Res.*, 14(9):3684–3689, 1999. 5, 69, 70, 100
- [19] D. J. Singh and L. Nordstrom. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. Springer, New York, 2006. 7
- [20] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, Leuven, 2004. ISBN 90-807215-1-4. 8
- [21] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Ni/TiO₂ Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927. doi: 10.1017/S0305004100011683. 8
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136: B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. 8
- [23] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979. URL <http://www.pnas.org/content/76/12/6062.abstract>. 8
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 9, 10
- [25] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. 11
- [26] H Eschrig and W E Pickett. Density functional theory of magnetic systems revisited. *Solid State Communications*, 118(3):123–127, 2001. ISSN 0038-1098. doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00053-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801000539>. 11
-

-
- [27] U von Barth and L Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629, 1972. URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/5/i=13/a=012>. 11
- [28] P Mohn. The calculated electronic and magnetic properties of the tetragonal transition-metal semi-borides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(15):2841, 1988. URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/21/i=15/a=016>. 12
- [29] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, Oct 1992. doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>. 12
- [30] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>. 12, 13
- [31] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>. 12, 13, 14
- [32] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>. 13
- [33] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5470, Aug 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.R5467>. 15
- [34] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+u study. *Phys. Rev. B*, 57:1505–1509, Jan 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.1505>. 15, 47
- [35] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1972. 16
- [36] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B*, 73:045112, Jan 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.045112. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045112>. 27
- [37] J. Harl. *The Linear Response Function in Density Functional Theory : Optical Spectra and Improved Description of the Electron Correlation*. PhD thesis, Universität Wien, 2008. 27

-
- [38] F. Kootstra, P. L. de Boeij, and J. G. Snijders. Application of time-dependent density-functional theory to the dielectric function of various nonmetallic crystals. *Phys. Rev. B*, 62:7071–7083, Sep 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.62.7071. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.7071>. 29, 35
- [39] Dario Rocca, Yuan Ping, Ralph Gebauer, and Giulia Galli. Solution of the bethe-salpeter equation without empty electronic states: Application to the absorption spectra of bulk systems. *Phys. Rev. B*, 85:045116, Jan 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.045116. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.045116>. 30
- [40] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of si, ge, gap, gaas, gasb, inp, inas, and insb from 1.5 to 6.0 ev. *Phys. Rev. B*, 27:985–1007, Jan 1983. doi: 10.1103/PhysRevB.27.985. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.985>. 36
- [41] S Vincent Ong and S N Khanna. Theoretical Studies of the Stability and Oxidation of Pd_n (n = 1–7) Clusters on Rutile TiO₂(110): Adsorption on the Stoichiometric Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(4):3105–3111, 2012. doi: 10.1021/jp212504x. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp212504x>. 47, 60, 68, 69
- [42] Frédéric Labat, Philippe Baranek, and Carlo Adamo. Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO₂ Surfaces: An ab Initio Investigation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(2):341–352, 2008. doi: 10.1021/ct700221w. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ct700221w>. 47, 66
- [43] Scott J. Thompson and Steven P. Lewis. Revisiting the (110) surface structure of tio₂: A theoretical analysis. *Phys. Rev. B*, 73:073403, Feb 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.73.073403. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.073403>. 61, 66
- [44] Seong-Geon Park, Blanka Magyari-Köpe, and Yoshio Nishi. Electronic correlation effects in reduced rutile tio₂ within the LDA + *u* method. *Phys. Rev. B*, 82:115109, Sep 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.82.115109. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.115109>. 62, 65
- [45] Madhavan Ramamoorthy, David Vanderbilt, and R. D. King-Smith. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric tio₂ surfaces. *Phys. Rev. B*, 49:16721–16727, Jun 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16721. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16721>. 65
- [46] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.*, 8(9):2073–2076, 1998. doi: 10.1039/A802619J. URL <http://dx.doi.org/10.1039/A802619J>. 65
- [47] A Thilagam, D J Simpson, and A R Gerson. A first-principles study of the dielectric properties of TiO₂ polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(2):25901, 2011. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=2/a=025901>. 67
-