

Proyecto de trabajo de grado

Propiedades estructurales, energéticas y electrónicas de nuevas monocapas hexagonales de TiO₂: un estudio ab initio

Mario Luis Arteaga Calderón

Director:

Dr. Cesar Ortega López

Codirector:

Dra. Gladys Rocío Casiano Jiménez

Universidad de Córdoba sede Montería-Colombia

2024

Resumen

En el presente trabajo se realizó el estudio de las propiedades estructurales, termodinámicas y electrónicas del dióxido de titanio en fase hexagonal y trigonal prístinas en volumen y monocapa, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la aproximación de GGA-PBE junto a pseudopotenciales atómicos, una base de ondas planas y correcciones de dispersión D2 y D3 para dar cuenta de las interacciones de Van der Waals. Las monocapas se modelan utilizando el esquema de slab periódico. Una vez se optimizan los parámetros estructurales en cada fase, se determinan las propiedades estructurales, termodinámicas, electrónicas y magnéticas en cada fase en el volumen y monocapa. Los sistemas en volumen y monocapa muestran estabilidad energética y termodinámica por lo que su formación en el laboratorio teóricamente resulta posible. Se encontraron valores de energía de enlace intercapas de $18.384 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y $12.519 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y exfoliación de $18.500 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ y $12.519 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ para la fase hexagonal y trigonal, respectivamente. Las características electrónicas indican que el dióxido de titanio en fase hexagonal (H-TiO₂) y trigonal (T-TiO₂) es semiconductor de bandgap indirecto. En volumen, la fase hexagonal presenta un bandgap indirecto de 0.523 eV y la fase trigonal un bandgap indirecto de 2.487 eV. Las monocapas presentan un bandgap indirecto de 1.220 eV para la fase hexagonal y un bandgap indirecto de 2.660 eV para la fase trigonal, se observó que el bandgap de los sistemas variaba al disminuir la dimensionalidad vertical, por lo que sus propiedades podrían resultar aplicables para sistemas que requieran bandgaps con valores cercanos a los reportados en el presente trabajo.

CONTENIDO

1	Introducción	4
2	Marco Teórico.....	6
2.1	El problema de muchos cuerpos.....	6
2.2	Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	7
2.3	Conjunto base de ondas planas.....	9
2.4	Pseudopotenciales	10
2.5	Dispersión.....	11
2.6	Esquema auto-consistente	13
3	Método y detalles computacionales	15
4	Resultados y análisis	16
4.1	H-TiO ₂ y T-TiO ₂ en volumen	16
4.1.1	Parámetros estructurales y estabilidad del sistema H-TiO ₂ y T-TiO ₂ en volumen	20
4.1.2	Propiedades electrónicas del sistema H-TiO ₂ y T-TiO ₂ en volumen	24
4.1.3	Distribución de carga	29
4.2	Monocapas de H-TiO ₂ y T-TiO ₂	30
4.2.1	Parámetros estructurales y estabilidad de las monocapas H-TiO ₂ y T-TiO ₂	33
4.2.2	Energía de enlace intercapas y exfoliación de H-TiO ₂ y T-TiO ₂	36
4.2.3	Propiedades electrónicas de las monocapas H-TiO ₂ y T-TiO ₂	38
4.2.4	Distribución de carga	41
5	Conclusiones	43
6	Bibliografías.....	44
7	Anexos	47
7.1	Optimización de parámetros de control y estructurales en volumen	47
7.2	Optimización de parámetros estructurales y de control en las monocapas	49
7.3	Esquema de slab de superficie para la exfoliación.....	51
7.4	Ecuaciones para energía de exfoliación	52
7.5	Descripción electrónica en el volumen y monocapas	52

1 Introducción

El dióxido de titanio es un compuesto químico inorgánico, sólido, no tóxico y resistente a la corrosión. Puede encontrarse naturalmente en diferentes tipos de rocas y arenas minerales. En la industria su uso principal es como pigmento de coloración blanca. En volumen el dióxido de titanio puede encontrarse en las fases rutilo, anatasa y brookita, siendo la fase rutilo la más estable y en la que se convierten la mayoría de fases del dióxido de titanio cuando son expuestos a aumentos en la temperatura. [1] Como nanomaterial el dióxido de titanio presenta un comportamiento de semiconductor con propiedades fotocatalítica, fotoquímicas y fotovoltaicas debido a su comportamiento frente a la luz visible y UV. Sus aplicaciones principales se encuentran en el marco de las energías renovables, electrónica y medicina. Debido a las propiedades y relevancia de las películas delgadas de TiO_2 en la construcción de celdas solares [2] y otros sistemas de almacenamiento energético, en los últimos años se han propuesto distintos sistemas bidimensionales basados en el TiO_2 con el fin de obtener nuevas propiedades y aplicaciones, en especial aquellos que presentan una simetría hexagonal, similar a la del material bidimensional más popular; el grafeno [3].

El problema principal de los sistemas bidimensionales es su obtención, debido a que los compuestos químicos por naturaleza tienden a cristalizar en el volumen, se requiere inducirle energía a los constituyentes a través de procesos que pueden ser mecánicos, químicos o radiativos con el fin de obtener películas delgadas, nanocapas, etc. en síntesis, materiales con baja dimensionalidad. En el caso del dióxido de titanio con simetría hexagonal, se ha logrado la sintetización de nanocapas hexagonales en fase anatasa mediante procesos de tipo solvotermal a partir de HTiOF_3 [5]. También se han sintetizado arreglos de monocapas hexagonales en fase rutilo a partir de Kassita [$\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$] aplicando tratamiento hidrotermal con HNO_3 en solución acuosa [4]. Se han obtenido también monocapas de TiO_2 a través de la interface metal-gas, aplicando oxidación al material en volumen y luego exfoliando monocapas de dióxido de titanio en fase hexagonal con un comportamiento de semiconductor de bandgap entre 1.85 eV y 2.35 eV de acuerdo a la cantidad de capas que tenga el sistema. [6].

Teóricamente, el dióxido de titanio hexagonal se encuentra propuesto principalmente en fases rutilo, anatasa, lepidocrocita, hexagonal y trigonal, cada una de estas fases poseen diferencias

estructurales en sus constituyentes con respecto a las otras, pero todas presentan comportamiento de semiconductor, con bandgaps que varían desde 1.5 eV hasta los 3.3 eV [7]. Las fases hexagonal y trigonal en especial presentan un comportamiento de semiconductor de bandgap indirecto, siendo un buen candidato para aplicaciones en sistemas que requieran dichas características, a pesar de esto, estas fases han sido poco investigadas [7,8,9,10], por lo que se considera importante el análisis de las propiedades de las fases hexagonal y trigonal en volumen y monocapa.

En la búsqueda de ampliar el estudio teórico de estas fases de TiO_2 se propone realizar un estudio de primeros principios en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de las propiedades estructurales, termodinámicas, electrónicas y magnéticas de las fases hexagonal (H- TiO_2) y trigonal (T- TiO_2) en volumen y monocapas, tomando como base que las monocapas hexagonales del dióxido de titanio han mostrado estabilidad energética y se han sintetizado en el laboratorio [4,5,6].

De acuerdo a lo anterior, en esta tesis se tiene como objetivo:

1. Realizar el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del H- TiO_2 y T- TiO_2 en sus formas en volumen y monocapas, respectivamente.
2. Realizar un análisis de la estabilidad energética del H- TiO_2 y T- TiO_2 en sus formas en volumen y monocapas, respectivamente.

Para la obtención de cada uno de los objetivos propuestos, el presente trabajo se ha estructurado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se describe la teoría relacionada con los cálculos que se realizan en el presente trabajo. En el capítulo 3 se indican las condiciones de calculo que se emplearon computacionalmente. El capítulo 4 contiene los resultados obtenidos y el análisis de los mismos, también en este capítulo se presenta una descripción de los sistemas en volumen y monocapa. Las conclusiones se encuentran en el capítulo 5 y finalmente en el capítulo 6 se encuentra el listado de los trabajos utilizados como referencia.

2 Marco Teórico

2.1 El problema de muchos cuerpos

Un sistema de muchos cuerpos en estado sólido posee interacciones entre átomos y electrones. Cuantitativamente el comportamiento del solido se escribe como el hamiltoniano de un sistema con P núcleos y N electrones:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^P \nabla_l^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^P \sum_{j \neq 1}^P \frac{Z_l Z_j}{|R_l - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq 1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{|R_l - r_i|} \quad (2.1)$$

Donde los dos primeros términos a la derecha de la ecuación indican las energías cinéticas de los átomos y los electrones, respectivamente, el tercer y cuarto termino, las interacciones entre los átomos y las interacciones entre electrones, respectivamente, y el ultimo termino indica la interacción que existe entre los átomos y los electrones.

Se requiere solucionar la ecuación de Shrodinger independiente del tiempo para el sistema, tal que:

$$\hat{H}\Psi(R, r) = \varepsilon \Psi(R, r) \quad (2.2)$$

El principal conflicto que existe a la hora de solucionar este sistema, es la no separabilidad de la ecuación debido a las interacciones colombianas, por lo tanto, se requieren realizar aproximaciones al sistema.

La principal aproximación que se realiza es la denominada aproximación adiabática (Born-Oppenheimer); indica que, si no existen transiciones no radiativas entre diferentes estados propios electrónicos, el sistema conservaba su estado estacionario a través del tiempo y que debido a la velocidad de movimiento de los electrones con respecto a la de los núcleos (Iones), estos últimos mantenían sus posiciones fijas en el sistema, dependiendo únicamente de la parte electrónica.

Finalmente, luego de las aproximaciones, el hamiltoniano del sistema tiene la forma:

$$\hat{h}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq 1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_l}{|R_l - r_i|} \quad (2.3)$$

2.2 Teoría Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad establece que la energía total de un sistema electrónico, en presencia de un potencial externo, es un funcional de la densidad electrónica. Aplicado a sólidos cristalinos, moléculas, monocapas, interfaces, entre otros, permite conocer las propiedades del sistema a través de la densidad.

Este modelo mecánico cuántico aproxima el problema de muchas partículas interactuantes, a un problema de partículas no interactuante, permitiendo solucionar el sistema de forma más sencilla.

Los antecedentes teóricos indican que las primeras señales de una teoría del funcional de la densidad aparecerían con Tomas, Fermi en 1920, y mejorada por Dirac en 1928 añadiendo la energía de intercambio, sin embargo, este modelo planteado por Thomas, Fermi y Dirac, era imprecisa a la hora de describir algunos sistemas y daba una mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

Lo que se conoce actualmente como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) tiene como autores a Hohenberg y Kohn [12] en un artículo de 1964 en el que explicaban un gas de electrones no homogéneo en un potencial externo. Posteriormente Kohn y Sham [13] complementaron la teoría con un artículo publicado en 1965.

Hohenberg y Kohn que la densidad de estado base del sistema puede utilizarse para calcular sus propiedades. En la DFT el teorema de Hohenberg y Kohn tiene dos partes:

Teorema 1: El potencial externo está unívocamente determinado por la densidad electrónica excepto por una constante aditiva trivial. Esto indica que la densidad de estado base del sistema, no puede obtenerse de dos potenciales externos distintos, exceptuando el caso en que difieran en una constante.

Debido a esto, el teorema se establece en el siguiente corolario: Dado que $\rho(\mathbf{r})$ determina unívocamente al potencial externo $v(\mathbf{r})$, este también determina la función de onda de estado base ψ .

Teorema 2: La energía de estado base no degenerado se obtiene variacionalmente y la densidad que minimiza la energía total es la densidad electrónica exacta de dicho estado, definiendo correctamente el potencial externo.

Es decir: Sea $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ una densidad no negativa normalizada a N. Entonces $E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$, para:

$$E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

$$\text{Con } F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \rangle$$

Donde $\Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ es el estado base de un potencial que tiene $\tilde{\rho}$ como su densidad de estado base.

Gracias a la contribución de Kohn y Sham [13], se permite la aplicación operacional de los teoremas anteriores. Establecieron que, para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad de estado base coincide con la del sistema interactuante.

En su trabajo Kohn y Sham establecen un conjunto de ecuaciones autoconsistentes de partícula independiente equivalentes al problema original de muchas partículas. Estas ecuaciones tienen la forma:

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Donde ϵ_i son los valores propios de Kohn-Sham y $\psi_i(\mathbf{r})$ son los orbitales de la partícula simple de Kohn-Sham. El potencial efectivo está descrito como:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Donde $V_{eff}(\mathbf{r})$ es la interacción núcleo-electrón, $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ es el potencial de Hartree que da cuenta de la interacción electrostática clásica y $V_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de correlación-intercambio definido como:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.7)$$

Ya que la forma del potencial de correlación-intercambio da cuenta de las interacciones mecánico-cuánticas y no tiene una expresión conocida, es necesario aproximar su representación.

Aproximación de densidad local (LDA): En 1981, Perdew y Zunger [14], formulaban la primera aproximación para el término de correlación e intercambio. Indica que la distribución espacial de

la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, por lo que se puede considerar localmente como la de un gas de electrones homogéneo:

$$E_{XC}^{LDA} = \int dr \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.8)$$

Donde $\varepsilon[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo de densidad uniforme $\rho(\mathbf{r})$

Aproximación de gradiente generalizado (GGA): Planteado como una mejoría a la aproximación LDA, considera que la distribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal depende de la densidad local y de su gradiente. La forma de esta aproximación es:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(r) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho) dr \quad (2.9)$$

Para el término $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho)$ existen diferentes parametrizaciones numéricas, siendo una de las más usadas la desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [15]

Una vez se obtuvo la aproximación para el término de correlación e intercambio, se necesita escoger un conjunto base para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham.

2.3 Conjunto base de ondas planas

Dado que las funciones de onda electrónica varían fuertemente para distancias cercanas al núcleo, conocidas como distancias core o región core. Generalmente para cálculos all-electron se utiliza un conjunto base de ondas planas que describe el comportamiento de las regiones centradas en los átomos de los sitios atómicos y los intersticios del sistema, sin embargo, este tipo de cálculo requiere un coste computacional elevado debido a que se requiere un elevado número de ondas planas para describir el comportamiento electrónico cerca al núcleo.

Como solución a esto, se acude a la aproximación del **pseudopotencial**, la cual indica que los electrones de la región core tienen una interacción despreciable con los átomos vecinos, mientras que los electrones de valencia son los que contribuyen fuertemente con las interacciones electrónicas y son responsables de los enlaces químicos. Utilizando esta aproximación, las funciones de onda en la región de core se comportarían de forma suave y el potencial ya no tendería a cero, y fuera de la región de core las funciones de onda tomarían el comportamiento original del sistema.

Gracias a esta aproximación, la cantidad de ondas planas necesarias a utilizar en el cálculo se reduce considerablemente, reduciendo el coste computacional y los tiempos de cálculo, conservando valores de energía que se obtendrían con cálculos de tipo All-Electron.

2.4 Pseudopotenciales

Existe una gran variedad de métodos para obtener pseudopotenciales que describan sistemas de muchos cuerpos, pese a esto, los de mayor relevancia son:

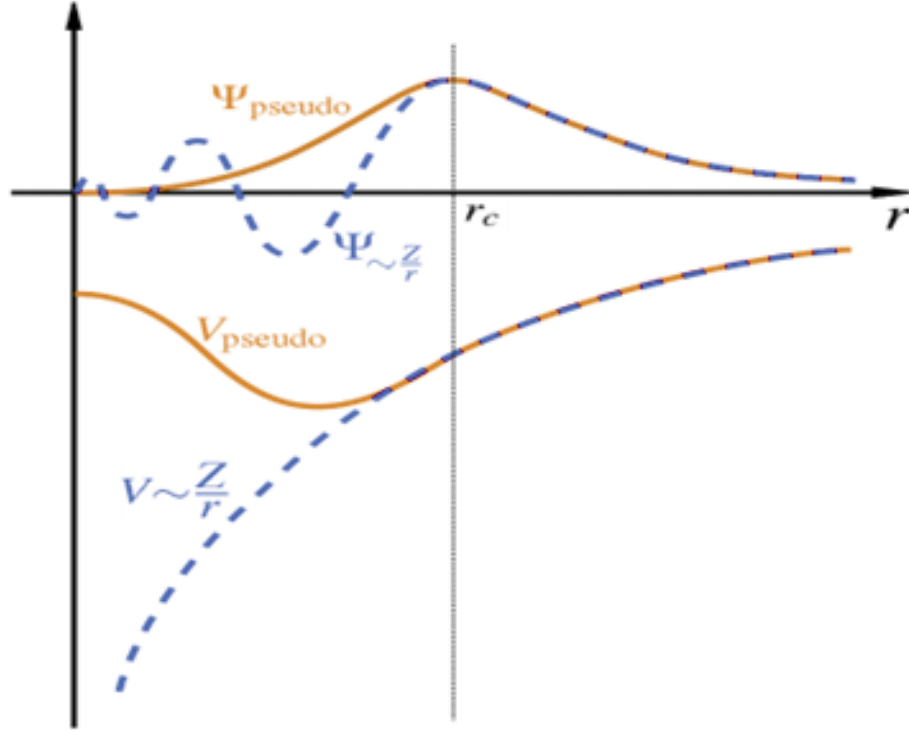
Pseudopotenciales que conservan la norma: La principal característica de este tipo de pseudopotenciales es que la pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (función real) son idénticas fuera de la región core. Dentro de la región core, las pseudofunciones de onda difieren de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales. Esta aproximación de pseudopotencial fue desarrollada por Hamman [16] y luego mejorada por Bachelet [17]

Pseudopotenciales ultra suaves: En contraste con los que conservan la norma, en estos pseudopotenciales esta condición no es necesaria. Se requiere que las pseudofunciones de onda sean iguales a las funciones de onda fuera de la región core, pero dentro de la región core, se permite que las funciones sean tan suaves como sea posible. Aunque esto trae algunas complicaciones dado que las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas, reduciendo el corte de las ondas planas necesarias en los cálculos.

Debido a que en la región intersticial las pseudofunciones de onda son idénticas a las funciones de onda de los electrones, tienen la misma norma; pero en la región de core no conservan norma, por lo tanto, no están normalizadas. Este hecho introduce un solapamiento no trivial en la ecuación secular.

La densidad de carga no se obtiene computando $\Sigma \psi * \psi$ como el caso de los pseudopotenciales que conservan la norma. Aquí ese procedimiento arrojaría una densidad de carga total errada y por lo tanto es necesario adicionar un término de expansión en la región de core.

Esta aproximación de pseudopotencial fue desarrollada por David Vanderbilt [18].



Representación esquemática de las funciones de onda real de todos los electrones (Línea roja), y la función aproximada (línea punteada azul)

2.5 Dispersión

Las interacciones de dispersión en los sólidos cristalinos generalmente son de tipo electrostático, este tipo de interacciones a pesar de débiles (Van der Waals) tienen importancia en sistemas en los que existan interacciones entre los momentos dipolares instantáneos e inducidos. La consideración de este tipo de fuerzas dentro de los cálculos DFT permiten mejorar los resultados, obteniéndose valores energéticos con una mayor precisión. La energía de dispersión está descrita como [19]:

$$E_{disp} = \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad (2.10)$$

Donde los numeradores son los coeficientes de dispersión y es tenido en cuenta únicamente el primer término a la derecha de la ecuación debido que es a dicha distancia donde la superposición entre las distribuciones electrónicas desaparece dando paso a las interacciones de tipo Van der Waals.

Ya que los funcionales locales y semilocales no son capaces de describir correctamente las interacciones débiles, este problema se corrige adicionando la energía de dispersión a la energía de los cálculos DFT [20]:

$$E_{Total} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.11)$$

Corrección D2/D3 Grimme

Steafan Grimme plantearon un esquema de corrección por amortiguamiento para los potenciales de interacción átomo-átomo de tipo $-C_{AB}/R^6$, donde las constantes del numerador varían de acuerdo al funcional que se esté utilizando. La corrección de tipo DFT-D2 [21] plantea la energía de dispersión como:

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.12)$$

Donde Nat indica el número total de átomos en el sistema, C_6^{ij} denota el coeficiente de dispersión para cada par atómico, S_6 es un factor de escalado que depende del funcional utilizado y R_{ij}^6 es la distancia interatómica. Para evitar problemas cuando los valores de R son pequeños, se utiliza f_{dmp} la cual es una función de amortiguamiento y está dada como:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(\frac{R_{ij}}{R_r}-1)}} \quad (2.13)$$

Donde R_r es la suma de los radios de Van der Waals.

La corrección DFT-D3 [21] plantea la interacción de tres cuerpos en el sistema e indican que la energía de dispersión es la adición de la dispersión de dos cuerpos y tres cuerpos:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (2.14)$$

Donde el termino de interacción entre dos cuerpos es el más importante y está definido como:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.15)$$

En esta ecuación la primera sumatoria corre sobre cada par atómico del sistema, C_n^{AB} indica los el coeficiente de dispersión de n-esimo orden, r_{AB} es la distancia interatómica de cada par atómico.

La diferencia principal con la corrección DFT-D2 es que los coeficientes s_n son ajustados únicamente para valores de $n > 6$. En este caso, la función de amortiguamiento tiene la forma:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{r_{AB}}{(s_{r,n} R_0^{AB})} \right)^{-\alpha_n}} \quad (2.16)$$

Donde R_0^{AB} es el radio de corte por par atómico determinado por el factor de escalamiento dependiente del orden $s_{r,n}$.

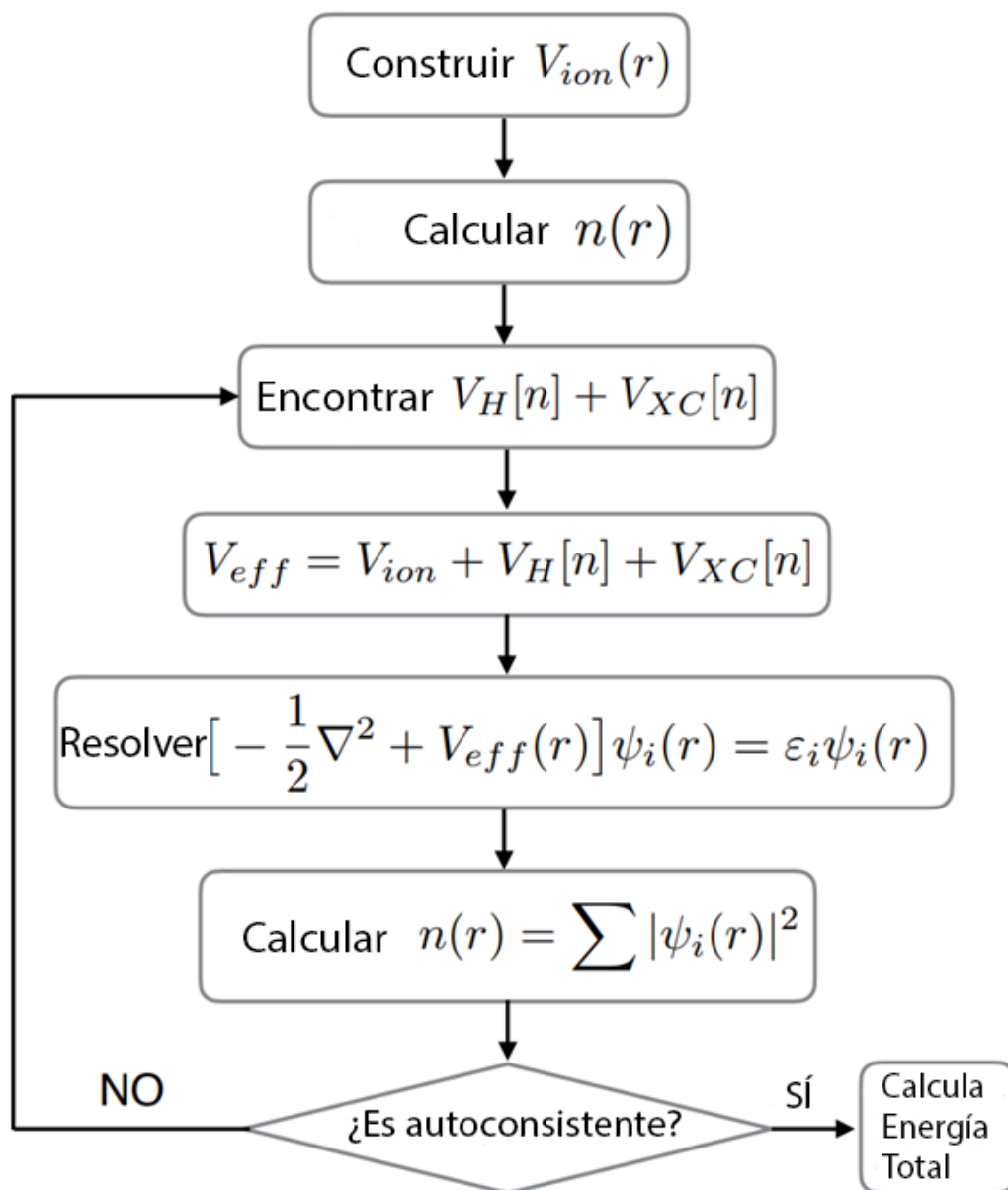
Grimme y compañía indican que para términos de $n > 8$ el método se volvía inestable y en algunos casos podía empeorar la precisión de los resultados, por lo que se recomienda que las interacciones de tres cuerpos no sean consideradas debido a que su contribución energética es despreciable y puede empeorar los resultados.

2.6 Esquema auto-consistente

Luego de haber escogido la aproximación para el potencial de correlación-intercambio, el conjunto de funciones de ondas base, la aproximación del pseudopotencial, se procede a realizar el cálculo de las magnitudes de interés a través de un ciclo autoconsistente utilizando las ecuaciones de Kohn-Sham.

En la DFT las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla de puntos de muestreo en la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco (malla de puntos k), los orbitales resultantes se utilizan para construir la densidad de carga. Este proceso tiene como base fijar una densidad de carga de “prueba” y resolver la ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible de Brillouin. Esto implica resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, debido a que cada estado electrónico ocupado genera una nueva densidad de carga, la cual, produce el potencial electrónico utilizado para construir las ecuaciones.

De esta manera, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana, cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base utilizadas. En la siguiente figura se muestra el esquema autoconsistente:



3 Método y detalles computacionales

Todos los cálculos fueron ejecutados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando el método del pseudopotencial [18], como está implementado en el paquete computacional Quantum-ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) [24,25]. Las energías debido a los efectos de correlación e intercambio fueron incluidas a través de la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15].

Para la expansión de las funciones de onda electrónicas, se utilizó una base de ondas planas (PW) con energías cinéticas de corte 60 Ry para las funciones de onda y de 600 Ry para densidad de carga para el H-TiO₂ en volumen, mientras que para las monocapas de T-TiO₂ fueron utilizados 70 y 700 Ry, respectivamente. Las monocapas fueron construidas utilizando el modelo de terrazas periódicas y con el fin de evitar las interacciones entre monocapas y sus imágenes se incluyeron regiones de vacío de 14 Å y 16 Å para el H-TiO₂ y T-TiO₂, respectivamente.

La integración en la primera zona de Brillouin para los cálculos de estructura electrónica se realizó utilizando la técnica Methfessel-Paxton (MP) [25] con una malla de puntos k de: 8x8x8 y 16x16x16 para el H-TiO₂ y T-TiO₂ en volumen, respectivamente. Mientras que, para los sistemas bidimensionales se utilizaron mallas de puntos k de: 12x12x1 y 20x20x1 para el H-TiO₂ y T-TiO₂ respectivamente.

Las interacciones débiles interacciones del tipo Van der Waals fueron incluidas con la corrección D2 y D3 de Grimme [20,21]. Todos los cálculos fueron ejecutados con polarización de espín, con el objetivo de determinar efectos magnéticos en los sistemas estudiados. Los cálculos de optimización terminan cuando los criterios de convergencias establecidos sean alcanzados. Esto es, 10^{-4} Ry para la energía y 10^{-3} Ry/bohr para las fuerzas.

Finalmente, el análisis de estabilidad energética se realizó mediante el cálculo de las energías de cohesión (E_{Coh}) y formación (E_{Form}) de cada sistema en volumen y monocapa. La descripción electrónica se realizó a través de los diagramas de bandas energéticas y las densidades de estado total y parciales de los orbitales principales de cada sistema en volumen y monocapa.

4 Resultados y análisis

4.1 H-TiO₂ y T-TiO₂ en volumen

En esta sección presentamos los resultados de los estudios de las propiedades estructurales y de la estabilidad energética TiO₂ en volumen en las dos fases estructurales consideradas en este trabajo.

La figura 4.1a muestra el hexagonal con grupo espacial P6₃/mmc (#194). La celda unitaria está compuesta por dos moléculas TiO₂ (H-TiO₂), para un total de seis átomos (dos átomos de Ti y cuatro átomos de O). Se muestran los principales parámetros que caracterizan la relajación estructural, como son la constante de red, las distancias titanio-oxígeno Ti-O (dTi-O), oxígeno-oxígeno (dO-O), el ángulo entre los átomos oxígeno-titanio-oxígeno (θ O-Ti-O) y la distancia entre capas de átomos (I). Adicionalmente, la figura 4.1b muestra una vista lateral de la supercelda 3x3x1, mientras que la figura 4.1c muestra una vista superior de la supercelda 3x3x1 del H-TiO₂.

Para el caso del TiO₂ en volumen en la estructura trigonal (T-TiO₂) se consideraron dos configuraciones distintas, el primer volumen con grupo espacial R-3m (#166) el cual es un sistema construido capa a capa, y sus son idénticas a las de la monocapa que se desea obtener [7] (Monocapa simetría P-3m1 (#164)), Figura 4.3. El segundo volumen que forma la estructura trigonal de acuerdo con el trabajo de Ribeiro-Soares, et al. [26] se compone de un acople de dos y tres capas con grupo espacial P-3m1 (#164) presentado en la Figura 4.2. Tanto en el primer como segundo volumen considerados para la estructura trigonal, la celda unitaria del T-TiO₂ está compuesta por tres moléculas TiO₂, para un total de nueve átomos (tres átomos de Ti y seis átomos de O). En las figuras 4.2a y figura 4.3a se muestran los principales parámetros estructurales como son la constante de red, las distancias titanio-oxígeno Ti-O (dTi-O), oxígeno-oxígeno (dO-O), el ángulo entre los átomos oxígeno-titanio-oxígeno (θ O-Ti-O) y la distancia entre capas de átomos (I). Finalmente, las figuras las 4.2b y 4.2c y las figuras 4.3b y 4.3c muestran una vista lateral una vista superior de la supercelda 3x3x1 del T-TiO₂ del primer y segundo volumen, respectivamente.

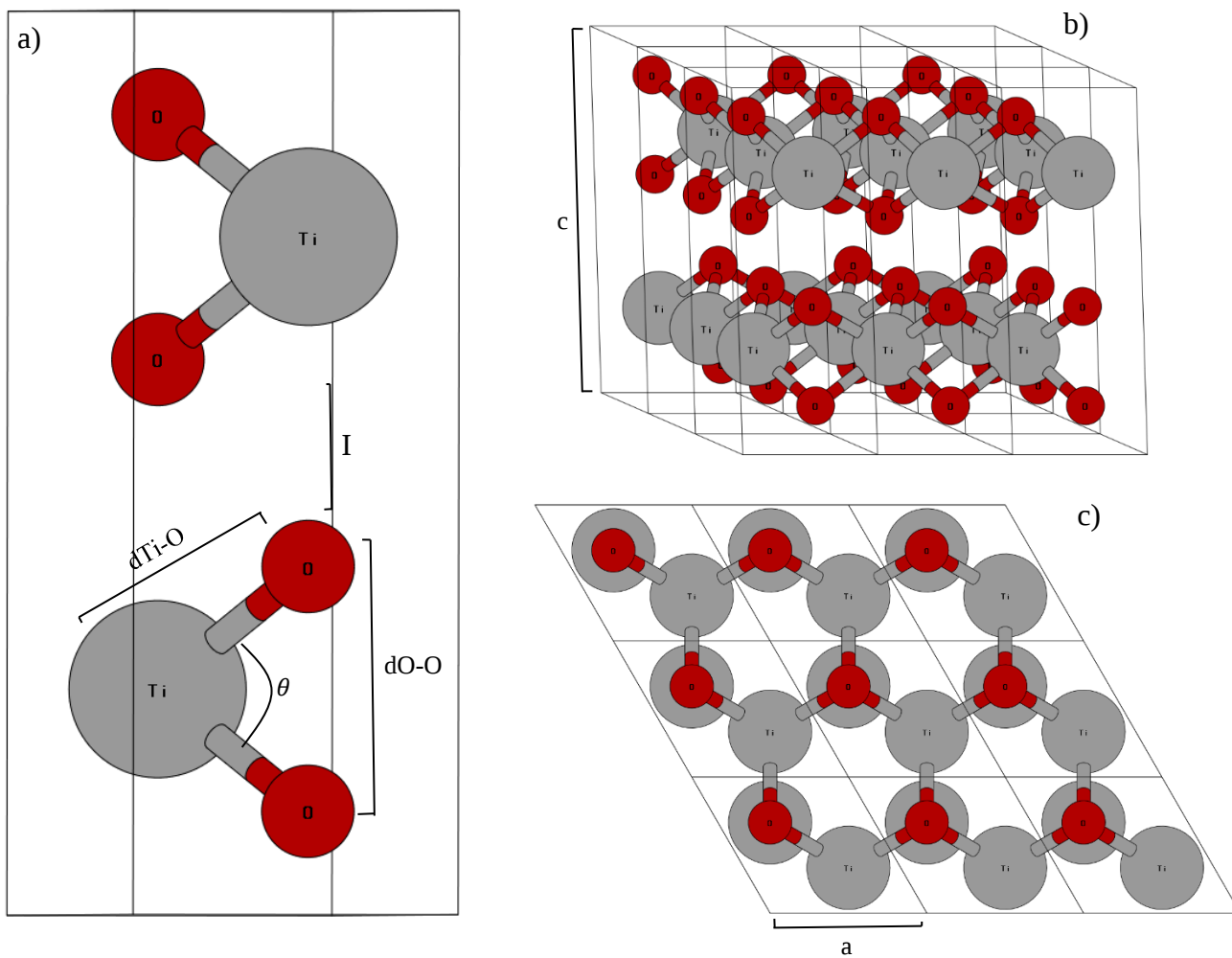


Figura 4.1: a) Celda 1x1x1 del sistema H-TiO₂ b) Vista lateral celda 3x3x1 H-TiO₂ c) Vista superior celda 3x3x1 H-TiO₂

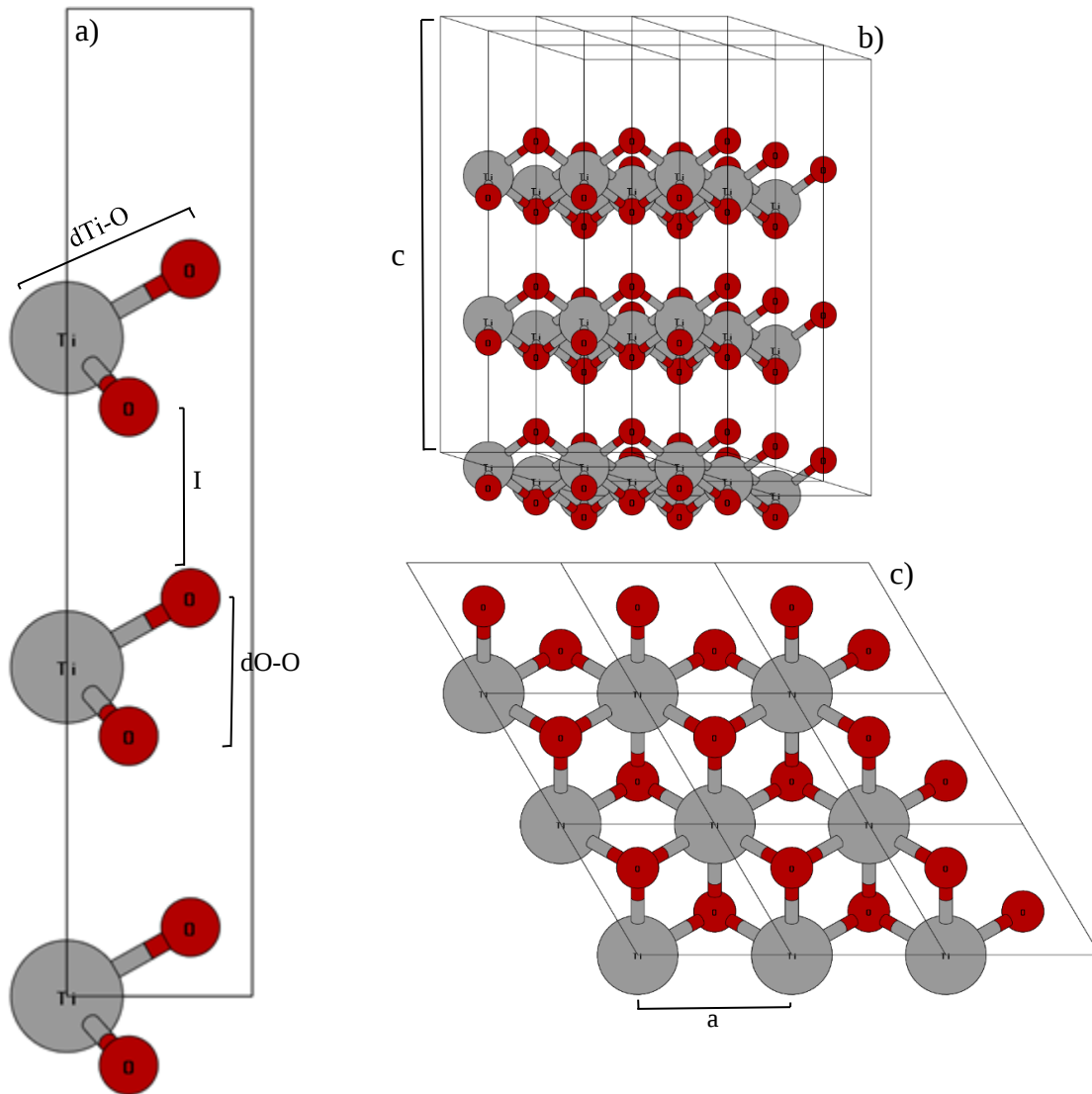


Figura 4.2: Volumen trigonal P-3m1: a) Celda 1x1x1 del sistema T-TiO₂ b) Vista lateral celda 3x3x1 T-TiO₂ c) Vista superior celda 3x3x1 T-TiO₂

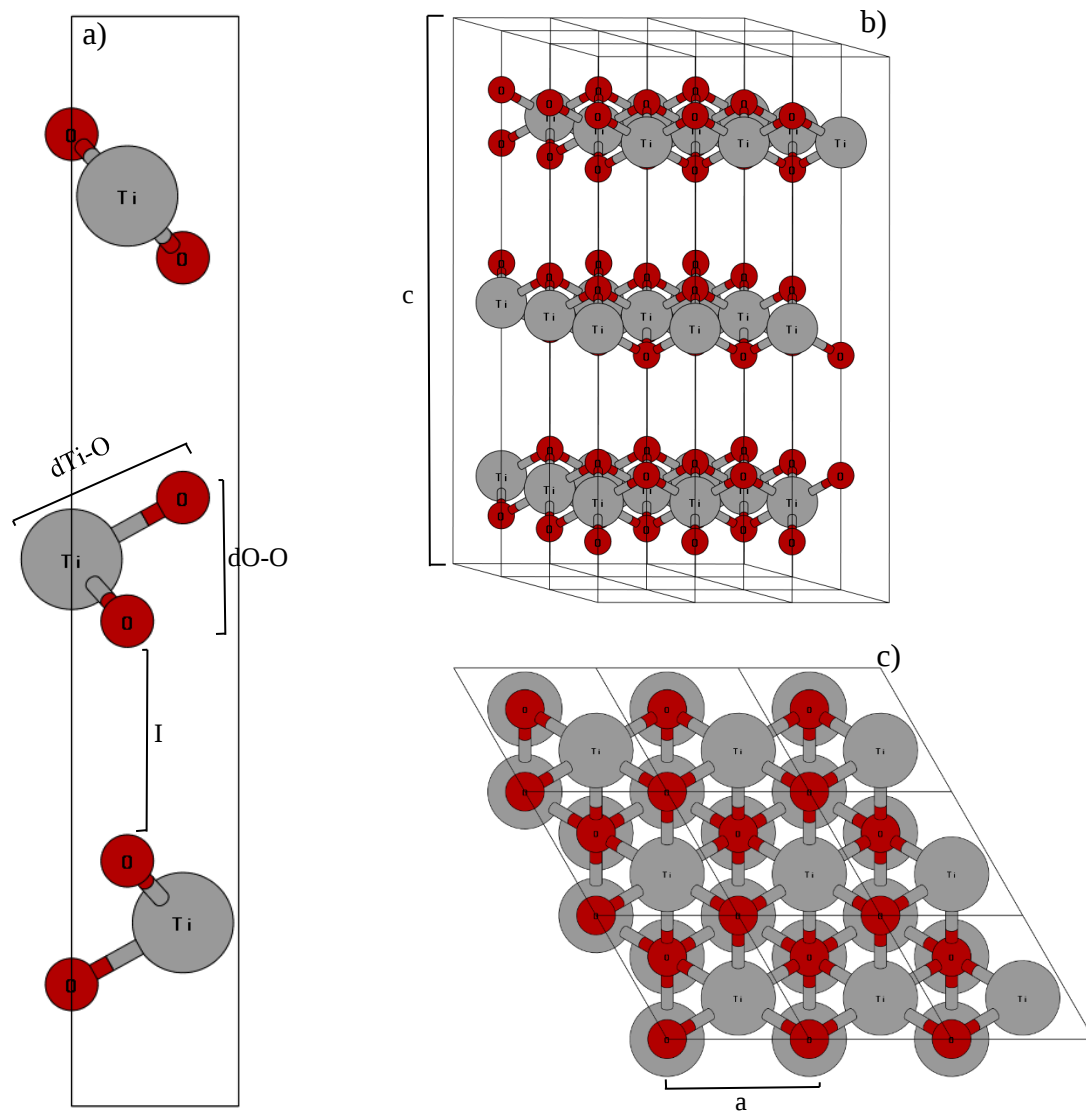


Figura 4.3: Volumen trigonal $R-3m$: a) Celda 1x1x1 del sistema Ti-TiO_2 b) Vista lateral celda 3x3x1 Ti-TiO_2 c) Vista superior celda 3x3x1 Ti-TiO_2

4.1.1 Parámetros estructurales y estabilidad del sistema H-TiO₂ y T-TiO₂ en volumen

Con el fin de determinar la estabilidad energética de TiO₂ en los volúmenes considerados en este trabajo, se calcularon las energías de cohesión y formación, la energía necesaria para separar los átomos constituyentes de un cristal en átomos libres aislados. La energía cohesión puede entenderse como una medida de la fuerza de la cohesión entre los átomos que forman el sólido [27]. Matemáticamente la energía de cohesión se define de la siguiente manera:

$$E_{Coh} = E_{T-Bulk}^{TiO_2} - \sum_i n_i E_i \quad (4.1)$$

Donde $E_{T-Vol}^{TiO_2}$ es la energía total del TiO₂ en volumen en la fase estructural considerada y n_i representa el numero de atomos de la especie i y E_i es la energía total de los átomos i individuales aislados.

La energía de formación se define como la energía necesaria para formar el material desde sus elementos constituyentes, matemáticamente está da por [10]:

$$E_{Form} = E_{T-Bulk}^{TiO_2} - \sum_i n_i \mu_i \quad (4.2)$$

Donde $E_{T-Vol}^{TiO_2}$ es la energía total del TiO₂ en volumen en la fase estructural considerada, n_i representa el numero de atomos de la especie i y μ_i es potencial químico de cada átomo i individual en su estado base.

A los sistemas se la aplicaron las correcciones de Grimme de tipo D2 y D3 para comparar como cambiaban las constantes estructurales, energías de cohesión, energía de formación y bandgap en cada caso.

En la tabla 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los resultados de los principales parámetros estructurales obtenidos una vez finalizado el proceso de optimización del compuesto en volumen TiO₂ en la fase hexagonal H-TiO₂ y las dos fases trigonales T-TiO₂ con grupo espacial P-3m1 en volumen y T-TiO₂ con grupo espacial R-3m en volumen, respectivamente. En la tabla 4.1, 4.2 y 4.3, a es la constante de la red, c es la altura de la celda, dTi-O es la distancia titanio-oxígeno, y el oxígeno, dO-O es la distancia vertical entre los oxígenos, θ es el ángulo entre O – Ti – O, l la distancia entre capas, E_{coh} es la energía de cohesión y E_{form} la energía de formación

Fuentes	Método	a (Å)	c (Å)	dTi-O (Å)	dO-O (Å)	θ (°)	I (Å)	Ecoh (eV/Cell)	Eform (eV/Cell)	Bandgap (eV)
Este trabajo	GGA-PBE	2.880	10.390	2.010	2.250	68.247	2.941	-14.973	-5.8475	0.906
„	GGA-PBE D2Grimme	2.886	9.490	2.010	2.248	68.007	2.498	-15.369	-6.336	0.523
„	GGA-PBE D3Grimme	2.879	9.519	2.007	2.249	68.146	2.510	-15.364	-6.239	0.551
Y. H. Lu [9]	GGA& HSE06	2.890	11.170	2.020	-	-	-	19.610	-	1.700

Tabla 4.1: Resultados estructurales del sistema H-TiO₂ en el volumen

Fuentes	Método	a (Å)	c (Å)	dTi-O (Å)	dO-O (Å)	θ (°)	I (Å)	Ecoh (eV/Cell)	Eform (eV/Cell)	Bandgap (eV)
Este trabajo	GGA-PBE	2.994	15.133	1.980	1.931	81.761	3.113	-16.363	-7.237	2.578
„	GGA-PBE D2Grimme	2.991	13.697	1.979	1.932	81.816	2.670	-16.753	-7.627	2.487
„	GGA-PBE D3Grimme	2.984	13.630	1.975	1.932	81.908	2.610	-16.741	-7.615	2.487

Tabla 4.2: Resultados estructurales del sistema T-TiO₂ con grupo espacial P-3m1 en el volumen

Fuentes	Método	a (Å)	c (Å)	dTi-O (Å)	dO-O (Å)	θ (°)	I (Å)	Ecoh (eV/Cell)	Eform (eV/Cell)	Bandgap (eV)
Este trabajo	GGA-PBE	2.995	17.030	1.980	2.590	81.760	3.750	-16.375	-7.249	2.616
„	GGA-PBE D2Grimme	2.990	15.021	1.979	1.934	81.857	3.080	-16.741	-7.615	2.455
„	GGA-PBE D3Grimme	2.982	14.641	1.975	1.936	81.964	2.950	-16.719	-7.593	2.417
mp-142680 6 [11]	GGA-PBE	2.990	20.940	1.980	-	-	-	-	-	2.600

Tabla 4.3: Resultados estructurales del sistema T-TiO₂ con grupo espacial R-3m en el volumen

Todos los cálculos de optimización fueron ejecutados con el modo vc-relax, en el cual todos los átomos de la celda son movidos en las tres direcciones y al mismo tiempo se optimiza el volumen de la celda. Dado que, en las fases estructurales consideradas en este trabajo, el TiO₂ en volumen está formado por apilamientos de capas de átomos (moléculas de TiO₂) tal y como lo muestran las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, se realizaron cálculos sin tener en cuenta las interacciones de Van der Waals (aproximación GGA-PBE) y teniéndolas en cuenta con las aproximaciones Grimme D2 y D3.

En la tabla 4.1 vemos la constante de red para H-TiO₂ es de 2.880 Å el cual está en excelente acuerdo con el valor 2.890 Å reportado por Lu et al [9] ya que difieren en menos del 1 %. Adicionalmente observamos que la inclusión de las aproximaciones Grime D2 y D3 no tienen efecto sobre el valor de la constante de red, y los valores respectivos calculados (2.886 Å y 2.879 Å) difieren muy poco del valor calculado con la aproximación GGA-PBE. Adicionalmente, encontramos que distancia Ti-O calculada en este trabajo fue de 2.010 Å, la cual está en buen acuerdo con el valor de 2.020 Å reportado en la referencia [9]. Para los demás parámetros estructurales como son distancia O-O (dO-O), distancia entre capas I y el ángulo θ O-Ti-O no se encontraron valores reportados con que comparar. Sin embargo, podemos observar que la inclusión de las aproximaciones Grime D2 y D3 prácticamente no tienen efecto sobre los valores calculados para distancia dO-O y el ángulo θ O-Ti-O, debido a que cambian escasamente respecto a los valores calculados sin tener en cuenta la aproximación de Grimme.

Finalmente vemos que la inclusión de las aproximaciones de Grime D2 y D3 tienen un gran efecto sobre los valores de la separación entre capas I (2.498 Å 2.510 Å, respectivamente) con respecto al valor calculado con la aproximación GGA-PBE (2.941 Å), lo que representa una desviación máxima de 0.431 Å respecto al valor calculado con la aproximación GGA+PBE+Grime D3. Esto demuestra que en los materiales formados por capas de átomos la inclusión de una aproximación que de cuentas de las interacciones de Van der Waals es necesaria.

Con el fin de determinar la estabilidad energética del H-TiO₂ se calcularon las energías de cohesión y de formación usando las ecuaciones 4.1 y 4.2, respectivamente. Encontramos que los valores calculados para energía de cohesión y para la energía de formación son negativos. Por consiguiente, el H-TiO₂ en la estructura hexagonal es estable. Adicionalmente, encontramos que la inclusión de las aproximaciones de Grime D2 y D3 representan una corrección máxima de -0.396 eV para energía de cohesión y de -0.488 eV para la energía de formación. Contribuciones adicionales de energía que surgen las interacciones de Van der Waals entre las capas de átomos.

La tabla 4.2 muestra los resultados de los cálculos de los parámetros estructurales del TiO₂ en la estructura trigonal (T-TiO₂) con grupo espacial P-3m1 (#164). Los valores calculados para la constante de red a y las distancias dTi-O y dO-O fueron 2.994 Å, 1.980 Å y 1.931 Å, respectivamente. Mientras que el valor del ángulo θ O-Ti-O fue de 81.761°. Nuevamente encontramos que la inclusión de las aproximaciones de Grime D2 y D3 no incluye ninguna

corrección sobre estos parámetros estructurales, debido a que cambian solo ligeramente con respecto a los calculados sin usar correcciones de Van der Waals. En cuanto a la distancia de separación intercapa I, la inclusión de las aproximaciones D2 y D3 mejora los valores calculados (2.670 Å y 2.610 Å, respectivamente) respecto al valor calculado con la aproximación GGA+PBE de 3.113 Å. Lo que representa una desviación máxima de 0.510 Å. Esta mejora en el cálculo de la separación intercapa proviene de la inclusión de las fuerzas tipo Van der Waals que se ejercen las capas que forma el volumen del T-TiO₂. Adicionalmente, encontramos que los valores de las energías de cohesión y de formación con y sin aproximaciones D2 y D3 son negativos, lo cual garantiza la estabilidad energética del T-TiO₂ con grupo espacial P-3m1 (#164). Es de anotar que la inclusión de las aproximaciones D2 y D3 mejoran los valores calculados en las energías de cohesión y de formación, tal y como ocurrió para el TiO₂ en la estructura hexagonal. Finalmente, no encontramos reportes en literatura con quien comparar nuestros resultados en esta fase.

En la tabla 7.3 se listan los valores de los cálculos de los parámetros estructurales TiO₂ en la estructura trigonal (T-TiO₂) con grupo espacial R-3m (#166). El valor calculado para la constante de red fue de 2.995 Å, mientras que el valor de la distancia dTi-O fue de 1.980 Å. Estos valores están en excelente acuerdo con los reportados en la referencia [19]. Similarmente a como ocurrió con H-TiO₂ y T-TiO₂ con grupo espacial P-3m1 (#164), la inclusión de las aproximaciones Grime D2 y D3 no introducen mejoras en los valores calculado de la constante red *a*, las distancias dTi-O, dO-O y el ángulo θ O-Ti-O para el T-TiO₂ con grupo espacial R-3m (#166). En relación con las distancias de separación intercapa el valor calculado con la aproximación de GGA+PBE fue de 3.750 Å. Mientras que los valores calculados con las inclusiones de las aproximaciones D2 y D3 fueron 3.080 Å y 2.950 Å, respectivamente. Lo que representa una mejora máxima de 0.80 Å. Finalmente, encontramos que los valores calculados para las energías de cohesión y de formación con y sin aproximaciones D2 y D3 son negativos, lo que garantiza la estabilidad energética del T-TiO₂ con grupo espacial R-3m (#166). Es de anotar que para los valores calculados para las energías de cohesión y de formación no encontramos valores reportados en la literatura para compararlos.

4.1.2 Propiedades electrónicas del sistema H-TiO₂ y T-TiO₂ en volumen

El comportamiento electrónico del TiO₂ en la estructura hexagonal y trigonal (con grupos espaciales P-3m1 (#164) y R-3m (#166)) fueron determinados por medio del cálculo de la estructura de bandas y la densidad de estados DOS. En todos los casos, las estructuras de bandas y la DOS se calcularon utilizando los parámetros estructurales de equilibrio listados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 y escogiendo el nivel de Fermi como el cero de la energía.

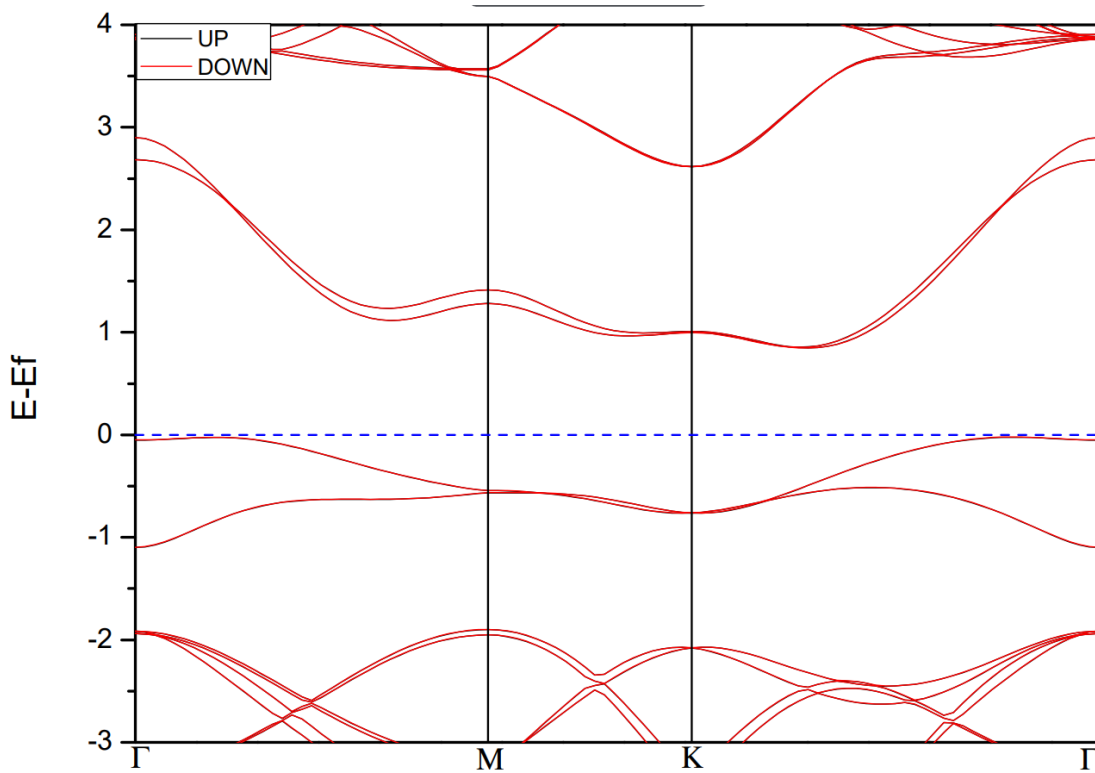


Figura 4.5: Estructura de bandas para el sistema H-TiO₂ en volumen

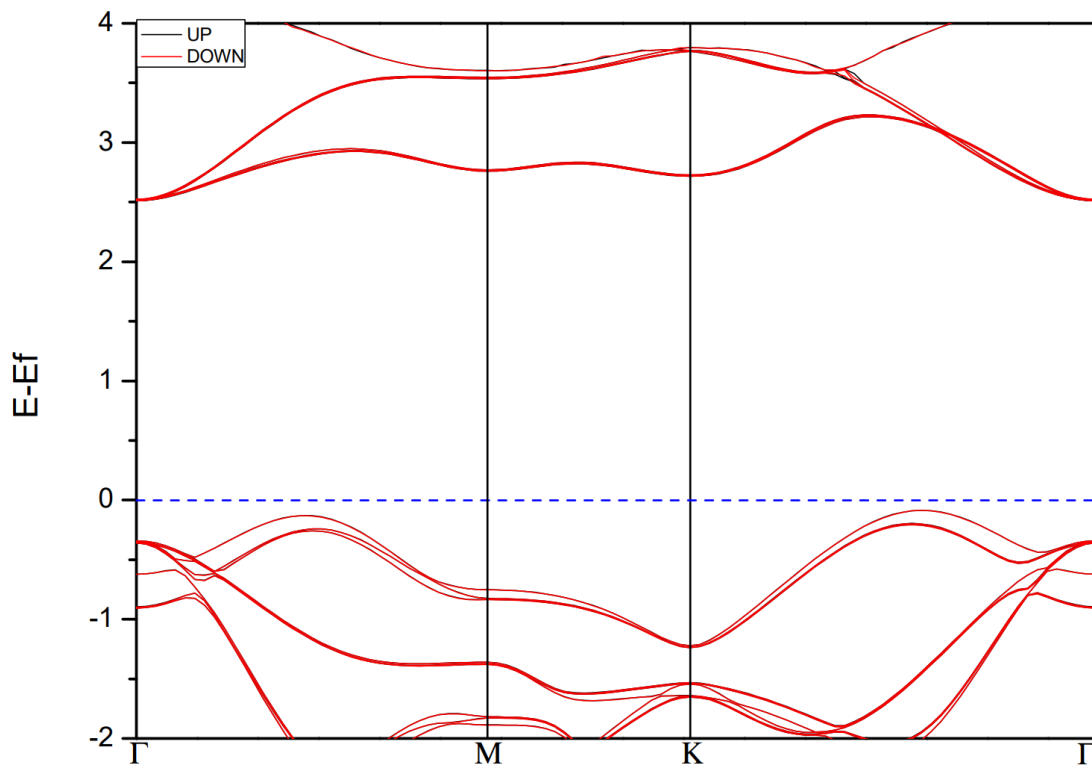


Figura 4.6: Estructura de bandas para el sistema T-TiO₂ en volumen, grupo espacial R-3m

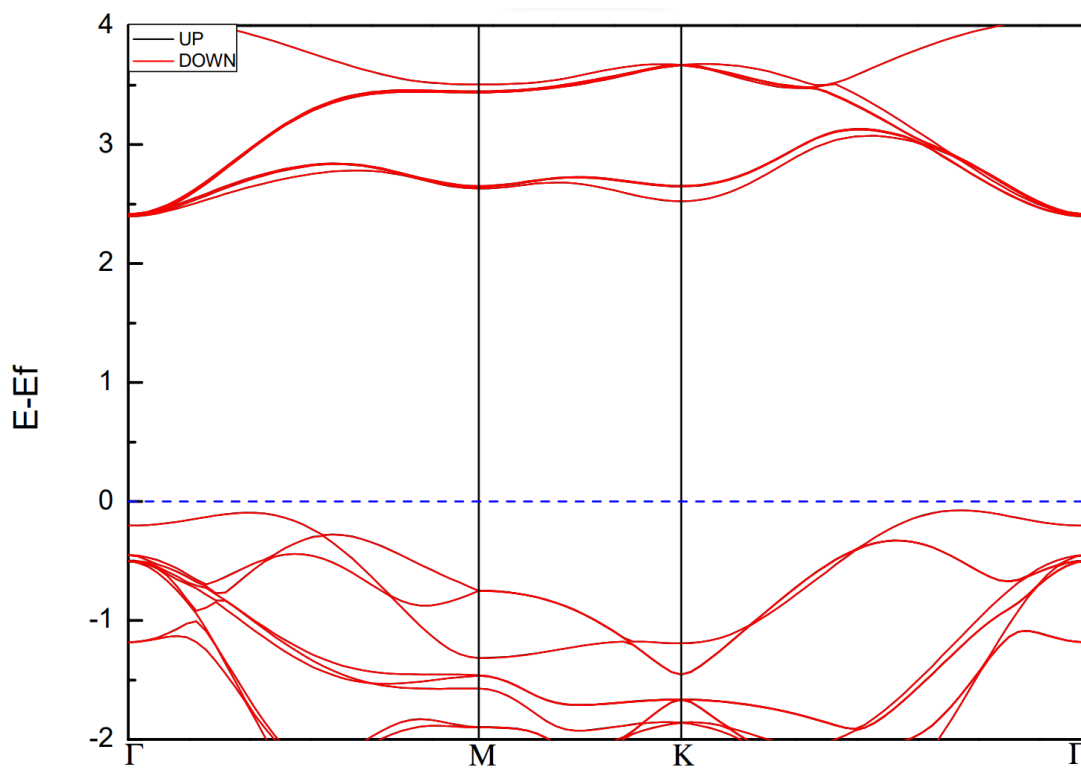


Figura 4.7: Estructura de bandas para el sistema T-TiO₂ en volumen, grupo espacial P-3m1

Las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 muestran las estructuras de bandas del TiO₂ en la estructura hexagonal, y trigonal con grupo espacial R-3m (#166) y trigonal con grupo espacial P-3m1 (#164), respectivamente. En los tres casos el TiO₂ posee un comportamiento semiconductor debido a la presencia de una brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción alrededor del nivel de Fermi.

Para el caso del H-TiO₂ (figura 4.5), este presenta una brecha de energía indirecta de 0.523 eV, con respecto al valor teórico de 3.7 eV, y el calculado en [9] mediante el funcional HSE06 de 1.7 eV, el error relativo es de 0.692 evidenciando la subestimación del bandgap debido a la utilización del funcional GGA-PBE. Se observa en la tabla 4.1 el cambio en el bandgap cuando se aplican las correcciones D2 y D3 de Grimme, con una diferencia absoluta de 0.383 eV, indicando el gran efecto de las interacciones de Van der Waals para la fase hexagonal. Este sistema no presenta magnetización debido a que los estados de spin up (línea negra) y los estados spin down (línea roja) están compensados.

Por otra parte, el sistema trigonal (T-TiO₂) en volumen con grupo espacial R-3m1, presenta un bandgap indirecto de 2.455 eV, comparado con el que se obtuvo en la referencia [11] el error es menor al 6% mostrando buen acuerdo con lo reportado en la teoría, similarmente, la otra configuración del volumen trigonal con grupo espacial P-3m1 presenta un bandgap indirecto de 2.487 eV, por lo que este volumen tiene características similares al propuesto en [11]. Se observa que al igual que en la fase hexagonal, las correcciones de dispersión D2 y D3 de Grimme tienen gran importancia en el carácter electrónico de estos sistemas, debido a que las diferencias en el bandgap sin corrección y con correcciones son 0.160 eV y 0.383 eV para el volumen con grupo espacial P-3m1 y R-3m, respectivamente. Las configuraciones propuestas para el volumen del T-TiO₂ no presentan magnetización debido a que los estados de spin up (línea negra) y los estados spin down (línea roja) están compensados.

Con fin de determinar los orbitales que más contribuyen al comportamiento electrónico del TiO₂ en las tres estructuras consideradas en este trabajo, calculamos DOS total y DOS parcial. Tal y como se muestra en las figuras 4.8 y 4.9 y 4.10. Las DOS confirman el carácter semiconductor del TiO₂ tanto en la estructura hexagonal y como en estructura trigonal en los grupos espaciales R-3m (#166) y P-3m1 (#164).

La DOS del TiO₂ en la estructura hexagonal H-TiO₂ figura 7.7 muestra que en la banda de valencia en el rango de energía de ~ -5 eV hasta ~ 2 eV está determinado por los estados O-2p principalmente y los estados Ti-4d en menor contribución y una pequeña contribución de los estados O-1s y Ti-2s. en el intervalo de energía comprendido entre ~ 2 eV y en nivel de Fermi la DOS está determinada por los estados O-2p en mayor contribución y los estados Ti-4d y Ti-2s en mínima contribución. Para TiO₂ en la estructura trigonal T-TiO₂ en los grupos espaciales R-3m (#166) y P-3m1 (#164), figuras 7.8 y 7.9 respectivamente. Muestran que en la banda de valencia los estados que más contribuyen al comportamiento electrónico del TiO₂ proviene de los estados O-2p principalmente y los estados Ti-4d en menos proporción. Finalmente, la DOS demuestra que el TiO₂ no presenta magnetismo, ya que los estados con espín arriba se compensan con los estados de espín abajo, lo cual es una consecuencia directa de la ausencia de magnetismo en el compuesto.

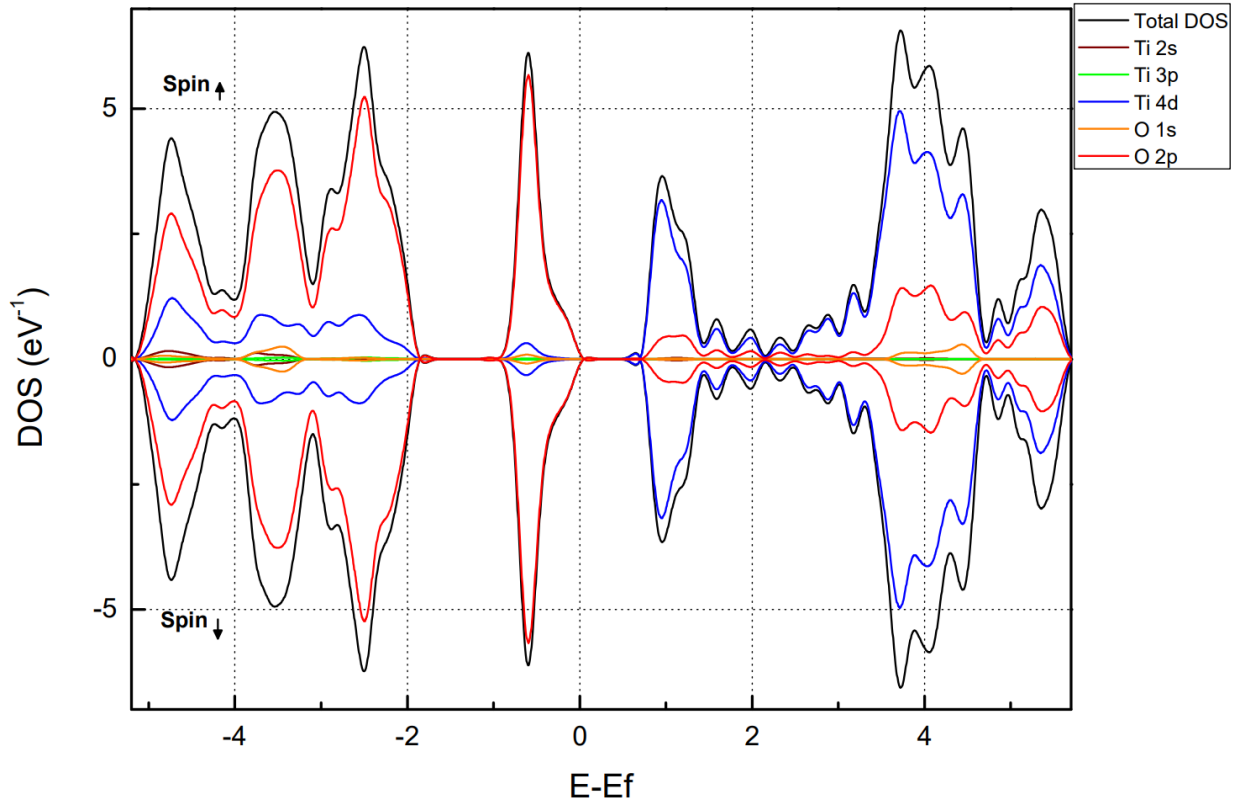


Figura 4.8: Densidad de estados para el sistema H-TiO₂ en volumen

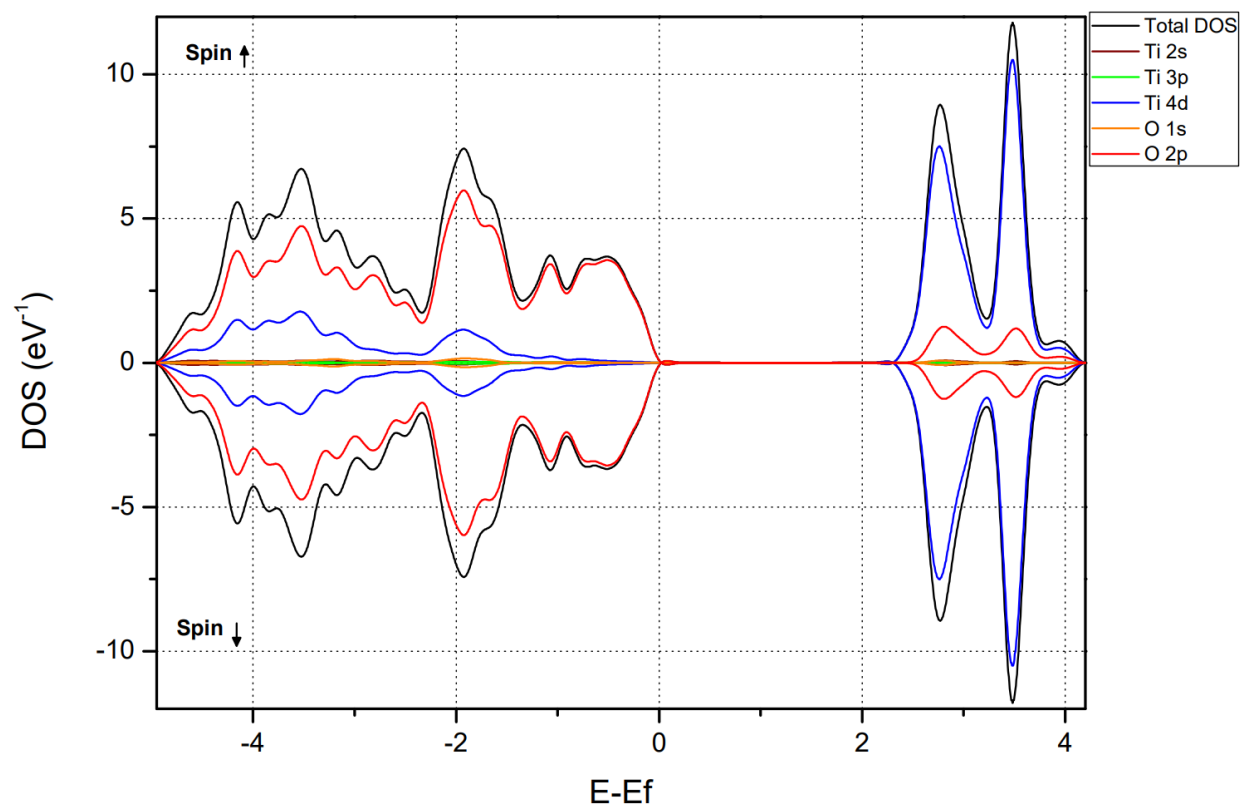


Figura 4.9: Densidad de estados para el sistema T-TiO₂ en volumen, grupo espacial P-3m1

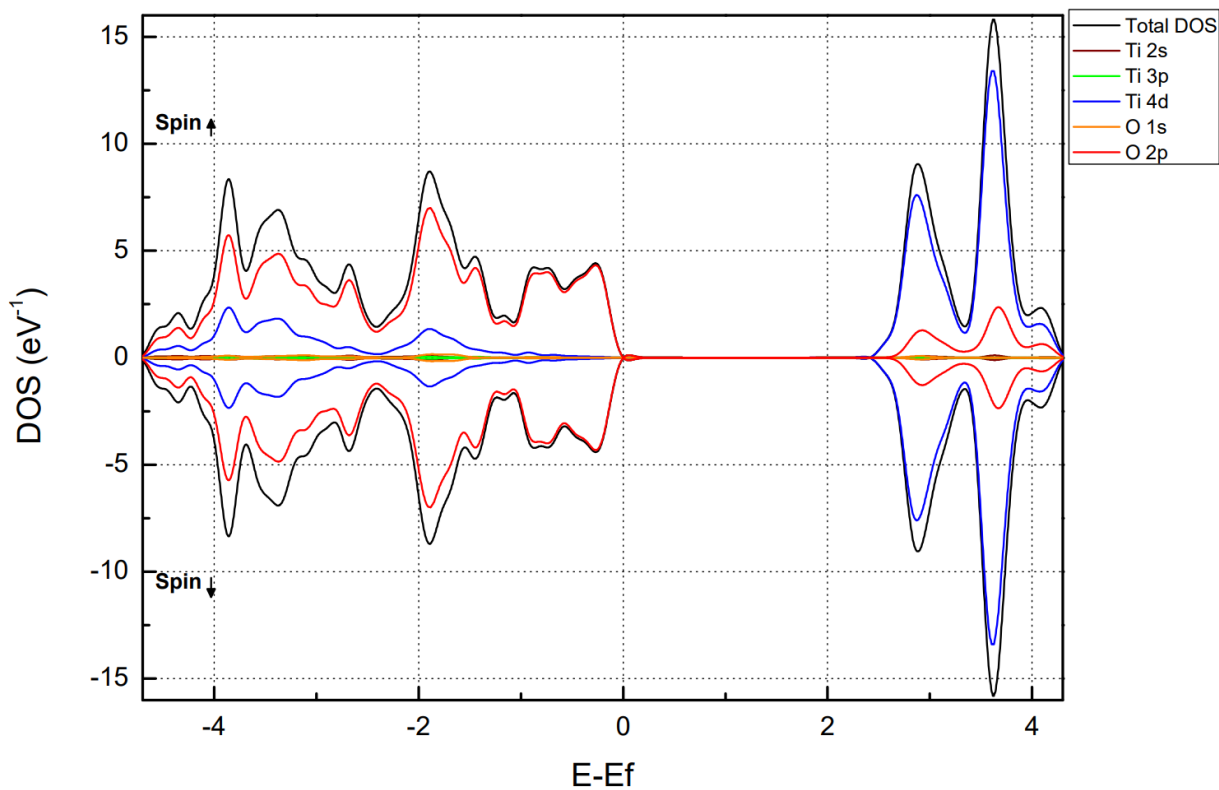


Figura 4.10: Densidad de estados para el sistema T-TiO₂ en volumen, grupo espacial R-3m

4.1.3 Distribución de carga

En esta sección se realiza el análisis de distribución de carga mediante carga Bader [22], para determinar la naturaleza de los enlaces, como se transfiere la carga por átomo y las implicaciones de acuerdo a las características de cada volumen.

Átomo	Valencia (e)	Carga (e)	Carga transferida ΔQ_b (e)	Densidad de carga ρ (e/ $\text{\AA}^3$)
1-Ti	12	9.938	-2.061	0.188
2-Ti	12	9.938	-2.061	0.188
3-O	6	7.043	1.043	0.078
4-O	6	7.043	1.043	0.078
5-O	6	7.018	1.018	0.079
6-O	6	7.018	1.018	0.078

Tabla 4.4: Distribución de carga del H-TiO₂ en volumen

Átomo	Valencia (e)	Carga (e)	Carga transferida ΔQ_b (e)	Densidad de carga ρ (e/ $\text{\AA}^3$)
1-Ti	12	9.784	-2.215	0.195
2-Ti	12	9.784	-2.215	0.195
3-Ti	12	9.784	-2.215	0.195
4-O	6	7.107	1.107	0.075
5-O	6	7.108	1.109	0.075
6-O	6	7.108	1.109	0.075
7-O	6	7.107	1.107	0.075
8-O	6	7.108	1.108	0.075
9-O	6	7.108	1.108	0.075

Tabla 4.5: Distribución de carga del T-TiO₂ en volumen grupo espacial P-3m1

La tabla 4.4 y 4.5 muestran la distribución de carga electrónica por átomo en las fase hexagonal y trigonal, respectivamente. En ambas fases el dióxido de titanio tiene inicialmente doce electrones de valencia, mientras que el oxígeno tiene seis electrones de valencia. En la molécula de TiO₂ cuando ocurre el enlace entre el par de oxígenos y el titanio, de acuerdo a los resultados de carga Bader, el titanio transfiere aproximadamente una carga correspondiente a dos electrones (-2.061) a el par de oxígenos (1 electrón aproximadamente por oxígeno), se puede ver que la carga en el titanio disminuye con respecto a su carga de valencia, mientras que la del oxígeno aumenta. Se ve de las densidades de carga que en los átomos de titanio en la fase trigonal con respecto a la hexagonal existe un aumento del 3.5%, mientras que en los oxígenos el cambio en la densidad de carga es mínimo.

El tipo de enlace que existe en las capas de los volúmenes de la fase hexagonal y trigonal del dióxido de titanio, puede caracterizarse considerando las diferencias de electronegatividades de los constituyentes del sistema, de acuerdo al criterio propuesto por Pauling [33] este sistema posee un enlace de tipo iónico debido a que la diferencia de electronegatividades ($Ti=1.5$ y $O=3.5$) es de 2.

Teniendo en cuenta esto, en el $H-TiO_2$ y $T-TiO_2$ se evidencian dos tipos de enlace: un enlace de tipo Van der Waals intercapas y un enlace de tipo iónico intracapas.

4.2 Monocapas de $H-TiO_2$ y $T-TiO_2$

Las monocapas prístinas $H-TiO_2$ y $T-TiO_2$, tienen grupos espaciales $P-6m2$ (#187) y $P-3m1$ (#164) respectivamente. En la figura 4.11 se representan los esquemas de slab periódico para cada monocapa. La celda unitaria en la fase hexagonal y trigonal cuenta con cuatro moléculas de dióxido de titanio para un total de doce átomos (cuatro átomos de Ti y ocho átomos de O).

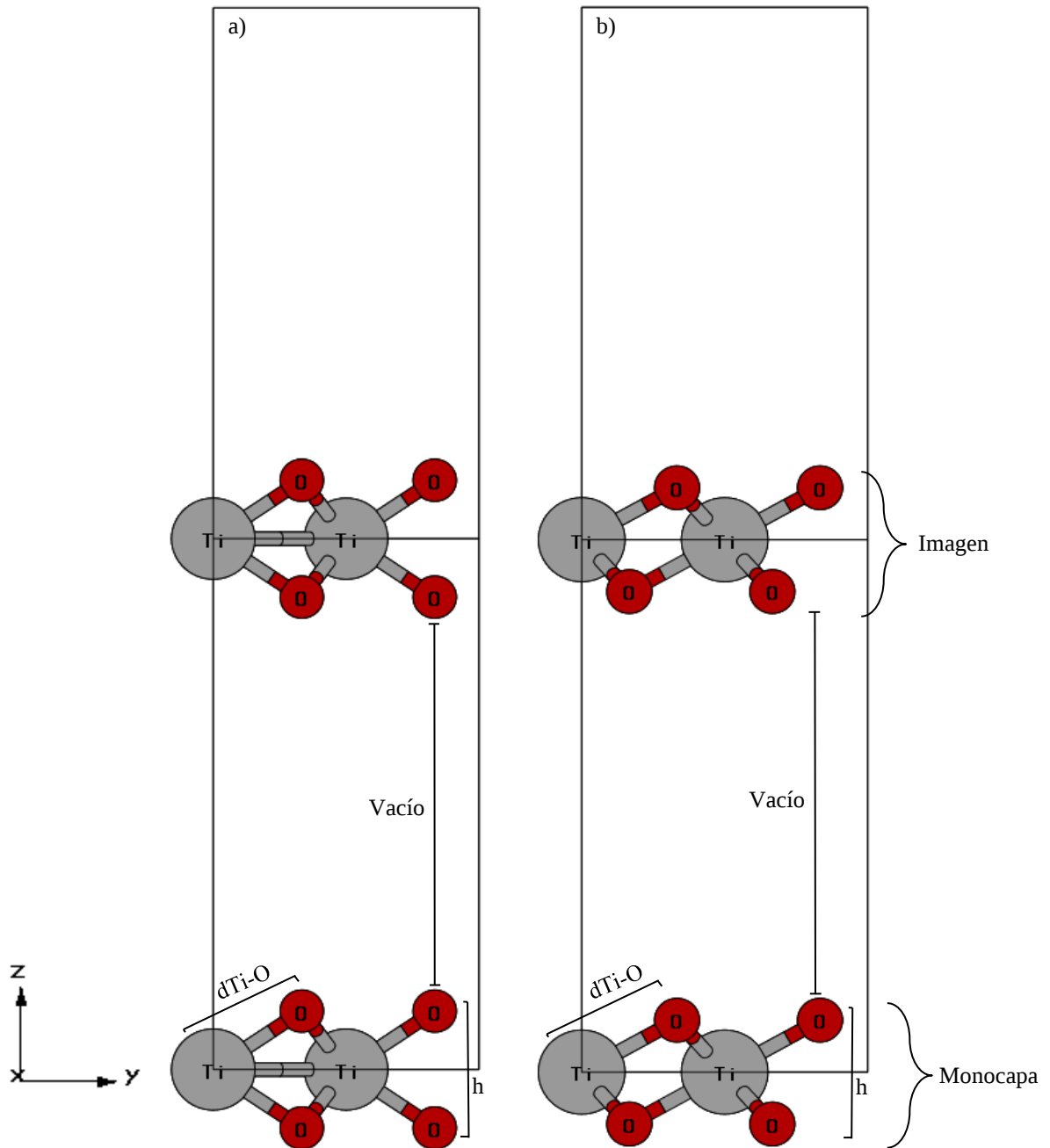


Figura 4.11: Esquema de slab periódico para a) monocapa 2x2x1 de H-TiO₂ y b) monocapa 2x2x1 de T-TiO₂

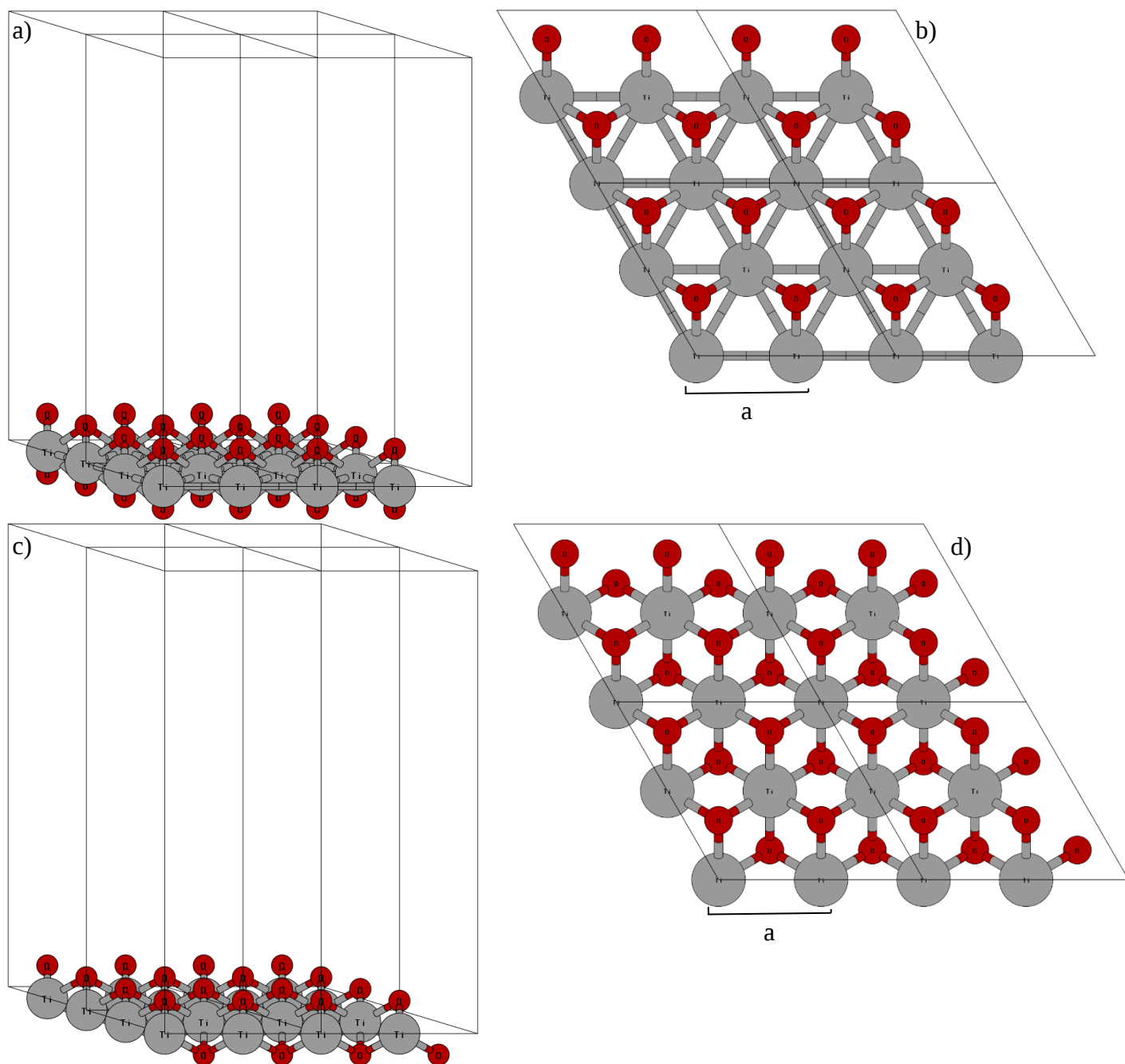


Figura 4.12: Vista lateral y superior de las monocapas H-TiO₂ (a y b) y T-TiO₂ (c y d)

Adicionalmente, la figura 4.12a-b muestra la vista superior y lateral de la supercelda 3x3x1 del H-TiO₂ y la figura 4.12c-d muestra la vista superior y lateral de la supercelda 3x3x1 del T-TiO₂.

4.2.1 Parámetros estructurales y estabilidad de las monocapas H-TiO₂ y T-TiO₂

En la figura 4.11(a) y 4.11(b) se muestran los principales parámetros que caracterizan la relajación estructural, como son la constante de red, las distancias titanio-oxígeno Ti-O (d_{Ti-O}), el grosor de la monocapa (h), el ángulo entre los átomos oxígeno-titanio-oxígeno (θ) y el vacío utilizado para evitar las interacciones entre la monocapa y la imagen.

Con el fin de determinar la estabilidad energética de las monocapas H-TiO₂ y T-TiO₂, se calcularon las energías de cohesión y formación. Aplicando la ecuación 4.1 a las monocapas se tiene que la energía de cohesión es:

$$E_{Coh} = E_{T-2D}^{TiO_2} - \sum_i n_i E_i \quad (4.3)$$

Donde $E_{T-2D}^{TiO_2}$ es la energía total del TiO₂ en monocapa en la fase estructural considerada y n_i representa el número de átomos de la especie i y E_i es la energía total de los átomos i individuales aislados.

La energía de formación queda descrita matemáticamente como:

$$E_{Form} = E_{T-2D}^{TiO_2} - \sum_i n_i \mu_i \quad (4.4)$$

Donde $E_{T-2D}^{TiO_2}$ es la energía total del TiO₂ en monocapa en la fase estructural considerada, n_i representa el número de átomos de la especie i y μ_i es potencial químico de cada átomo i individual en su estado base.

En la tabla 4.6 y 4.7 se muestran los resultados estructurales de las monocapas de H-TiO₂ y T-TiO₂, respectivamente, a es la constante de la red, h es el grosor de la monocapa, d_{Ti-O} es la distancia de enlace entre el titanio y el oxígeno, θ es el ángulo entre O – Ti – O, E_{coh} es la energía de cohesión, E_{form} es la energía de formación y E_{gap} es el bandgap energético.

Fuentes	Método	a (Å)	h (Å)	dTi-O (Å)	θ (°)	E _{coh} (eV/átomo)	E _{form} (eV/átomo)	E _{gap} (eV)
Este trabajo	GGA-PBE	2.885	2.255	2.011	68.208	-5.001	-1.950	1.198
“	GGA-PBE D2Grimme	2.880	2.255	2.010	68.254	-5.082	-2.040	1.220
“	GGA-PBE D3Grimme	2.876	2.259	2.008	68.439	-5.067	-2.025	1.222
Inseo Kim, et al. [7]	GGA+U	2.950	-	-	-	-	-	1.570
F. A. Rasmussen, et al. 2015 [10]	LDA-PBE	2.880	2.260	-	-	-	-1.830	1.100

Tabla 4.6: Resultados estructurales del sistema H-TiO₂ en monocapa

Fuentes	Método	a (Å)	h (Å)	dTi-O (Å)	θ (°)	E _{coh} (eV/átomo)	E _{form} (eV/átomo)	E _{gap} (eV)
Este trabajo	GGA-PBE	2.995	1.924	1.979	81.660	-5.457	-2.415	2.660
“	GGA-PBE D2Grimme	2.991	1.936	1.980	81.883	-5.551	-2.509	2.660
“	GGA-PBE D3Grimme	2.985	1.938	1.977	81.960	-5.527	-2.486	2.704
V. R. Patel, et al. [8]	GGA-PBE	3.078	-	2.036	81.809	-	.	3.480
Inseo Kim, et al. [7]	GGA+U	3.057	-	-	-	-	-	3.29
F. A. Rasmussen, et al. [10]	LDA-PBE	2.990	1.940	-	-	-	2.910	2.650

Tabla 4.7: Resultados estructurales del sistema T-TiO₂ en monocapa

Los cálculos de optimización fueron ejecutados en el modo vc-relax y condicionando que los átomos de la celda unitaria se movieran únicamente en el plano, evitando la deformación del vacío inducido al sistema. A pesar de que estos sistemas poseen únicamente una monocapa aislada, se considera importante realizar los cálculos sin y con las correcciones de dispersión D2 y D3 de Grimme.

En la tabla 4.6 y 4.7 se observa que la constante de red obtenida para H-TiO₂ y T-TiO₂ fue de 2.880 Å y 2.991 Å, respectivamente, comparados a los valores reportados por Rasmussen et al. [10] difieren en menos del 1%, con respecto a las referencias Kim et al. [7] y V. R. Patel et al. [8]

la diferencia para la constante de red en ambas fases no supera los 0.1 Å, debido a esto los sistemas muestran un buen acuerdo entre los resultados y los valores reportados teóricamente. Vemos que los valores de estos parámetros y de la constante de red en la monocapa cambian muy poco comparados con los valores de los respectivos parámetros en volumen y similar a estos, la inclusión de las correcciones de dispersión D2 y D3 de Grimme, no presentan gran efecto sobre las propiedades estructurales de las monocapas debido a que en promedio las diferencias con respecto a la aproximación GGA-PBE son del orden de 0.01 Å.

Los valores del grosor de la monocapa hexagonal y trigonal son de 2.255 y 1.936 Å, respectivamente, valores que son aproximadamente iguales a los reportados en la referencia [10], para los parámetros estructurales como el ángulo entre O-Ti-O y la distancia dTi-O no hay valores reportados teóricamente, pero si se compara con los resultados del volumen se observa que la monocapa conserva las distancias presentadas en el volumen, obteniéndose únicamente una variación importante en el ángulo O-Ti-O en la fase hexagonal de 0.247 °.

En cuanto a la monocapa H-TiO₂ (Tabla 4.6) en los cálculos de la estabilidad energética encontramos que la energía de cohesión fue de -5.001 eV y la energía de formación de -1.950 eV. Vemos que ambos valores son negativos, por lo tanto, las monocapas son energéticamente estables. Adicionalmente, vemos que el valor de la energía de formación calculado en este trabajo (-1.950 eV) está en buen acuerdo con el valor de -1.830 eV reportado por Rasmussen et al [10]. Para la monocapa T-TiO₂ (Tabla 4.7) encontramos que tanto la energía de cohesión (-5.457 eV) y de formación (-2.415 eV) son negativas. Por lo tanto, la monocapa de dióxido de titanio en las dos fases consideradas en este trabajo es energéticamente estable.

Con respecto a los valores obtenidos sin corrección, la estabilidad aumenta cuando se aplica corrección D2-Grimme y vuelve a disminuir aplicando corrección D3-Grimme, esto puede tener relación con lo consignado en la teoría de dispersión (revisar cap. 2). Sin embargo, se observa que la inclusión de estas aproximaciones (D2 y D3 Grimme) no produce mejoras significativas en las energías de cohesión y formación, debido a la no existencia de interacciones de Van der Waals al ser monocapas aisladas. Se puede decir que las correcciones de dispersión no contribuyen en gran medida a variaciones estructurales o energéticas para los sistemas bidimensionales de dióxido de titanio en fase hexagonal y trigonal.

4.2.2 Energía de enlace intercapas y exfoliación de H-TiO₂ y T-TiO₂

La descripción estructural y de estabilidad del dióxido de titanio en fase hexagonal y trigonal, requieren en adición conocer las energías de enlace intercapas del volumen de los sistemas y la energía requerida para obtener una monocapa aislada a partir de la superficie en volumen.

La energía de exfoliación es la energía requerida para sustraer, arrancar o quitar una capa bidimensional a partir de la superficie de un material en volumen, y teóricamente está propuesta igual en valor absoluto a la energía de enlace entre las capas que constituyen el volumen de un sólido. [28].

La energía de enlace intercapas está descrita matemáticamente en la referencia [29] como:

$$E_b(N) = - \frac{(E_N/N - E_{Layer})}{A} \quad (4.5)$$

Donde E_N es la energía total del sistema en volumen, E_{Layer} es la energía total de una capa aislada, N es el número de capas que conforman el sistema en volumen y A es el área de la superficie del sistema.

En el marco teórico de los energéticos existen distintas formas de calcular la energía de exfoliación de monocapas, por esta razón, en la tabla 4.8 y 4.9 se presenta la comparación de la energía de exfoliación calculada con ecuaciones de distintas referencias [29,31,32] (Ver anexos) y comparadas respecto a la energía de enlace intercapas para las monocapas en fase hexagonal y trigonal del dióxido de titanio.

Referencia	E_{exf}	$E_b = 18.384 \text{ meV}/\text{\AA}^2$
		$\Delta E = E_b - E_{exf} \text{ (meV}/\text{\AA}^2)$
Grande, et al. [29]	$18.500 \text{ meV}/\text{\AA}^2$	0.116
Jung, et al. [31]	$12.797 \text{ meV}/\text{\AA}^2$	5.587
Zhuang, et al. [32]	$27.111 \text{ meV}/\text{\AA}^2$	--

Tabla 4.8: Resultados de energía de exfoliación para el H-TiO₂ bidimensional

Referencia	E_{exf}	$E_b = 12.519 \text{ meV/\AA}^2$
		$\Delta E = E_b - E_{exf} \text{ (meV/\AA}^2\text{)}$
Grande, et al. [29]	$12.517 \text{ meV/\AA}^2$	0.002
Jung, et al. [31]	$13.550 \text{ meV/\AA}^2$	1.031
Zhuang, et al. [32]	$26.500 \text{ meV/\AA}^2$	--

Tabla 4.9: Resultados de energía de exfoliación para el T-TiO2 bidimensional

Los cálculos de modelamiento y optimización de la superficie se llevaron a cabo en el modo vc-relax siguiendo el método de An, et al. [30]. Se simuló la superficie de los sistemas en volumen de H-TiO2 y T-TiO2 a partir del apilamiento de 6 capas (supercelda 1x1x3 para H-TiO2 y 1x1x2 para T-TiO2 (Ver Figura A.1 Anexos)) y un vacío que simule el corte del material en volumen para formar la superficie y recuperar la periodicidad del sistema. Se calcularon las energías de la superficie con seis capas y cuando se le exfolió la capa superior (cinco capas).

Para el H-TiO2 la energía de enlace intercapas tiene un valor de $18.384 \text{ meV/\AA}^2$ el cual, de acuerdo a la referencia [28] se encuentra entre el rango de los resultados mediante métodos como RPA y VV10 ($15\text{--}30 \text{ meV/\AA}^2$). Este valor de energía comparado a los calculados para TiS, TiSe y TiTe ($15\text{--}20 \text{ meV/\AA}^2$) presenta valores cercanos a los reportados por Bjorkman, et al. [28] y Mounet, et al. [34], evidenciando un buen acuerdo con los valores reportados en la teoría.

En la misma línea de comportamiento, el T-TiO2 presenta una energía de enlace intercapas de $12.519 \text{ meV/\AA}^2$, valor que se encuentra en el mismo orden de magnitud al presentado en la referencia [28], con una desviación de aproximadamente $2.5 \text{ meV/\AA}^2$ con respecto al rango de valores calculados para el TiS, TiSe y TiTe, sin embargo, en buen acuerdo con lo reportado en la teoría.

Con respecto al valor de energía de exfoliación para el H-TiO2 ($18.500 \text{ meV/\AA}^2$) y T-TiO2 ($12.517 \text{ meV/\AA}^2$) calculados utilizando el metodo propuesto en [30] y [29] se observa de las Tablas 4.8 y 4.9, que son los que cumplen con el criterio de Bjorkman, et al. [28] ($E_{exf} \approx E_b$), y de acuerdo al modelamiento es el método de calculo que mejor representa lo que se hace de forma experimental. Estas energías de exfoliación, están en buen acuerdo con el orden de magnitud de aquellas calculadas para el Grafeno ($35.000 \text{ meV/\AA}^2$, $21.000 \text{ meV/\AA}^2$), MoS2 ($30.000 \text{ meV/\AA}^2$, $18.000 \text{ meV/\AA}^2$) y hBN ($37.500 \text{ meV/\AA}^2$, $28.000 \text{ meV/\AA}^2$), en las referencias [30] y [31]

4.2.3 Propiedades electrónicas de las monocapas H-TiO₂ y T-TiO₂

El carácter electrónico del sistema en monocapa se estudia mediante el diagrama de bandas de energía y la densidad de estados (DOS). Para los diagramas de banda se utilizan los caminos de alta simetría Γ MK Γ en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin. (Ver Fig. 3) En todos los casos, las estructuras de bandas y la DOS se calcularon utilizando los parámetros estructurales de equilibrio listando en las tablas 4.6 y 4.7 y tomando el nivel de Fermi como el cero de la energía.

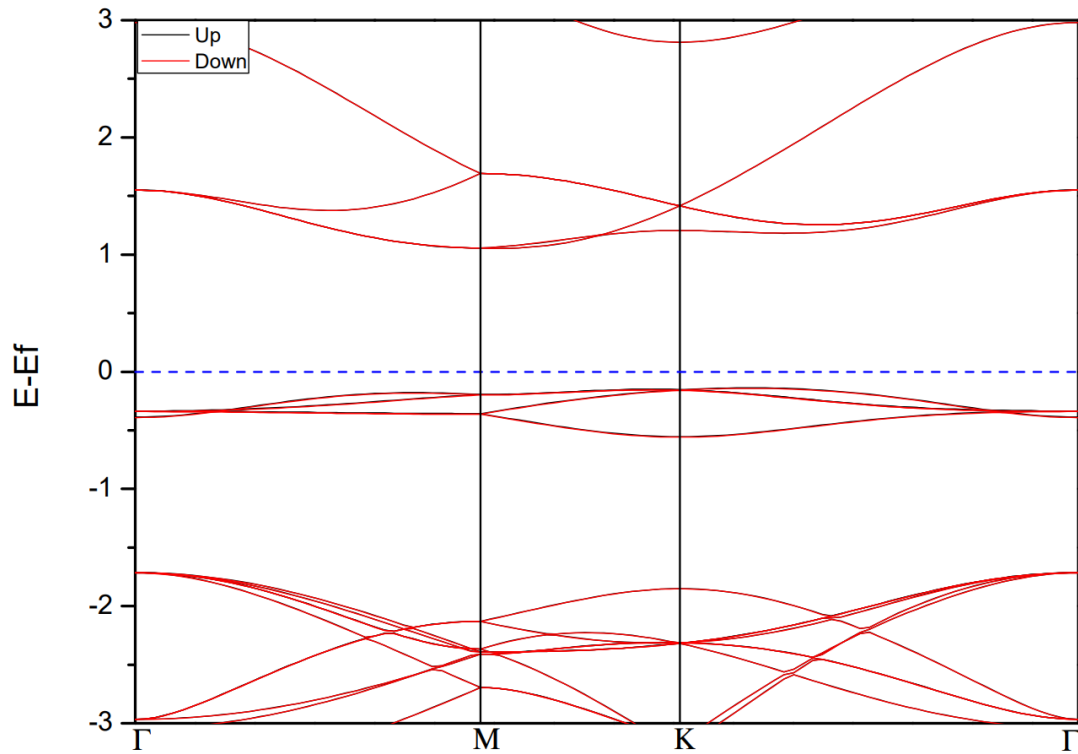


Figura 4.13: Estructura de bandas para el sistema H-TiO₂ bidimensional

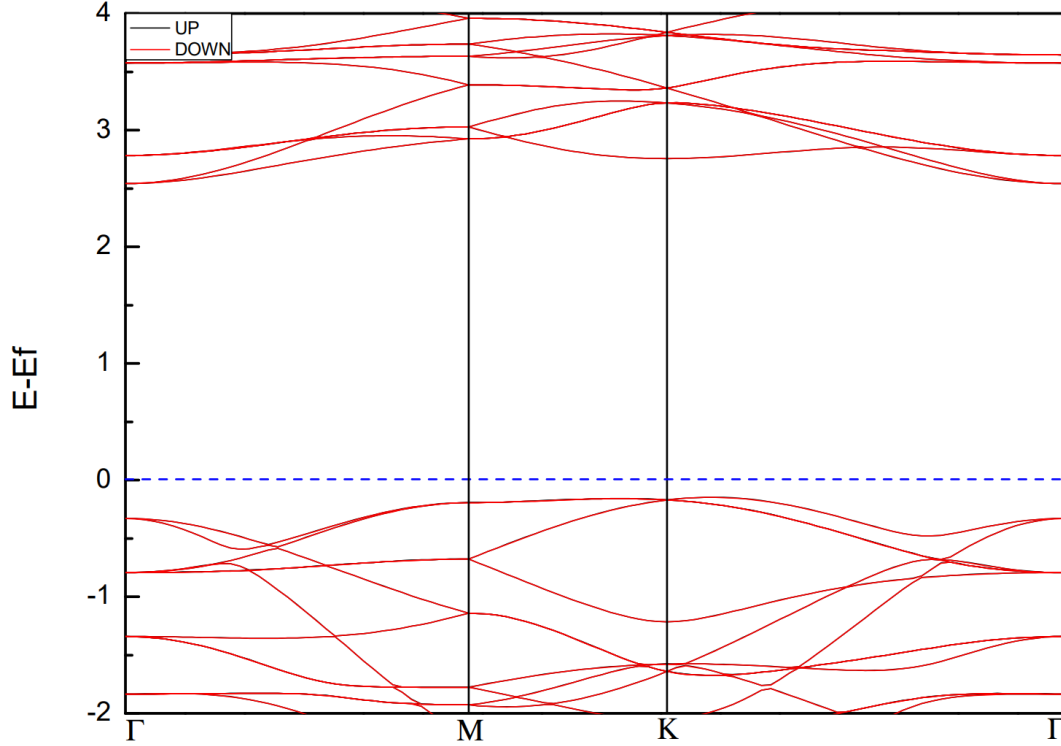


Figura 4.14: Estructura de bandas para el sistema T-TiO2 bidimensional

En las figuras 4.13 y 4.14, se observa la estructura de bandas para los sistemas bidimensionales del dióxido de titanio (H-TiO2 y T-TiO2).

Para la monocapa hexagonal (H-TiO2) se observa una brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, lo cual indica que este material es un semiconductor, con un bandgap indirecto de 1.22 eV el cual está excelente acuerdo con el valor de 1.10 eV reportado por Rasmussen et al [10] y presenta una discrepancia del 23.7% con el respecto al valor reportado por Kim et al [7] calculado con la aproximación GGA+U. Se observa que la inclusión de las aproximaciones D2 y D3 de Grimme mejoran el valor de la brecha de energía, siendo la mejora de ~2% para la aproximación D3. Por otra parte, el monocapa trigonal T-TiO2 posee una brecha de energía indirecta de 2.66 eV, el cual comparado con los obtenidos por [8] (3.48) y [10] (2.65) resulta estar en buen acuerdo a los reportados en la teoría. La inclusión de las aproximaciones de Grime D2 y D3 produce una ligera mejora en el valor de la brecha de energía, siendo de ~ 1.62% para la aproximación D3. Las monocapas H-TiO2 y T-TiO2 no presentan magnetismo de forma prístina debido a que los estados de spin arriba y abajo están compensados.

En las dos fases consideradas en este trabajo vemos que en la banda de valencia cerca del nivel de Fermi, la densidad de estados está determinada principalmente por estados O-2p, con una pequeña contribución de los estados Ti-4d. Adicionalmente, encontramos que la monocapa no posee propiedades magnéticas, lo cual se ve reflejado en la simetría entre los estados con espín arriba y los estados con espín abajo. Finalmente, encontramos que hay un aumento considerable en valor de la brecha de energía en la fase trigonal respecto a la fase hexagonal, siendo el valor de la brecha de energía en la fase trigonal 2.22 veces mayor que la de la fase hexagonal.

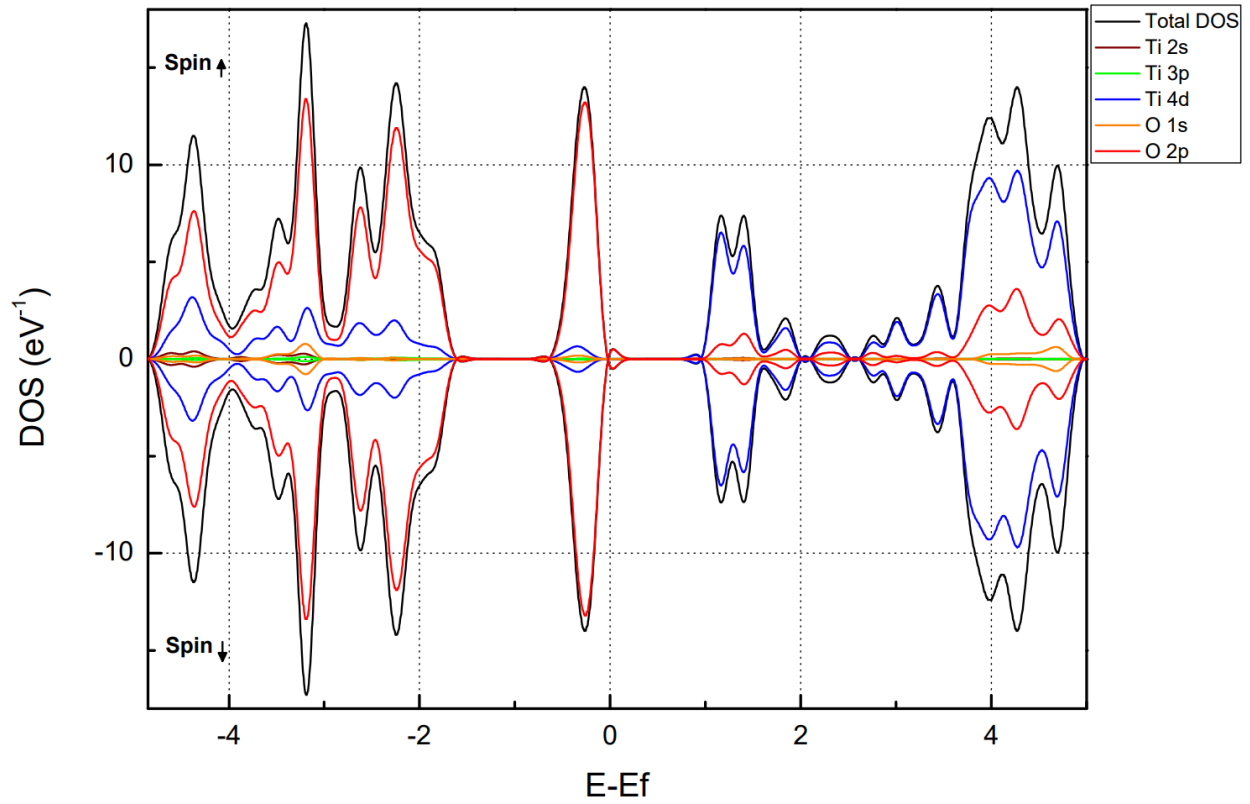


Figura 4.15: Densidad de estados para el sistema H-TiO2 bidimensional

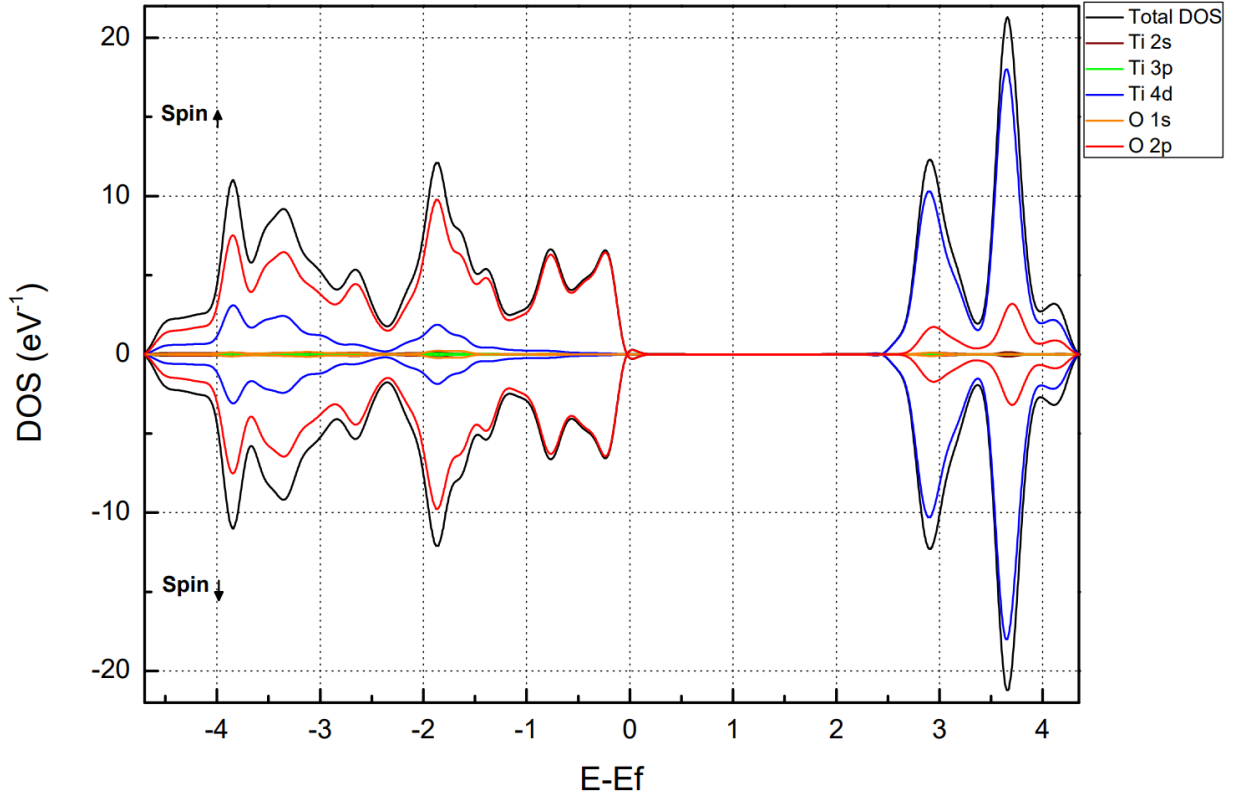


Figura 4.16: Densidad de estados para el sistema T-TiO2 bidimensional

4.2.4 Distribución de carga

En esta sección se realiza el análisis de distribución de carga mediante carga Bader, para determinar la naturaleza de los enlaces en el sistema, y como está distribuida la carga en los sistemas.

Átomo	Valencia (e)	Carga (e)	Carga transferida ΔQ_b (e)	Densidad de carga ρ (e/A^3)
1-Ti	12	9.932	-2.068	0.184
2-Ti	12	9.932	-2.068	0.184
3-Ti	12	9.932	-2.068	0.184
4-Ti	12	9.932	-2.068	0.184
5-O	6	7.021	1.021	0.018
6-O	6	7.021	1.021	0.018
7-O	6	7.021	1.021	0.019
8-O	6	7.021	1.021	0.018
9-O	6	7.046	1.046	0.019
10-O	6	7.046	1.046	0.019
11-O	6	7.046	1.046	0.020
12-O	6	7.046	1.046	0.019

Tabla 4.10: Distribución de carga para la monocapa H-TiO2

Átomo	Valencia (e)	Carga (e)	Carga transferida ΔQ_b (e)	Densidad de carga ρ (e/Å ³)
1-Ti	12	9.775	-2.224	0.189
2-Ti	12	9.775	-2.224	0.189
3-Ti	12	9.775	-2.224	0.189
4-Ti	12	9.775	-2.224	0.189
5-O	6	7.112	1.112	0.016
6-O	6	7.112	1.112	0.016
7-O	6	7.112	1.112	0.016
8-O	6	7.112	1.112	0.015
9-O	6	7.112	1.112	0.015
10-O	6	7.112	1.112	0.016
11-O	6	7.112	1.112	0.016
12-O	6	7.112	1.112	0.016

Tabla 4.11: Distribución de carga para la monocapa T-TiO₂

Las tablas 4.10 y 4.11 muestran la distribución de carga electrónica por átomo en las fase hexagonal y trigonal, respectivamente. Similar a los sistemas en volumen, en la molécula del dióxido de titanio para las monocapas en fase hexagonal y trigonal, el titanio posee inicialmente 12 electrones de valencia y el oxígeno posee 6 electrones de valencia. Cuando ocurre el enlace cada titanio cede aproximadamente 2 electrones a el par de oxígenos a los que está enlazado.

Si se comparan las cargas totales, cargas transferidas y densidades de carga con respecto a las obtenidas en el volumen, se puede observar que existe una menor concentración de carga en el sistema para las monocapas, para los átomos de titanio, la densidad de carga permanece con valores similares a las obtenidas en el volumen, sin embargo, se observa que la densidad de carga en los oxígenos del volumen es aproximadamente 5 veces más alta que en los de la monocapa. Una de las posibles razones de estas diferencias radica en la no existencia de enlaces de Van der Waals en las monocapas

5 Conclusiones

- **H-TiO₂ y T-TiO₂ en volumen:**

Para el compuesto TiO₂ en volumen las correcciones de Grimme D2 y D3, no producen cambios significativos en los parámetros estructurales, sin embargo, introduce una notable mejora en las distancias intercapa y en los valores de la energía de cohesión y de formación.

Los sistemas son energéticamente y termodinámicamente estables, el H-TiO₂ con una energía de cohesión de -15.369 eV/Cell y una energía de formación -6.336 eV/Cell, y el T-TiO₂ con una energía de cohesión de -16.753 eV/Cell y una energía de formación de -7.627 eV/Cell, en su fase de volumen más estable (P-3m1).

Ambos sistemas presentan comportamiento de semiconductor de bandgap indirecto, el H-TiO₂ con un bandgap de 0.523 eV y el T-TiO₂ con un bandgap de 2.454 eV, en buen acuerdo con lo reportado en la teoría.

Se encontró a partir del análisis de carga Bader que en el volumen H-TiO₂ y T-TiO₂ existe una transferencia de carga entre el titanio y el par de oxígenos de 2.061 y 2.215, respectivamente. De acuerdo al criterio de Pauling, se infiere que el enlace entre los constituyentes es de tipo iónico.

- **H-TiO₂ y T-TiO₂ en monocapa:**

Se encontró que los sistemas bidimensionales no presentan cambios estructurales frente a las correcciones de Grimme de tipo D2 y D3, tampoco se presentan cambios significativos en las energías de cohesión y formación.

Energética y termodinámicamente los sistemas H-TiO₂ y T-TiO₂ en monocapas son estables, la fase hexagonal presenta una energía de cohesión y formación de -5.082 eV/Átomo y -2.040 eV/Átomo, respectivamente. En el caso de la fase trigonal, esta presenta una energía de cohesión y formación de -5.551 eV/Átomo y -2.509 eV/Átomo, respectivamente.

Las fases hexagonal y trigonal del dióxido de titanio en 2D presentan un comportamiento de semiconductor de bandgap indirecto, con un bandgap de 1.220 eV para la fase hexagonal y un bandgap de 2.660 eV para la fase trigonal.

6 Bibliografías

1. Sang, L., Zhao, Y., & Burda, C. (2014). TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks. *Chemical Reviews*, 114(19), 9283–9318. <https://doi.org/10.1021/cr400629p>
2. O'Regan, B. C., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
3. Allen, M. J., Tung, V., & Kaner, R. B. (2009). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
4. Gan, X., Gao, X., Qiu, J., He, P., Li, X., & Xiao, X. (2011). TiO₂ Nanorod-Derived Synthesis of Upstanding Hexagonal Kassite Nanosheet Arrays: An Intermediate Route to Novel Nanoporous TiO₂ Nanosheet Arrays. *Crystal Growth & Design*, 12(1), 289–296. <https://doi.org/10.1021/cg2010612>
5. Zheng, Y., Hu, X., & Yang, P. (2018). Phase and morphology transformation from assembled hexagonal HTiOF₃ prisms to {001} faceted TiO₂ nanosheets. *CrystEngComm*, 20(31), 4485–4491. <https://doi.org/10.1039/c8ce00870a>
6. Zhang, B., Xu, K., Yao, Q., Jannat, A., Ren, G., Field, M. R., Wen, X., Zhou, C., Zavabeti, A., & Ou, J. Z. (2021). Hexagonal metal oxide monolayers derived from the metal–gas interface. *Nature Materials*, 20(8), 1073–1078. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00899-9>
7. Kim, I., Lee, G., & Choi, M. (2020). First-principles investigation of two-dimensional 1T–TiO₂. *Physical Review Materials*, 4(9). <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.4.094001>
8. Patel, V., Sonvane, Y., & Thakor, P. B. (2021). Structural and electrical properties of TiO₂ monolayers using first-principle calculations. *Materials Today: Proceedings*, 47, 563–566. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.645>
9. Lu, Y., Xu, B., Zhang, A. H., Yang, M., & Feng, Y. P. (2011). Hexagonal TiO₂ for photoelectrochemical applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(36), 18042–18045. <https://doi.org/10.1021/jp205439x>
10. Rasmussen, F., & Thygesen, K. S. (2015). Computational 2D Materials Database: Electronic structure of Transition-Metal dichalcogenides and Oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 13169–13183. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02950>
11. mp-1426806: TiO₂ (Trigonal, R-3m, 166). (n.d.). Materials Project. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1426806>
12. Hohenberg, P. C., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>
13. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>

14. Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review*, 23(10), 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>
15. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
16. Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. Y. (1979). Norm-Conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.43.1494>
17. Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review*, 26(8), 4199–4228. <https://doi.org/10.1103/physrevb.26.4199>
18. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review*, 41(11), 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.7892>
19. Shimizu, K. D. (2013). A solution to dispersion interactions. *Nature Chemistry*, 5(12), 989–990. <https://doi.org/10.1038/nchem.1808>
20. Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
21. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132(15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
22. Bader, R. F. W. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, 18(1), 9–15. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
23. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunău, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Corso, A. D., De Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G., . . . Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>
24. Giannozzi, P., Baseggio, O., Bonfà, P., Brunato, D., Car, R., Carnimeo, I., Cavazzoni, C., De Gironcoli, S., Delugas, P., Ruffino, F. F., Ferretti, A., Marzari, N., Timrov, I., Urru, A., & Baroni, S. (2020). Quantum ESPRESSO toward the exascale. *Journal of Chemical Physics*, 152(15). <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
25. Methfessel, M., & Paxton, A. (1989). High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review*, 40(6), 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/physrevb.40.3616>
26. Ribeiro-Soares, J., Almeida, R., Barros, E. B., Araújo, P. T., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., & Jório, A. (2014). Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition

- metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 90(11).
<https://doi.org/10.1103/physrevb.90.115438>
- 27.** Häglund, J., Guillermet, F. F., Grimvall, G., & Körling, M. (1993). Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Physical Review*, 48(16), 11685–11691.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.48.11685>
- 28.** Björkman, T., Gulāns, A., Krasheninnikov, A. V., & Nieminen, R. M. (2012). van der Waals Bonding in Layered Compounds from Advanced Density-Functional First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, 108(23).
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.235502>
- 29.** Grande, R., Menezes, M. G., & Capaz, R. B. (2019). Layer breathing and shear modes in multilayer graphene: a DFT-vdW study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(29), 295301. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab1995>
- 30.** An, Y., Hou, Y., Gong, S., Wu, R., Zhao, C., Wang, T., Jiao, Z., Wang, H., & Liu, W. (2020). Evaluating the exfoliation of two-dimensional materials with a Green's function surface model. *Physical Review*, 101(7). <https://doi.org/10.1103/physrevb.101.075416>
- 31.** Jung, J. H., Park, C., & Ihm, J. (2018). A Rigorous Method of Calculating Exfoliation Energies from First Principles. *Nano Letters*, 18(5), 2759–2765.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04201>
- 32.** Zhuang, H., & Hennig, R. G. (2013). Computational search for Single-Layer Transition-Metal dichalcogenide photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(40), 20440–20445. <https://doi.org/10.1021/jp405808a>
- 33.** Pauling, L. (1932). THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS. *Journal of the American Chemical Society*, 54(9), 3570–3582.
<https://doi.org/10.1021/ja01348a011>

7 Anexos

7.1 Optimización de parámetros de control y estructurales en volumen

Antes de iniciar cualquier optimización particular, se realiza un vc-relax al sistema con las posiciones atómicas que se seleccionaron a priori, luego de este cálculo, se toman las posiciones atómicas relajadas y constantes de red de la salida.

Energía de corte: Se realiza un cálculo de tipo iterativo, en el que se varían los valores de la energía de corte de las funciones de onda desde los 20 Ry hasta 100 Ry, con una energía de corte para la densidad de 800 Ry en cada iteración y una malla de puntos inicial de $8 \times 8 \times 8$. Se realiza el grafico de energía total del sistema en función de la energía de corte y se asume como criterio de convergencia y estabilidad diferencias de energía de 0.001 Ry.

Malla de puntos k: Teniendo el valor de energía de corte optimo, se procede a realizar la optimización de la malla de puntos k, variando la malla $n \times n \times n$ en un cálculo iterativo, con valores de n de 4 hasta 10. Se grafica la energía total en función de la malla de puntos $n \times n \times n$ y se asume como criterio de convergencias y estabilidad diferencias de energía de 0.001 Ry.

Constante de red: La optimización de la constante de red consiste en un cálculo de relajamiento iterativo, en el que se introducen los valores óptimos de energía de corte de las funciones de onda, malla de puntos k y posiciones atómicas relajadas. Se toman valores de constante de red alrededor del valor arrojado por el vc-relax que se realizó inicialmente, con variaciones de $0.003 \text{ \AA}$. Se realiza el grafico de la energía total del sistema en función de cada constante de red y se selecciona como constante de red aquella para la cual se alcanza el valor mínimo de energía del sistema ajustando el grafico con un polinomio de 4to grado, se debe tener en cuenta también el criterio de presiones mínimas, por tanto, el valor óptimo de la constante de red es aquel en el que la energía total es mínima y la presión es aproximadamente cero.

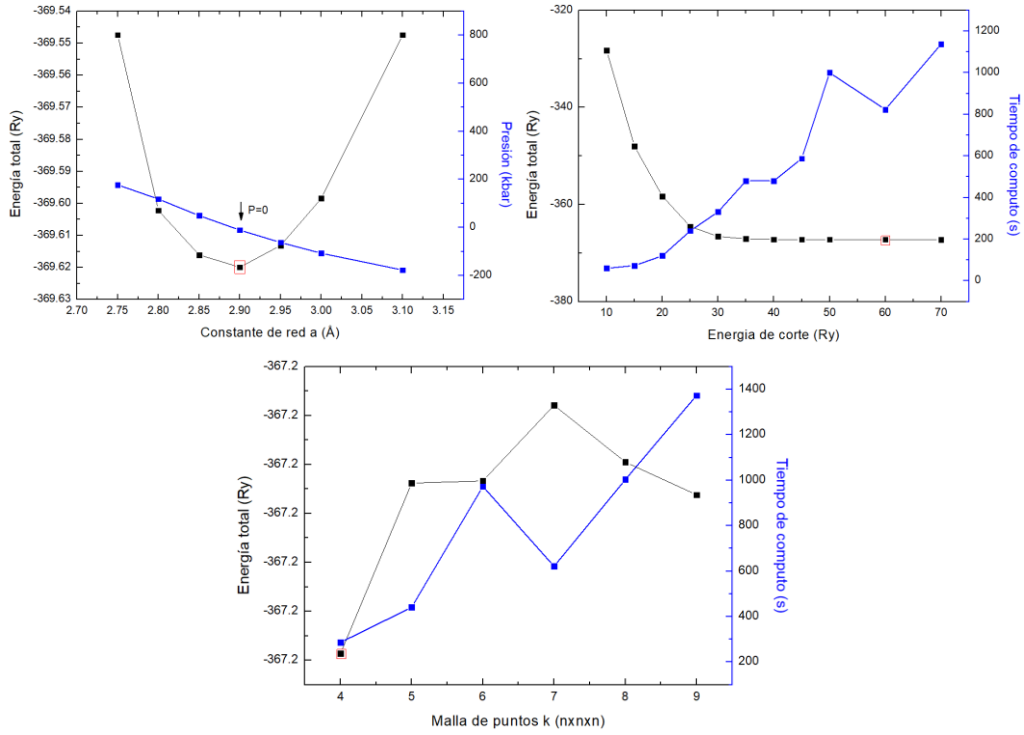


Figura A.1: Parámetros de optimización para el H-TiO₂ en volumen

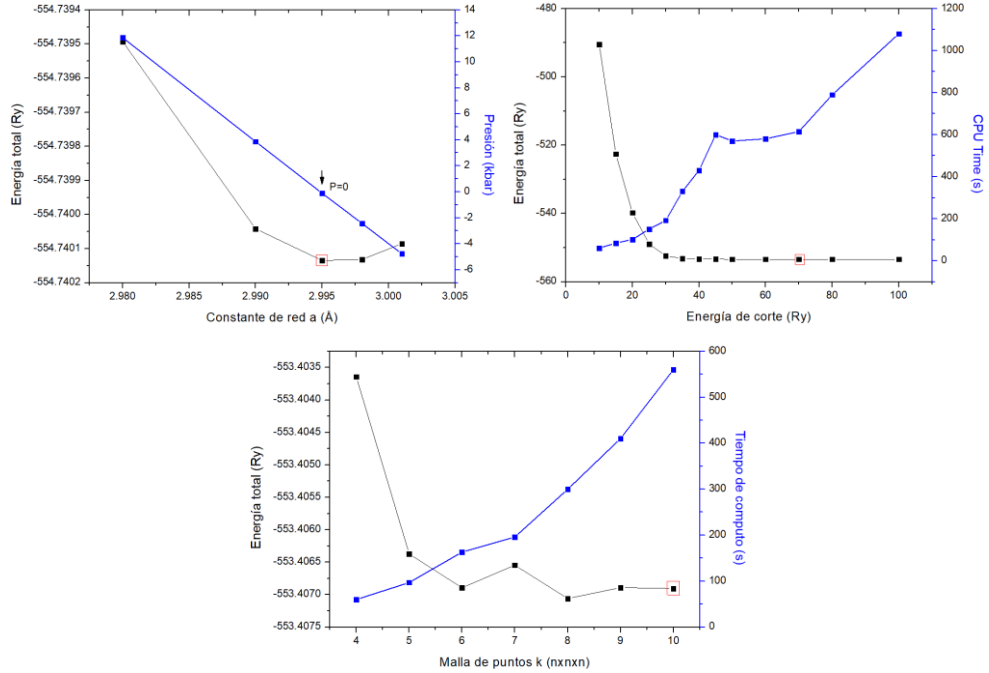


Figura A.2: Parámetros de optimización para el T-TiO₂ en volumen con simetría R-3m

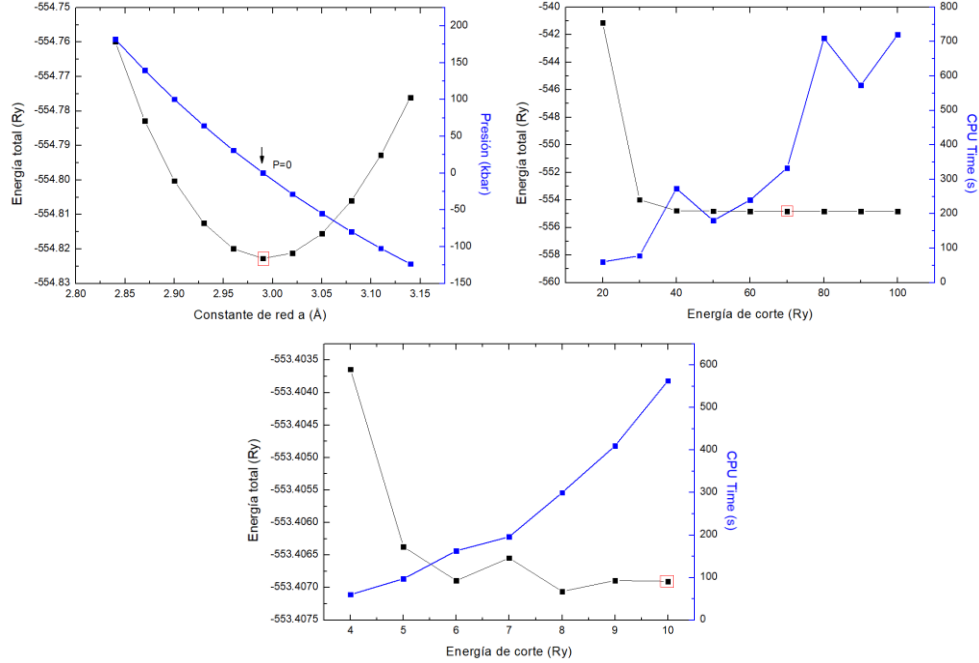


Figura A.3: Parámetros de optimización para el T-TiO₂ en volumen con simetría P-3m1

7.2 Optimización de parámetros estructurales y de control en las monocapas

Para la optimización de las monocapas se toma el volumen y se corta, una vez para crear la superficie y una segunda vez para tomar las posiciones atómicas de las monocapas en cuestión. Para el sistema hexagonal, cuando se corta el volumen con simetría P6₃/mmc (#194) se obtienen monocapas con simetría P-6m2 (#187), y cuando se cortan los volúmenes propuestos para la fase trigonal (R-3m (#166) y P-3m1 (#164)) se obtienen monocapas con simetría P-3m1 (#164).

Se realiza un cálculo de relajamiento para que los constituyentes se ubiquen en las posiciones atómicas de mínima energía.

Vacío: A partir de las posiciones atómicas relajadas del sistema, constante de red a , con una energía de corte y una malla de puntos k fijas, se le induce un vacío a la monocapa en la dirección z , variando los valores de la constante de red c desde 12 Å hasta 20 Å, con el objetivo de evitar la existencia de interacciones entre las capas adyacentes. Se realiza el grafico de energía total en función del vacío inducido. El criterio de convergencia y estabilidad está dado para diferencias de energía de 0.001 Ry y presiones pequeñas.

Energía de corte y malla de puntos k: Parámetros de control como la malla de puntos k y energía de corte, se optimizan igual que en el volumen, sólo que, en este caso, se debe incluir el parámetro estructural del vacío y la malla de puntos k es de la forma $n \times n \times 1$ debido al gran aumento en la dimensión z (cuando $z \rightarrow \infty$ en el espacio directo, $kz = 1$ en el espacio recíproco)

Constante de red a: Teniendo los valores óptimos para el vacío, la energía de corte y la malla de puntos k, se procede a calcular la energía con un cálculo similar al realizado en el volumen, la principal diferencia en este caso, es que, el cálculo de relajamiento no se realiza en los tres ejes coordenados (x,y,z), si no, únicamente en el plano (x,y), para evitar la deformación del vacío inducido al sistema. Los valores de constante de red considerados en el cálculo iterativo están alrededor del valor de constante de red obtenido en el vc-relax que se le aplicó a las monocapas inicialmente, con variaciones de $0.003 \text{ \AA}$ entre cada iteración. Se realiza el gráfico de energía total en cada punto, con respecto a la constante de red. El criterio de selección está dado para el valor de constante de red que minimice el ajuste polinomial de orden cuatro aplicado al gráfico y tenga la presión más cercana al cero.

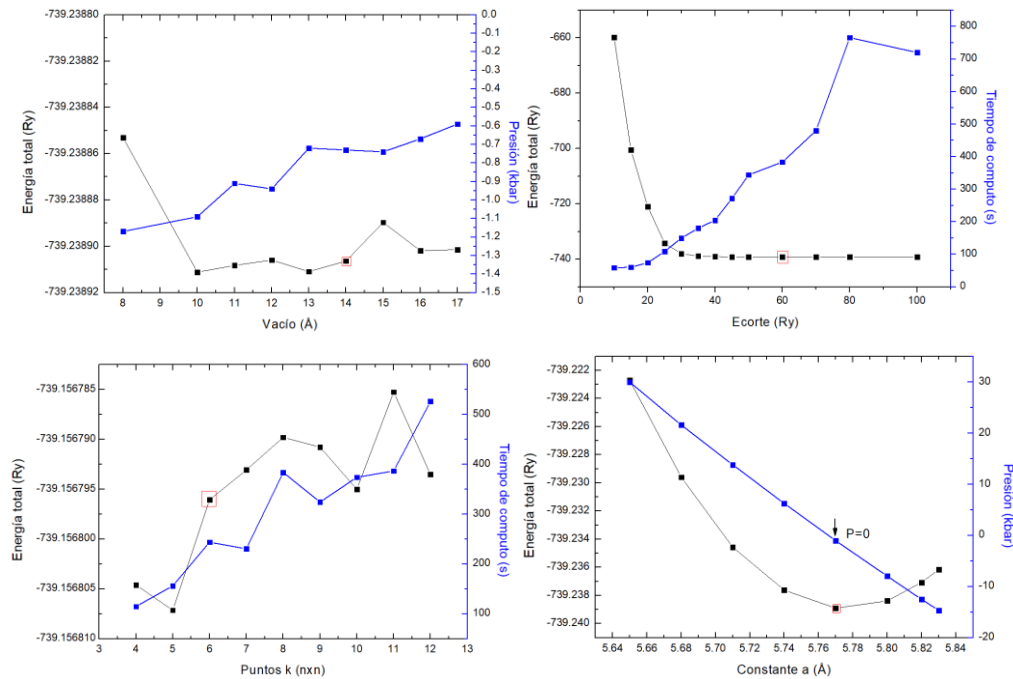


Figura A.4: Parámetros de optimización para la monocapa H-TiO2

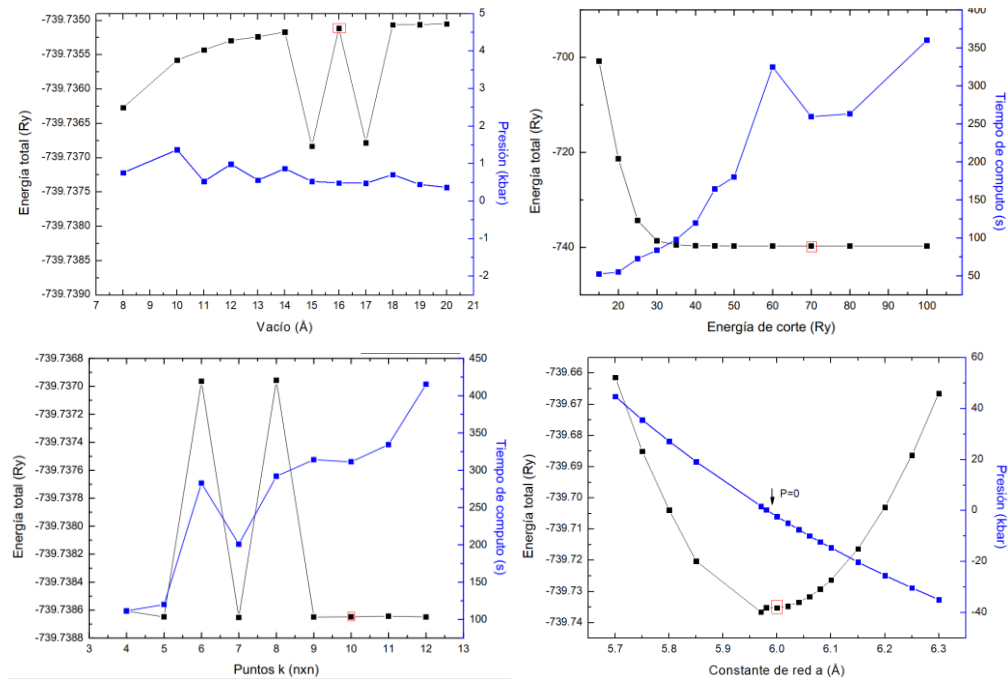


Figura A.5: Parámetros de optimización para la monocapa T-TiO₂

7.3 Esquema de slab de superficie para la exfoliación

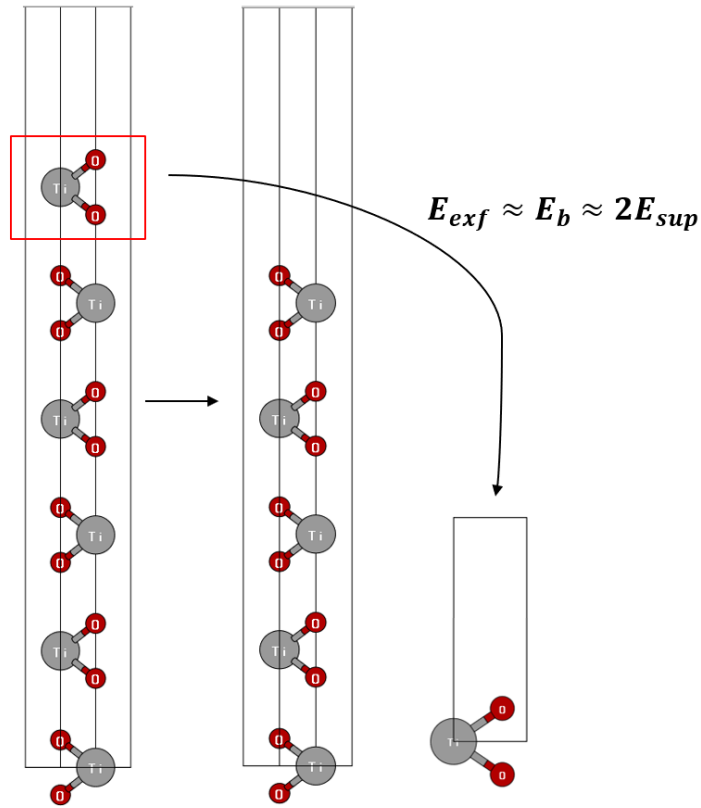


Figura A.6: Modelo de exfoliación para las monocapas de H-TiO₂ y T-TiO₂.

7.4 Ecuaciones para energía de exfoliación

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de energía de exfoliación de las referencias [29,31,32]:

$$E_{exf} = -\frac{(E_N - E_{N-1} - E_{monocapa})}{A} \quad [29]$$

Donde E_N es la energía total de la superficie, E_{N-1} es la energía total de la superficie cuando se le retira una capa y $E_{monocapa}$ es la energía de la monocapa aislada.

$$E_{exf} = -\frac{(E_{iso} - E_{Bulk}n/m)}{A} \quad [31]$$

Donde E_{iso} es la energía total de la superficie con m capas, E_{Bulk} es la energía total del sistema en volumen con n capas (n es 2 para la fase hexagonal y 3 para la fase trigonal) y A es el área superficial.

$$E_f = \frac{E_{2D}}{N_{2D}} - \frac{E_{3D}}{N_{3D}} \quad [32]$$

Donde E_{2D} es la energía total de una monocapa del sistema, E_{3D} es la energía total del volumen y N_{2D} y N_{3D} son el número total de átomos en la monocapa y el volumen, respectivamente. Es importante señalar que inicialmente esta fórmula se propuso para la energía de formación de una monocapa. No obstante, varios autores sostienen que para formar una monocapa es necesario exfoliarla del volumen, por lo que también consideran la fórmula anterior como la energía de exfoliación

7.5 Descripción electrónica en el volumen y monocapas

El carácter electrónico de los sistemas en volumen y monocapa se estudia mediante el diagrama de bandas de energía y la densidad de estados (DOS).

BANDAS:

Para los diagramas de banda se utiliza el camino de alta simetría $\Gamma\text{MK}\Gamma$ en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.

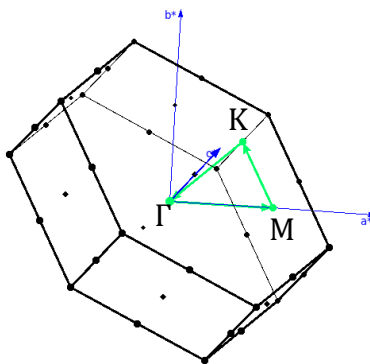


Figura A.7: Trayectoria de alta simetría $\Gamma MK\Gamma$

- Habiendo seleccionado la trayectoria de alta simetría se calculan 100 pasos en la trayectoria.
- Se guarda el archivo de la trayectoria y se reemplazan los valores en un archivo scf.in en la parte de la malla de puntos k y se cambia el tipo de cálculo a uno de bands.
- Se realiza un cálculo de tipo SCF.
- Un cálculo de tipo Bands con la trayectoria de alta simetría
- Finalmente, con el programa bands.x se toma la información de la estructura de bandas y se guardan en un archivo .dat
- Se grafica la estructura de bandas en el programa Origin

DENSIDAD DE ESTADOS:

Las densidades de estados total y parcial se calculan de la siguiente manera:

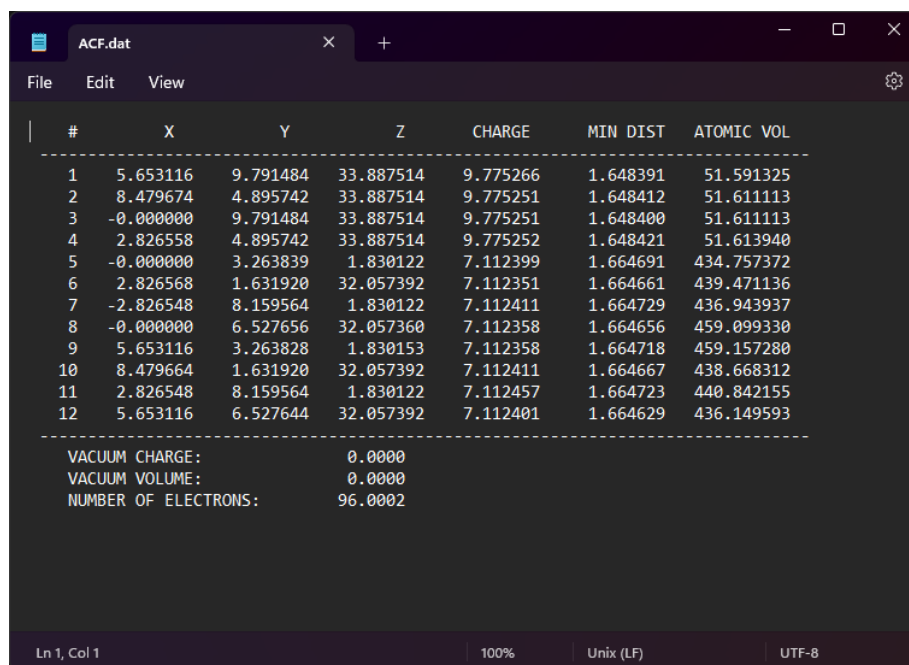
- Se realiza un cálculo de tipo SCF con los parámetros de control (Energía de corte, malla de puntos) y estructurales (posiciones atómicas, constantes de red) ya optimizados.
- Luego del SCF, se realiza un cálculo de tipo NSCF cambiando la malla de puntos k al doble de la incluida en el SCF ($8 \times 8 \times 1$ SCF $\rightarrow 16 \times 16 \times 1$ NSCF).
- Se realiza el cálculo de la densidad de estados total y parcial con el programa PROJWFC.
- Se suman los .dat de los orbitales por cada átomo utilizando sumpdos.x.
- Se grafican en la herramienta Origin tanto los datos de densidad de estados total como las parciales.

Carga Bader:

El análisis Bader [22] o Análisis Atómico de Bader, es un enfoque en química computacional desarrollado para entender como es la distribución de la densidad electrónica en sistemas sólidos a nivel atómico. La teoría de átomos en moléculas de Bader resulta frecuentemente útil para el análisis de carga. Por ejemplo, la carga contenida dentro del volumen de Bader es una buena aproximación de la carga electrónica total de un átomo. Esta distribución de carga puede emplearse para calcular momentos multipolares de átomos o moléculas que interactúan entre sí.

Para calcular la carga bader se realizan los siguientes pasos:

- Realizar un cálculo SCF al sistema que se requiere calcular las cargas de bader
- Con el programa pp.x se realiza el cálculo de los cubos de bader para todos los electrones y los electrones de valencia
- Usando Anaconda, se utiliza la herramienta Bader, que toma la información de los cubos y las reescribe en los archivos que muestran las posiciones atómicas en el cubo, el volumen por átomo, la carga por átomo, etc.



#	X	Y	Z	CHARGE	MIN DIST	ATOMIC VOL
1	5.653116	9.791484	33.887514	9.775266	1.648391	51.591325
2	8.479674	4.895742	33.887514	9.775251	1.648412	51.611113
3	-0.000000	9.791484	33.887514	9.775251	1.648400	51.611113
4	2.826558	4.895742	33.887514	9.775252	1.648421	51.613940
5	-0.000000	3.263839	1.830122	7.112399	1.664691	434.757372
6	2.826568	1.631920	32.057392	7.112351	1.664661	439.471136
7	-2.826548	8.159564	1.830122	7.112411	1.664729	436.943937
8	-0.000000	6.527656	32.057360	7.112358	1.664656	459.099330
9	5.653116	3.263828	1.830153	7.112358	1.664718	459.157280
10	8.479664	1.631920	32.057392	7.112411	1.664667	438.668312
11	2.826548	8.159564	1.830122	7.112457	1.664723	440.842155
12	5.653116	6.527644	32.057392	7.112401	1.664629	436.149593
VACUUM CHARGE:			0.0000			
VACUUM VOLUME:			0.0000			
NUMBER OF ELECTRONS:			96.0002			

Figura A.8: Ejemplo de resultados de carga bader