



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS MATERIALES

DISEÑO DE NANOMATERIALES DE DIÓXIDO DE TITANIO APTOS PARA  
CELDA SOLARES DE SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL

HERMAN HEFFNER

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2024

# Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales (PROMAT) de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Este documento no ha sido presentado previamente para la obtención de otro título en esta Universidad o ninguna otra. La misma contiene resultados obtenidos a través de investigaciones realizadas en el Departamento de Química y en el Instituto de Química del Sur (INQUISUR) durante el período comprendido entre el mes de septiembre de 2018 y mayo de 2024, bajo la dirección del Prof. Dr. Ignacio López Corral, Profesor Adjunto del Departamento de Química de la UNS e Investigador Adjunto del CONICET, y del Prof. Dr. Ricardo Faccio, Profesor Titular de la Facultad de Química de la Universidad de la República, Uruguay.

Herman Heffner



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de ..... (.....).

*Dedicada a mi querida esposa María Giselle.*

*A mis padres Beatriz y César, mi hermana Camila y a toda mi familia y amigos.*



## Agradecimientos

Quisiera agradecer tanto al Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur como al INQUISUR por haberme permitido realizar mi estadía doctoral en sus instalaciones. Además, me gustaría agradecer a los correspondientes jurados, por haber aceptado evaluar la presente Tesis doctoral. Asimismo, fundamentalmente agradecer a CONICET por haberme financiado con una beca doctoral de 6 años de duración.

Especial agradecimiento a mis directores, los Prof. Dres. Ignacio López Corral y Ricardo Faccio, quienes fueron imprescindibles para que toda esta investigación se haya podido llevar a cabo, no solo por el apoyo en términos de recursos sino por la sabiduría y el conocimiento que me brindaron durante estos últimos 6 años. Además, una mención especial al Prof. Dr. Jorge Marchetti por haber facilitado una cooperación entre la UNS y la NTNU de Noruega con el fin de poder realizar cálculos computacionales en el clúster Sigma2 proporcionado por UNINETT.

No quisiera dejar de agradecer por último a mi familia y amigos, quienes a lo largo de este proceso han sido sustanciales, principalmente en la época de la pandemia donde las relaciones humanas fueron de vital importancia para no bajar los brazos en ningún momento.



# Resumen

Esta Tesis doctoral se adentra en el estudio exhaustivo de la fase bronce del dióxido de titanio, también conocido como  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , mediante simulaciones basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) realizadas con el *software Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), con el objeto de evaluar su potencial aplicación como material semiconductor en sistemas fotoquímicos. La investigación abarca diversos aspectos del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a través de la construcción tanto de modelos *bulk* como de superficies ultra delgadas – *slabs* –, con especial atención a la modificación de sus propiedades como resultado de la introducción de dopantes o defectos puntuales y la adsorción de moléculas orgánicas/organo-metálicas.

En primer lugar, se exploró sistemáticamente el dopado de la fase *bulk* del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  mediante carbono, boro y su codopado con ambos elementos. Se examinó meticulosamente el impacto de estos dopantes sobre los parámetros estructurales y la densidad de estados (DOS). A continuación, la investigación se extendió a la creación de modelos de superficies ultra finas modificados mediante vacancias de oxígeno y dopantes de carbono. Finalmente se construyeron *slabs* prístinos y modificados de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  correspondientes a la superficie (100) y se funcionalizaron con catecol y N719. El análisis computacional incluyó el cálculo de las energías de adsorción, la densidad de estados y las propiedades ópticas.

Los resultados de esta investigación aportan valiosos conocimientos sobre la estructura electrónica y el comportamiento óptico del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  modificado, arrojando luz sobre la influencia de las vacancias de oxígeno y los dopantes de carbono en sus propiedades. El enfoque sistemático del estudio, que combina modelos en *bulk* y en *slabs*, proporciona una comprensión holística del material y abre vías para una mayor exploración en el campo de la fotocatalisis y las aplicaciones en energías renovables, principalmente para su utilización como fotoelectrodo para celdas solares sensibilizadas por colorante, también conocidas como DSSCs (*Dye-Sensitized Solar Cells*).



# Abstract

This doctoral thesis is a comprehensive study of the bronze phase of titanium dioxide, also known as  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , by means of Density Functional Theory (DFT) simulations performed with the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) software, in order to evaluate its potential application as a semiconductor material in photochemical systems. The investigation covers various aspects of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  through the construction of both bulk models and ultra-thin surfaces - slabs -, with special attention to the modification of its properties as a result of the introduction of dopants or point defects and the adsorption of organic/organometallic molecules.

First, the bulk phase doping of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  by carbon, boron and their co-doping with both elements was systematically explored. The impact of these dopants on the structural parameters and the density of the dopants (DOS) was meticulously examined. The investigation was then extended to the creation of ultra-thin surface models modified by oxygen vacancies and carbon-carbon dopants. Finally, pristine and modified  $\text{TiO}_2(\text{B})$  slabs corresponding to the (100) surface were constructed and functionalized with catechol and N719. Computational analysis included the calculation of adsorption energies, density of states and optical properties.

The results of this research provide valuable insights into the electronic structure and optical behavior of modified  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , shedding light on the influence of oxygen vacancies and carbon dopants on its properties. The systematic approach of the study, combining bulk and slab models, provides a holistic understanding of the material and opens avenues for further exploration in the field of photocatalysis and renewable energy applications, mainly for its use as a photoelectrode for dye-sensitized solar cells, also known as DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells).



# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción y motivación</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Celdas solares	5
2.1.1	Celdas solares sensibilizadas por colorante: funcionamiento y clasificación	8
2.1.2	Colorantes habituales empleados como sensibilizantes	10
2.1.3	El rol del semiconductor	11
2.1.4	Dióxido de titanio y sus polimorfos: El caso del TiO <sub>2</sub> (B)	12
2.1.5	Optimización del material semiconductor	15
2.2	Evaluación computacional de materiales semiconductores	16
2.3	Ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos	17
2.4	Aproximación de Born-Oppenheimer	18
2.5	Aproximación de Hartree	20
2.6	Teoría del Funcional de la Densidad: DFT	21
2.6.1	Modelo de Thomas-Fermi	21
2.6.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn	22
2.6.3	Las ecuaciones de Kohn-Sham	23
2.6.4	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	24
2.6.5	Corrección de Hubbard: DFT+U	26
2.7	Parámetros fundamentales del método computacional	26
2.7.1	Redes cristalinas y espacio recíproco	27
2.7.2	Teorema de Bloch	28
2.7.3	Ondas planas y energía de corte	28
2.7.4	Puntos k	29
2.7.5	Pseudopotenciales	30
2.8	Código de cálculo empleado en esta Tesis: VASP	31
2.9	Evaluación computacional de propiedades optoelectrónicas	32
2.9.1	Estructura electrónica mediante densidad de estados	32
2.9.2	Cargas atómicas mediante el método de Bader	32
2.9.3	Enlace químico mediante el método DDEC6	33
2.9.4	Propiedades ópticas mediante la transformación de Kramers-Kronig	34
<b>3</b>	<b>Estado del Arte</b>	<b>35</b>
3.1	Modelado computacional del TiO <sub>2</sub> : Parámetros y correcciones	35
3.2	Defectos puntuales en TiO <sub>2</sub> : Dopado sustitucional y vacancias	37
3.3	Superficies en TiO <sub>2</sub> : Estabilidad y reactividad	41
<b>4</b>	<b>Detalles computacionales</b>	<b>46</b>
4.1	Sistemas <i>bulk</i>	47
4.2	Colorantes modelados	48

4.3	Sistemas superficiales .....	48
4.4	<i>Software</i> de procesamiento .....	51
<b>5</b>	<b>Resultados y discusiones .....</b>	<b>52</b>
5.1	Evaluación del dopado de TiO <sub>2</sub> (B) con carbono y/o boro .....	52
5.1.1	TiO <sub>2</sub> (B) puro: ajuste del método teórico.....	52
5.1.2	TiO <sub>2</sub> (B) dopado con carbono (C-TiO <sub>2</sub> (B)).....	55
5.1.3	TiO <sub>2</sub> (B) dopado con boro (B-TiO <sub>2</sub> (B)).....	68
5.1.4	TiO <sub>2</sub> (B) codopado con carbono y boro (C+B-TiO <sub>2</sub> (B)) .....	77
5.1.5	Conclusiones .....	83
5.2	Evaluación de la sensibilización con catecol de superficies ultrafinas de C-TiO <sub>2</sub> (B).....	84
5.2.1	Superficies ultrafinas de TiO <sub>2</sub> (B) (1 0 0) prístinas: ajuste del modelo .....	84
5.2.2	Superficies ultrafinas de TiO <sub>2</sub> (B) (100) dopadas con carbono .....	86
5.2.3	Sensibilización con catecol.....	92
5.2.4	Conclusiones .....	99
5.3	Estudio de la sensibilización con N719 de superficies ultrafinas de C-TiO <sub>2</sub> (B).....	100
5.3.1	N719 sobre TiO <sub>2</sub> (B) (100) .....	100
5.3.2	N719 sobre C-TiO <sub>2</sub> (B) (100).....	107
5.3.3	Conclusiones .....	111
	<b>Conclusiones y perspectivas .....</b>	<b>112</b>
<b>6</b>	<b>Apéndice.....</b>	<b>115</b>
6.1	Evaluación de la sensibilización con catecol de superficies ultrafinas de TiO <sub>2-x</sub> (B).....	115
6.1.1	Detalles computacionales.....	115
6.1.2	Superficies ultrafinas de TiO <sub>2-x</sub> (B) (1 0 0).....	118
6.1.3	Sensibilización con catecol.....	122
6.1.4	Conclusiones .....	130
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>131</b>
	<b>Lista de publicaciones.....</b>	<b>144</b>

# Abreviaciones y símbolos

## Abreviaciones

CB	Banda de conducción ( <i>Conduction Band</i> )
DDEC6	Análisis electrostático y químico derivado de la densidad ( <i>Density Derived Electrostatic and Chemical method</i> )
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
DOS	Densidad de estados ( <i>Density of States</i> )
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante ( <i>Dye-Sensitized Solar Cell</i> )
DTCT	Transferencia de carga de colorante a TiO <sub>2</sub> ( <i>Dye-to-TiO<sub>2</sub> Charge-Transfer</i> )
ESFE	Energía de formación superficial equivalente ( <i>Equivalent Surface Formation Energy</i> )
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor ( <i>Fluorine-doped Tin Oxide</i> )
GGA	Aproximación del gradiente generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio dopado con estaño ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
LDA	Aproximación local de la densidad ( <i>Local Density Approximation</i> )
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
NAC	Carga atómica neta ( <i>Net Atomic Charge</i> )
NIR	Infrarrojo cercano ( <i>Near Infrared</i> )
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables ( <i>National Renewable Energy Laboratory</i> )
OP	Población de solapamiento ( <i>Overlap population</i> )
OV	Vacancia de oxígeno ( <i>Oxygen Vacancy</i> )
PDOS	Densidad de estados proyectada ( <i>Projected Density of States</i> )
TCO	Óxido semiconductor transparente ( <i>Transparent Conductive Oxide</i> )
TDOS	Densidad de estados total ( <i>Total Density of States</i> )
UV	Ultravioleta
VASP	Paquete de simulación <i>ab initio</i> de Viena ( <i>Vienna Ab initio Simulation Package</i> )
VB	Banda de valencia ( <i>Valence Band</i> )

## Símbolos romanos

$c$	Velocidad de la luz [ $\text{m s}^{-1}$ ]
$E_F$	Energía de Fermi [eV]
$E_g$	Energía de banda prohibida ( <i>bandgap energy</i> ) [eV]
$E_U$	Energía de Urbach [eV]
$\hbar$	Constante reducida de Planck
$\hat{n}$	Índice de refracción complejo

## Símbolos griegos

$\alpha$	Coefficiente de absorción [ $\text{m}^{-1}$ ]
$\kappa$	Coefficiente de extinción
$\lambda$	Longitud de onda [m]
$\sigma_n/\sigma_p$	Sección eficaz de captura de electrones/huecos

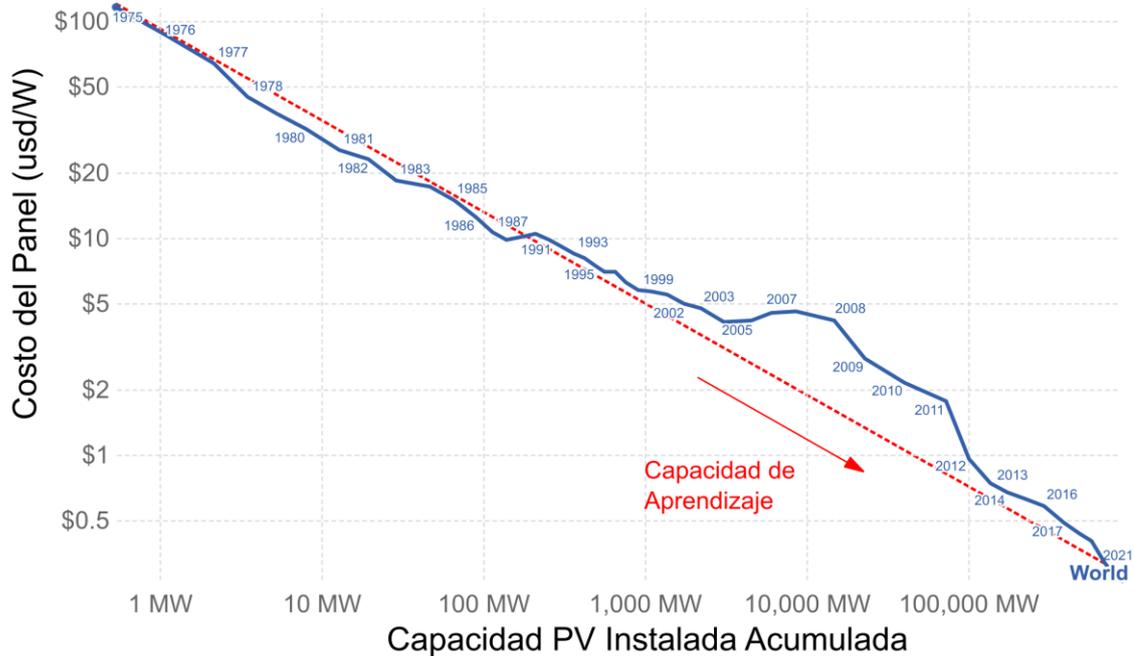
# 1 Introducción y motivación

La demanda de electricidad ha crecido de forma vertiginosa a lo largo de los últimos años. Entre 1980 y 2021, la potencia total consumida a nivel mundial pasó de 7 a 25 TW (teravatios), con una tasa de crecimiento anual estimada del 2% [1]. Se estima que esta tendencia ascendente se mantendrá hasta 2040 y alcanzará los 37 TW [2]. Sin embargo, a medida que el mundo experimenta este ritmo de expansión, crece la preocupación por el impacto medioambiental de los combustibles fósiles tradicionales. Esta inquietud ha dado lugar a una llamada a la acción: el cambio hacia fuentes de energía más limpias y renovables, como la solar, la eólica, la mareomotriz y la undimotriz [3].

Sin embargo, la producción mundial de energías renovables se mantuvo bastante baja durante varios años (1990-2014), en torno al 18% [4]. Afortunadamente la situación ha mejorado en la última década: en torno al 28% de la producción de electricidad procede de energías renovables [5], con margen para aumentar aún más con el tiempo, ya que los informes de organizaciones intergubernamentales como la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA) sugieren que para el año 2050 las energías renovables podrían alcanzar el 80% de la producción total de electricidad, en gran parte debido a los avances en las tecnologías de energía eólica y solar [6]. No obstante, la capacidad mundial de energía solar instalada ha logrado buenos resultados últimamente, pasando de apenas un 1% en 2015 a cerca de un 4% en los últimos años [7]. A pesar de que IRENA ha fijado el objetivo de alcanzar una cuota total de energía renovable del 61% para 2050 [8], la energía solar sólo podría suponer alrededor del 36%, según estimaciones conservadoras. Por este motivo, es crucial optimizar las tecnologías existentes y desarrollar nuevos materiales.

La energía fotovoltaica es el proceso utilizado para convertir la luz solar en energía eléctrica mediante unos dispositivos electrónicos llamados celdas solares, un hecho de común conocimiento. En términos sencillos, estas celdas utilizan los fotones procedentes de la luz solar para generar energía eléctrica. Los inicios de las celdas solares de silicio se remontan a la creación de los Laboratorios Bell, con una eficiencia del 6,0% en 1954. Sin embargo, debido a su elevado costo, no estaban al alcance del consumidor promedio. No obstante, entre 1975 y 2021, el precio de los módulos solares (en dólares estadouniden-

ses) disminuyó aproximadamente un 99,7% (ver **Figura 1.1**). Además, con cada duplicación de la capacidad instalada, el precio de los módulos solares descendió casi un 20%, lo que representa su tasa de aprendizaje (*learning rate*).



**Figura 1.1:** Precios de los paneles solares contra capacidad acumulada. Extraído de [9].

A pesar del aumento constante de la eficiencia de las celdas solares en las últimas décadas (ver **Figura 1.2**), aún queda mucho por mejorar según la teoría propuesta por Shockley y Queisser en 1961 [10]. Esta teoría predice la eficiencia máxima que podría alcanzar una celda solar compuesta por un único material activo con un valor específico de energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Por ejemplo, para una celda solar compuesta por una unión p-n de silicio ( $E_g = 1,12$  eV), la eficiencia máxima de conversión de potencia alcanzable se sitúa en torno al 33%.

A medida que el panorama de la energía solar continúa evolucionando, crece la necesidad de enfoques innovadores que permitan mejorar la eficiencia de las celdas solares, ofreciendo al mismo tiempo un enfoque amigable con el medioambiente. Este es el caso de las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs) que surgieron a finales del siglo XX, cuya aplicación hoy en día está mayormente enfocada en hogares residenciales, en especial integradas a ventanas, ya que estas celdas son semitransparentes [11] y poseen una eficiencia muy elevada en condiciones de iluminación de interiores [12]. Esto es conocido como fotovoltaica de interiores (*indoor photovoltaics*).

Sin embargo, en comparación con las celdas tradicionales de silicio, las celdas de sensibilización espectral emiten relativamente la misma cantidad de CO<sub>2</sub> por unidad de Watt generado, con la diferencia de que estas últimas tienen la potencialidad de reducir las emisiones si se logra aumentar su eficiencia [13]. Por lo tanto, la optimización, tanto de los métodos de fabricación como de los materiales empleados, constituye un factor fundamental para propiciar la migración hacia una matriz energética de mayor producción y sostenibilidad ambiental.

Uno de los componentes principales de los sistemas DSSC es el óxido metálico semiconductor que actúa como fotoelectrodo. Durante las últimas décadas se han estudiado diferentes óxidos semiconductores, de los cuales el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) ha probado ser una de las mejores opciones debido a su estabilidad química, baja toxicidad y su capacidad de transporte de cargas [14-16]. Además, este material es la pieza fundamental que permite la adhesión del colorante sensibilizador, el cual es el encargado de absorber la luz solar. Una fuerte interacción entre el TiO<sub>2</sub> y el colorante podrían aumentar la eficiencia en términos de transferencia de electrones fotogenerados.

En los últimos años se han desarrollado diversas estrategias para modificar la estructura química del dióxido de titanio de manera tal de aumentar su actividad fotocatalítica, principalmente a través de procesos de dopado con átomos metálicos y no metálicos [17, 18]. En este contexto, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se ha consolidado como una poderosa herramienta de la Química Computacional, que ha facilitado enormemente la evaluación y predicción de propiedades tanto electrónicas como ópticas de numerosos materiales semiconductores. Por consiguiente, el estudio de nanomateriales dopados de TiO<sub>2</sub> mediante este método tiene la potencialidad de aportar al diseño de nuevos materiales con aplicación en sistemas fotoquímicos, en particular DSSCs, de modo de guiar y complementar estudios de naturaleza experimental.

La presente Tesis tiene como objetivo principal la utilización del modelado computacional a nivel DFT para estudiar de manera exhaustiva nuevos nanomateriales basados en la fase bronce del dióxido de titanio, también conocida como TiO<sub>2</sub>(B). Particularmente se pretende modificar dicho polimorfo aplicando diversos dopados sustitucionales o bien introduciendo defectos puntuales, y a continuación evaluar el desempeño electrónico y óptico de los nanomateriales obtenidos durante su interacción con diferentes moléculas orgánicas/organometálicas utilizadas comúnmente como sensibilizantes en aplicaciones DSSC.



### Best Research-Cell Efficiencies

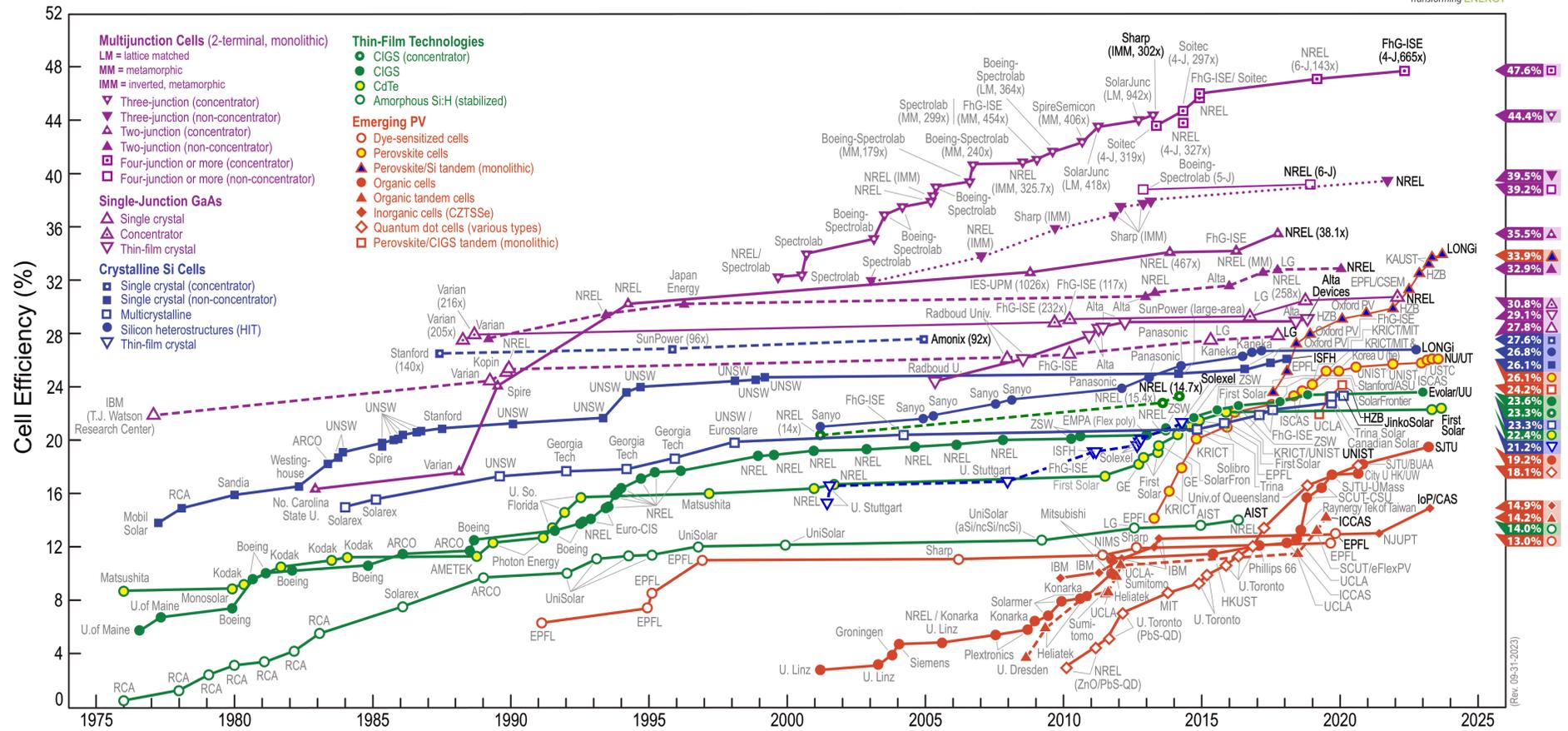


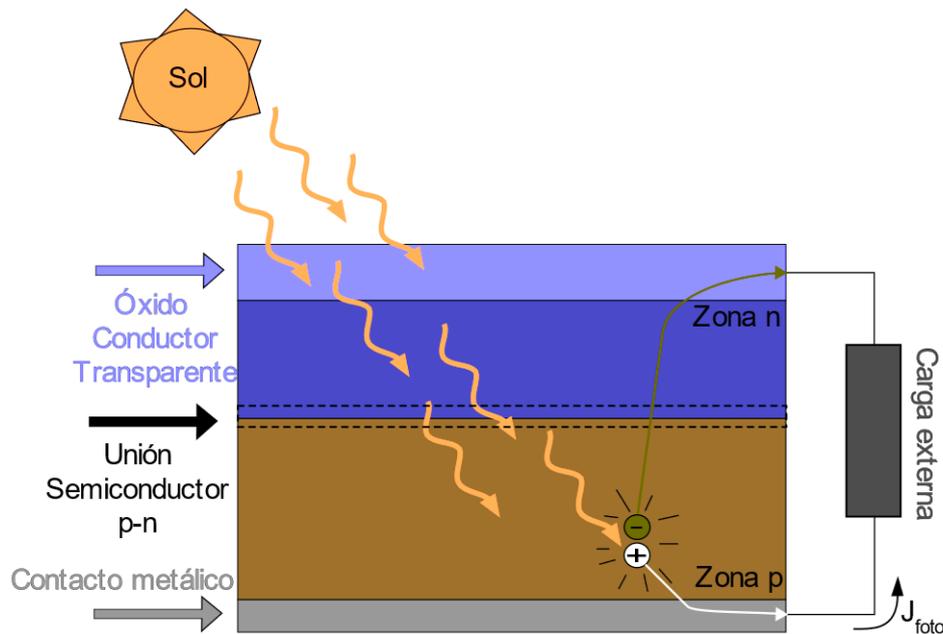
Figura 1.2: Tabla con las mejores eficiencias de las celdas solares de ensayo desde 1975 hasta la fecha. Extraído de [19].

## 2 Fundamentos teóricos

En este capítulo se llevará a cabo un examen exhaustivo de la composición y funcionamiento de las celdas solares convencionales, con especial énfasis en las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs). En primer lugar, se introduce el estudio de los principios fundamentales y la clasificación de las DSSCs, destacando el papel que desempeñan tanto los colorantes como los materiales semiconductores. El foco de atención se centra luego en la descripción de los semiconductores basados en dióxido de titanio, concretamente en el polimorfo B, y asimismo se presentan algunas estrategias de optimización utilizadas con el fin de aumentar su rendimiento. En una segunda parte el marco teórico se extiende para describir las herramientas más habituales para llevar a cabo la evaluación computacional de los materiales semiconductores, empleando principios de Mecánica Cuántica a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En este capítulo también se exploran conceptos esenciales como el espacio recíproco, el teorema de Bloch, las ondas planas, los puntos  $\mathbf{k}$  y los pseudopotenciales. También se discute el estudio a nivel DFT de las propiedades electrónicas, ópticas y de enlace de los sólidos semiconductores, incluyendo la densidad de estados (DOS) y el análisis de Bader, entre otros. Esta base teórica sirve como piedra angular para una exploración computacional detallada de los aspectos fundamentales relacionados con el desempeño de los materiales semiconductores en las DSSCs.

### 2.1 Celdas solares

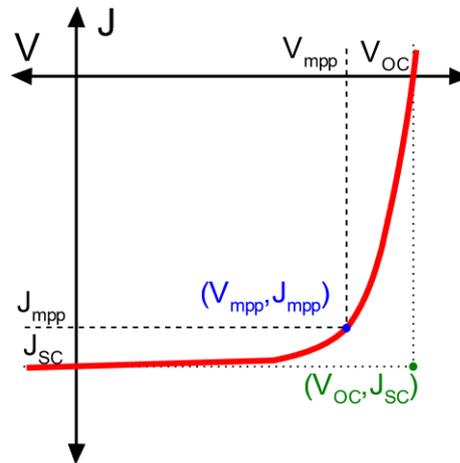
Por lo general, la estructura básica de una celda solar estándar está formada por dos semiconductores (uno de tipo  $n$  y otro de tipo  $p$ ), un contacto metálico situado en la parte posterior y un conductor transparente situado en la parte frontal, como puede apreciarse en la **Figura 2.1**. Cuando los fotones llegan a la capa activa de la celda solar, es posible que sean absorbidos y transfieran su energía para crear un par electrón-hueco, conocido como portador fotogenerado. Los electrones fotogenerados (huecos) generan un flujo de corriente que se difunde hacia el contacto delantero (posterior), creando la denominada densidad de fotocorriente ( $J_{\text{foto}}$ ). Esta fotocorriente puede utilizarse para alimentar una carga o almacenarse en una batería externa.



**Figura 2.1:** Esquema de una celda solar estándar conectada a una carga externa.

Además, las celdas solares pueden representarse como una fuente de corriente dependiente del voltaje con una relación no lineal, como puede observarse en la **Figura 2.2**. Examinando esta curva pueden identificarse varios parámetros, como la tensión de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ), la tensión de punto de máxima potencia ( $V_{mpp}$ ) y la densidad de corriente de punto de máxima potencia ( $J_{mpp}$ ). El voltaje de circuito abierto se define como el voltaje necesario para anular la fotocorriente y es también el voltaje que se produciría si la carga externa tuviera una resistencia infinita. Por otro lado, la densidad de corriente de cortocircuito es la corriente que se obtiene cuando el voltaje es cero, y es un parámetro útil para determinar la capacidad de conversión de luz de las celdas solares. El producto de  $V_{OC} \times J_{SC}$  puede utilizarse para calcular la potencia máxima ideal, que es la potencia que podría extraerse si la celda solar se comportara como una fuente de corriente ideal. Por otra parte, la potencia máxima real se identifica mediante el punto de máxima potencia de la curva ( $V_{mpp}, J_{mpp}$ ). A partir de aquí se puede definir un parámetro denominado Factor de Forma (FF) mediante la **Ecuación (1)**:

$$FF = \frac{V_{mpp} \times J_{mpp}}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (1)$$

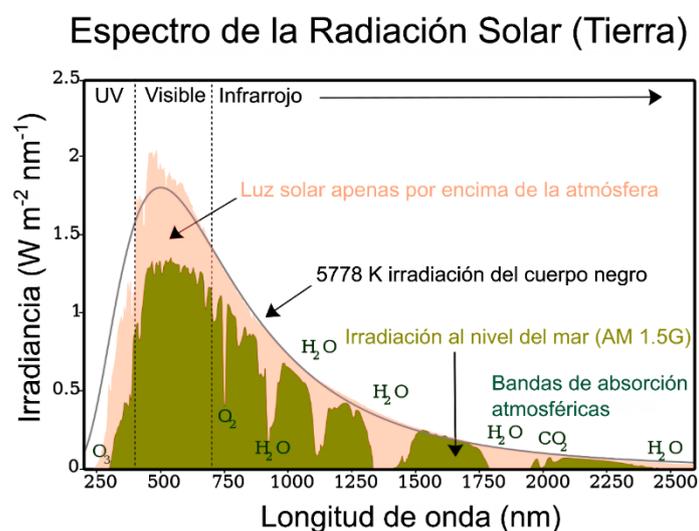


**Figura 2.2:** Curva característica tensión-corriente de una celda solar.

El factor de forma es una métrica (o figura de mérito) que mide hasta qué punto una celda solar se parece a una celda solar ideal. En última instancia, la eficiencia ( $\eta$ ) es el parámetro más importante de una celda solar, que puede calcularse mediante la **Ecuación (2)**:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{FF \times V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}}}{P_{\text{in}}}, \quad (2)$$

Aquí,  $P_{\text{in}}$  representa la potencia incidente, típicamente definida como el espectro solar Air Mass 1.5G (AM 1.5G), que tiene un valor de alrededor de  $1000 \text{ W m}^{-2}$ . Este espectro se obtiene considerando la cantidad de irradiación que llega a la atmósfera terrestre y todas las pérdidas asociadas debidas a la absorción por las moléculas de la atmósfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.), como se ilustra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3:** Espectro de irradiación solar AM 1.0 (marfil) y AM 1.5G (verde). Adaptado de [20].

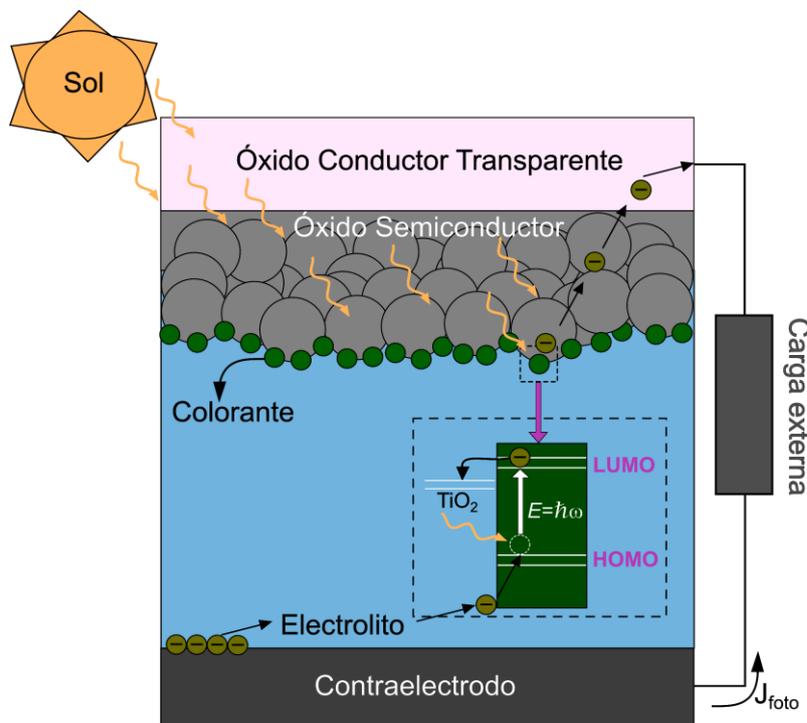
Las celdas solares pueden clasificarse en distintas categorías en función de su composición. Las celdas solares de juntura “única” constan de una sola juntura  $pn$  en la capa activa, mientras que las celdas solares de juntura “múltiple” se forman combinando múltiples junturas  $pn$ . Las celdas solares de película delgada, por su parte, tienen una capa activa de menos de 10  $\mu\text{m}$  de grosor. Por último, las celdas solares emergentes comprenden una variedad de tecnologías surgidas en las tres últimas décadas, que van desde las celdas solares sensibilizadas por colorantes hasta las de perovskita.

### 2.1.1 Celdas solares sensibilizadas por colorante: funcionamiento y clasificación

Los paneles solares son una forma sostenible de generar energía eléctrica, ya que no producen emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, la producción de silicio de grado electrónico para celdas solares mono/policristalinas implica una cantidad significativa de emisiones de  $\text{CO}_2$ . Según un estudio de Kato *et al.* [21], la producción de un módulo fotovoltaico de 1  $\text{m}^2$  fabricado con Si cristalino (c-Si) requiere casi 12 MJ de energía, lo que se traduce en 2,2 kg de emisiones de  $\text{CO}_2$ . Para mitigar este impacto medioambiental, es crucial minimizar las emisiones de  $\text{CO}_2$  durante la producción de celdas solares. Una alternativa prometedora es el uso de celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs, por sus siglas en inglés), ya que emiten un 50% menos de  $\text{CO}_2$  que las celdas solares basadas en silicio, como han informado Mohamed *et al.* [22]. Así pues, un mayor uso de las DSSCs podría ayudar a reducir las consecuencias negativas de la acumulación de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera.

Las DSSCs son un tipo de sistema fotoelectroquímico que genera una corriente eléctrica mediante la absorción de la luz entrante a través de un colorante unido a un semiconductor poroso. Brian O'Regan y Michael Grätzel coinventaron esta tecnología en 1988, y en 1991 publicaron los resultados de la primera DSSC de alto rendimiento con aproximadamente un 7,0% de eficiencia [23]. En la **Figura 2.4** se ilustra el mecanismo de circulación de los portadores fotogenerados. Cuando la radiación entra en la celda solar, es absorbida por el colorante unido al óxido semiconductor, que generalmente suele ser dióxido de titanio. El colorante está formado por moléculas orgánicas u organometálicas, por lo que los electrones del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) son excitados por la energía de los fotones y alcanzan el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). A continuación, estos electrones viajan a través del óxido semiconductor hasta

el contacto delantero, y el electrolito situado entre el colorante y el contraelectrodo re- pone los electrones tomados del contraelectrodo, entregándolos al nivel de energía HOMO de la molécula de colorante a través de un proceso de óxido-reducción.

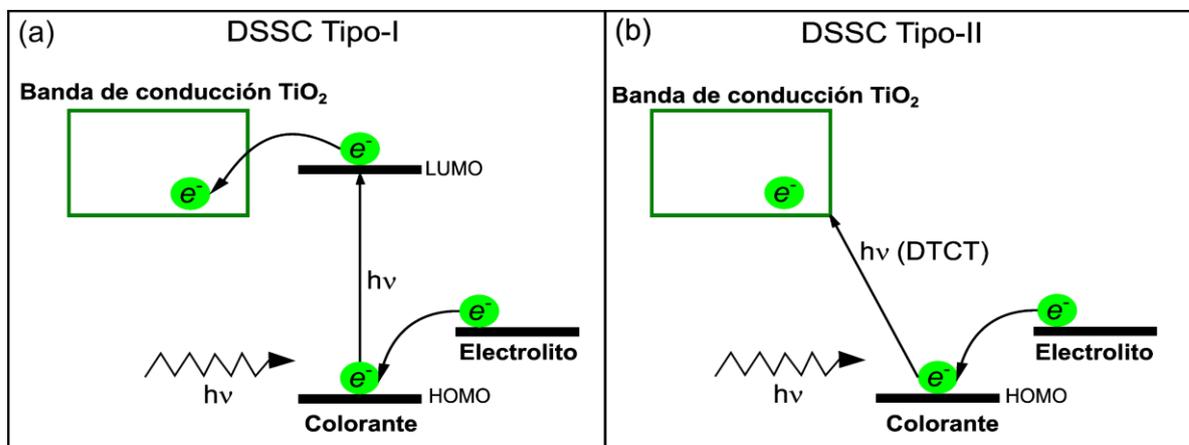


**Figura 2.4:** Esquema de una celda DSSC conectada a una carga externa.

El récord de eficiencia de este tipo de celdas solares es del 15% con iluminación estándar (AM 1.5G) y del 30% con intensidad de luz ambiente. El grupo de Grätzel lo consiguió recientemente, en 2022, utilizando ácido hidroxámico para orientar los cosensibilizadores, lo cual generó un empaquetamiento molecular denso y ordenado de sensibilizadores coadsorbidos que mostraban una absorción de luz complementaria para aprovechar todo el espectro de luz visible [24].

Las DSSCs basadas en  $\text{TiO}_2$  pueden clasificarse en dos tipos: tipo-I y tipo-II, dependiendo del mecanismo de inyección de electrones desde el colorante adsorbido al semiconductor [25]. En un sistema DSSC de tipo-I tiene lugar una vía de inyección de “dos pasos”, como se muestra en la **Figura 2.5a**; los electrones se fotoexcitan primero desde el HOMO al LUMO del colorante, y después se inyectan a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Los “colorantes de tipo-I” característicos utilizan grupos carboxilato, fosfonato o hidroxamato para un anclaje adecuado a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como ocurre, por ejemplo, en los complejos metal-polipiridilo y metal-porfirina [26]. En un sistema DSSC de tipo-II, también es posible una

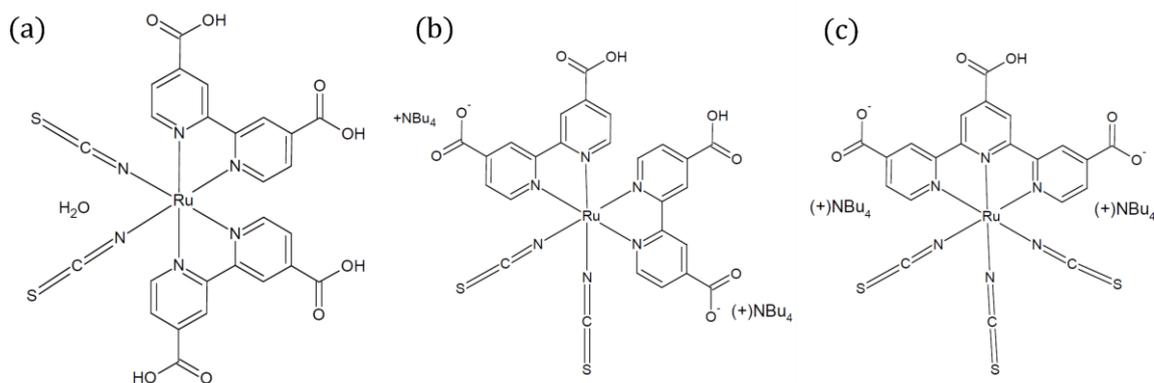
transferencia de carga directa “en un solo paso” desde el HOMO del colorante a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , proceso denominado “transferencia de carga de colorante a  $\text{TiO}_2$ ” (DTCT, por sus siglas en inglés), como se ilustra en la **Figura 2.5b**.



**Figura 2.5:** Representación esquemática de los dos tipos de mecanismos de inyección de electrones en las DSSC. (a) DSSC de tipo-I y (b) DSSC de tipo-II.

### 2.1.2 Colorantes habituales empleados como sensibilizantes

Los sensibilizadores más utilizados en aplicaciones DSSC son complejos de rutenio-bipiridina (ver **Figura 2.6**), los cuales presentan una gran estabilidad y un amplio rango de absorción de energía. Uno de los sensibilizadores más prometedores es el colorante N3, el cual posee la estructura general  $\text{ML}_2\text{X}_2$  donde L representa el ácido 2,2-bipiridil-4,4-dicarboxílico, M representa Ru u Os, y X engloba los sustituyentes haluro, cianuro, tiocianato, acetil acetato, tiocarbamato o agua. La estructura química de N3, concretamente  $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$ , se representa en la **Figura 2.6a**. Este colorante, descubierto inicialmente en 1993 por Nazeeruddin M.K. y sus colegas [27], mantuvo el récord de eficiencia en  $\eta = 10\%$  bajo iluminación AM 1.5 hasta que el mismo grupo de investigación introdujo el colorante “black” en 2001 [28], cuya estructura se muestra en la **Figura 2.6c**. Cabe destacar que N3, en su forma parcialmente desprotonada como sal de di-tetrabutilamonio, se conoce comúnmente como N719 (ver **Figura 2.6b**), denotado como cis-diisotiocianato-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bis-(tetrabutilamonio). Funcionalmente, el grupo  $-\text{NCS}$  sirve como absorbente de la luz visible, mientras que el grupo carboxilato facilita el anclaje a las partículas de  $\text{TiO}_2$ .



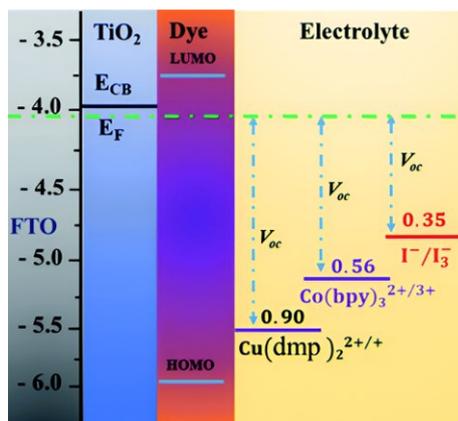
**Figura 2.6:** Estructuras de los colorantes organometálicos (a) N3, (b) N719 y (c) *black dye*.

Como ya ha sido mencionado, el récord de eficiencia en DSSCs fue alcanzado por el grupo de Grätzel en 2022 empleando dos colorantes de reciente desarrollo llamados SL9 y SL10 junto con ácido hidroxámico como aditivo para optimizar la adsorción de los colorantes. La eficiencia registrada máxima fue de 15,2% y también se observó una estabilidad continua a lo largo de 500 horas [24].

### 2.1.3 El rol del semiconductor

El material semiconductor suele ser un óxido metálico semiconductor de banda ancha, con una superficie elevada, depositado generalmente sobre una lámina conductora transparente, que suele ser óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o una capa de óxido de indio y estaño (ITO).

Las propiedades del semiconductor deben corresponder a múltiples condiciones del sistema semiconductor/colorante/electrolito. En primer lugar, la tensión de circuito abierto corresponde a la diferencia entre la energía de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito. En segundo lugar, para lograr una inyección de electrones eficaz la parte inferior de la banda de conducción (CB) del semiconductor debe coincidir con el nivel LUMO del colorante, como se muestra en la **Figura 2.7**. La separación de bandas y la alineación de los niveles de energía pueden modificarse mediante el dopaje y el control del pH del electrolito. Además, la eficiencia de una DSSC aumenta cuando el semiconductor tiene una elevada área superficial y características de permeabilidad que son compatibles con el sensibilizador [29].

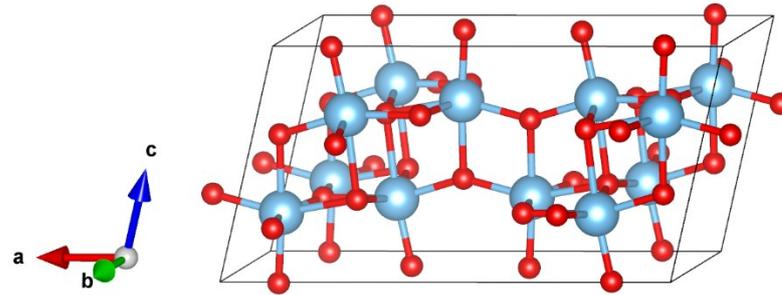


**Figura 2.7:** Diagrama de energía de una celda DSSC para diferentes electrolitos. Adaptado de [12].

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es la elección habitual en DSSCs ya que es un material de bajo costo, ampliamente disponible, no tóxico y biocompatible [30, 31]. Además, se ha descubierto que el  $\text{TiO}_2$  es sumamente estable en condiciones extremas de operación [32]. El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) también se utiliza en este tipo de celdas, ya que al igual que el  $\text{TiO}_2$  posee una gran energía de banda prohibida y se sintetiza fácilmente, presentando diferentes nanoestructuras. Sin embargo, la eficiencia de las celdas fabricadas con  $\text{ZnO}$  es menor que la de aquellas basadas en  $\text{TiO}_2$  debido a su gran tamaño de grano, lo cual induce una insuficiente superficie efectiva [33].

#### 2.1.4 Dióxido de titanio y sus polimorfos: El caso del $\text{TiO}_2(\text{B})$

El dióxido de titanio es un conocido semiconductor con una amplia energía de banda prohibida de entre 3,0 y 3,4 eV dependiendo del polimorfo al que se haga referencia [34–38], lo que permite la absorción en la región de la luz ultravioleta (UV). Se ha utilizado en muchas aplicaciones a lo largo de los años, como pigmentos blancos [39], protectores solares [30] y, más recientemente, en fotovoltaica [40], fotocatalisis [41] y baterías de litio [42–44]. Además de los polimorfos tradicionales del dióxido de titanio, como la anatasa, el rutilo y la brookita, existe una fase alternativa, el  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , que ha sido objeto de mayor atención en las últimas décadas debido a su gran potencial como ánodo para la nueva generación de baterías de litio [45], supercondensadores [46] y como fotoelectrodo para DSSCs [47–49]. El  $\text{TiO}_2(\text{B})$  fue obtenido por primera vez por Marchand *et al.* [50] en 1980 mediante intercambio ácido y deshidratación controlada de tetratitanato potásico ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ). Su estructura es monoclinica con 8 unidades de  $\text{TiO}_2$  (ver **Figura 2.8**), es simétrica respecto de los ejes **a** y **c**, y sus parámetros de red fueron obtenidos por los mismos investigadores en el año 1986 [51].



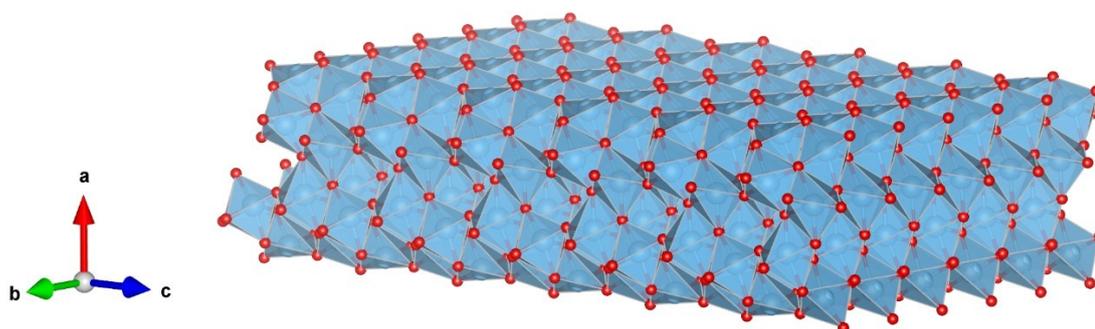
**Figura 2.8:** Estructura monoclinica del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Posteriormente, Feist *et al.* [52] examinaron rutas químicas suaves similares a partir de varios titanatos estratificados, y Kasuga *et al.* [53, 54] sintetizaron nanotubos derivados mediante tratamiento alcalino hidrotérmico de anatasa y/o rutilo. Se han obtenido diferentes nanomateriales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , incluidos nanopartículas, nanotubos y nanocables, mediante diversos procedimientos hidrotérmicos alcalinos [55, 56]. Además, se han sintetizado nanopartículas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  mediante un sencillo proceso hidrotérmico de un solo paso en condiciones ácidas, utilizando un complejo de titanio con ácido glicólico [57]. En la **Tabla 2.1** se indican las características físicas y electrónicas específicas de esta fase y de los polimorfos más comunes del  $\text{TiO}_2$ . A partir de un trabajo teórico a nivel DFT, Vittadini *et al.* sugieren que el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  es el polimorfo más estable de los cuatro desde un punto de vista termodinámico, con una entalpía de formación de 13,0; 7,3 y 2,6  $\text{kJ mol}^{-1}$  por debajo del rutilo, la brookita y la anatasa, respectivamente [58].

**Tabla 2.1:** Características físicas y electrónicas de los polimorfos seleccionados del TiO<sub>2</sub>.

Polimorfo	Estructura cristalina	Grupo espacial	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Parámetros de red (Å)			Transición de absorción	E <sub>g</sub> (eV)
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Anatasa	Tetragonal	I4 <sub>1</sub> /amd	3,83	3,79	3,79	9,51	Indirecta	3,20 [34]
Rutilo	Tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mnm	4,24	4,59	4,59	2,96	Directa	3,05 [35]
Brookita	Ortorrónica	Pbca	4,17	9,18	0,54	0,51	Directa	3,30–3,40 [36]
TiO <sub>2</sub> (B)	Monoclínica	C2/m	3,64	12,20	3,75	6,54	Indirecta	3,01–3,21 [37, 38]

Por otra parte, Liu *et al.* [59] investigaron la reactividad de las superficies de TiO<sub>2</sub>(B) (100) y (001) mediante cálculos basados en DFT. Para ello adsorbieron moléculas de agua a diferentes cubrimientos y calcularon la energía de adsorción correspondientes a configuraciones de adsorción tanto moleculares como disociativas. Los resultados mostraron una disociación favorable del agua en el plano (100), lo que podría indicar una mayor reactividad por parte de esa superficie. Además, los enlaces del TiO<sub>2</sub>(B) (100) permanecieron intactos una vez producida la adsorción disociativa de las moléculas de agua, a diferencia de lo observado sobre la superficie (001) de anatasa, en la que los enlaces Ti–O se rompieron después de la adsorción disociativa del agua [60]. De este modo, la superficie (100) de TiO<sub>2</sub>(B), ilustrada en la **Figura 2.9**, podría ser un sustrato más apropiado para aplicaciones fotocatalíticas que otras superficies de este polimorfo, y en el caso concreto de una DSSC, es de esperarse que dicho plano sea el preferencial para el anclaje de un tinte.

**Figura 2.9:** Película delgada de TiO<sub>2</sub>(B) con el plano (100) expuesto.

### 2.1.5 Optimización del material semiconductor

Una de las técnicas más utilizadas para optimizar o modificar las propiedades estructurales, electrónicas u ópticas de los semiconductores es el dopaje. Por dopado se entiende la introducción intencionada de átomos de impurezas específicas en un material semiconductor para alterar sus propiedades. El objetivo del dopaje es modificar la concentración y movilidad de los portadores de carga (electrones o huecos) en el semiconductor, influyendo así en su conductividad y otras características electrónicas. Existen dos tipos principales de dopaje, el dopaje tipo  $n$  y el tipo  $p$ .

Por ejemplo, en semiconductores basados en  $\text{SiO}_2$ , el dopaje de tipo  $n$  se consigue al introducir en la red del óxido elementos del Grupo V de la Tabla Periódica, como el fósforo o el arsénico. Estos elementos tienen un electrón más en su capa externa que el Si del material semiconductor, creando un exceso de electrones cuando se incorporan. Como resultado, el semiconductor se carga negativamente (tipo  $n$ ) debido a la presencia de estos electrones adicionales. Por otro lado, en el dopaje tipo  $p$  se introducen elementos del Grupo III, como el boro o el aluminio, que tienen un electrón menos en su capa exterior que el Si del material semiconductor, creando “huecos” o vacancias en la red. De esta manera el semiconductor se carga positivamente (tipo  $p$ ) debido a la presencia de esos huecos.

Particularmente, el dióxido de titanio es un material sumamente utilizado en numerosos procesos fotocatalíticos. Por lo tanto, reducir su energía de banda prohibida o aumentar su conductividad son objetivos fundamentales para aumentar la eficiencia de los dispositivos basados en este semiconductor. Esto se puede lograr a través del dopado del  $\text{TiO}_2$  con átomos no metálicos como N, S, C, B, I, etc. [61-65], como así también mediante la generación de defectos puntuales como las vacancias de oxígeno [66]. En el caso del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , según Gao *et al.* [67], hay cuatro tipos de átomos de O: uno es dicoordinado o puente ( $\text{O}_{2\text{C}}$ ), dos son tricoordinados ( $\text{O}_{3\text{C}1}$  y  $\text{O}_{3\text{C}2}$ ) y el otro es tetracoordinado ( $\text{O}_{4\text{C}}$ ), mientras que los átomos de Ti son siempre sextacoordinados ( $\text{Ti}_{6\text{C}}$ ). Estos sitios se ilustran en la **Figura 2.10**.

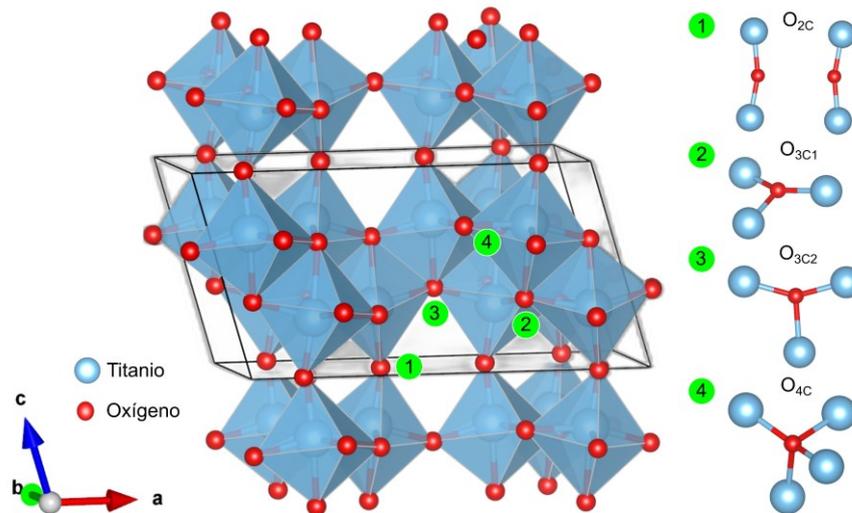


Figura 2.10: Ubicación de los sitios de los oxígenos en el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  según [67].

## 2.2 Evaluación computacional de materiales semiconductores

En el ámbito de los estudios sobre semiconductores, la implementación de metodologías computacionales, en particular la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), ha demostrado constituir un poderoso complemento a las investigaciones experimentales. Esta sinergia teórico-experimental ha permitido alcanzar una comprensión holística de las propiedades de muchos semiconductores, allanando el camino para perfeccionar el diseño de los materiales sintetizados y optimizar su rendimiento en aplicaciones concretas.

Sin duda la principal contribución de los métodos computacionales radica en la resolución de la estructura electrónica de los semiconductores. En particular, la metodología DFT ha posibilitado obtener las estructuras de bandas y la densidad de estados (DOS) de muchos de estos materiales, aportando información sobre la distribución de los estados electrónicos. Este conocimiento resulta indispensable para evaluar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), un factor clave particularmente en la funcionalidad de los semiconductores con aplicaciones fotocatalíticas.

Los métodos DFT también han facilitado la comprensión de las propiedades ópticas de los sólidos semiconductores. En efecto, la simulación de los espectros de absorción ha contribuido a entender más cabalmente la interacción de estos materiales con la luz, mientras que las estimaciones de la energía de enlace de los excitones han ayudado a explicar su estabilidad dentro del material.

Por otra parte, el modelado computacional ha permitido estudiar la influencia que ejerce la introducción de los defectos y dopantes previamente mencionados sobre las propiedades de los semiconductores. En este sentido, a través de cálculos de DFT ha sido posible obtener las energías de formación de defectos, de modo de determinar la estabilidad relativa de estas imperfecciones dentro de la red. Asimismo, los métodos teóricos han permitido estimar las energías y los estados de carga asociados a la incorporación de dopantes, los cuales influyen notoriamente en la conductividad eléctrica y la concentración de portadores de carga del semiconductor.

## 2.3 Ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos

La ecuación fundamental de Schrödinger constituye uno de los pilares de la Mecánica Cuántica, siendo una pieza clave para entender el comportamiento de múltiples partículas que interactúan en un sistema cuántico. Desarrollada por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926 [68], esta ecuación engloba la función de onda, una descripción matemática del estado cuántico de un sistema, y sirve de eje en la formulación de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La ecuación de Schrödinger para múltiples cuerpos permite describir la energía y el comportamiento de las partículas subatómicas un sistema determinado, como por ejemplo los electrones en una red cristalina. Esta ecuación diferencial parcial describe la evolución temporal de la función de onda, captando la interacción dinámica de partículas sometidas a un campo de energía potencial. La ecuación es intrínsecamente compleja, lo que refleja la propia naturaleza de los sistemas cuánticos.

En su forma más general, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para múltiples cuerpos puede expresarse utilizando la **Ecuación (3)**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x, t), \quad (3)$$

donde  $\Psi$  representa la función de onda que es dependiente del tiempo tanto como del espacio,  $\hbar$  es la constante de Plank reducida,  $t$  es el tiempo y  $\hat{H}$  es el operador llamado Hamiltoniano, que engloba la energía total del sistema. Para un sistema con múltiples partículas, el Hamiltoniano incluye términos de energía cinética y potencial para cada partí-

cula, así como términos de interacción que explican las fuerzas entre las partículas (correlación e intercambio). Una vez resuelta la ecuación, el sistema quedará caracterizado por la función de onda  $\Psi$ .

Asimismo, para un sistema con  $N$  electrones y  $M$  núcleos, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo adopta la siguiente forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, t), \quad (4)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_j$  son las coordenadas espaciales de los electrones y los núcleos, respectivamente. El reto de resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema con múltiples electrones y núcleos reside en la alta dimensionalidad del problema. La función de onda depende de  $3N$  coordenadas espaciales para los electrones y  $3M$  coordenadas espaciales para los núcleos, lo que hace que la solución analítica exacta sea inviable computacionalmente para sistemas realistas.

Con el objeto de lograr que la **Ecuación (4)** sea más manejable, a menudo se recurre a la siguiente simplificación, denominada “aproximación de Born-Oppenheimer” [69].

## 2.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar las respuestas a las perturbaciones externas de los núcleos y los electrones, bajo la suposición de que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones. Como resultado, la función de onda electrónica puede obtenerse para una configuración nuclear fija, y la energía total puede minimizarse con respecto a las coordenadas nucleares. Esta separación del movimiento electrónico y nuclear simplifica el tratamiento de la dinámica del sistema. La función de onda electrónica dependerá fundamentalmente de las coordenadas nucleares, y el movimiento nuclear se regirá por un conjunto independiente de ecuaciones.

$$\Psi_{\text{total}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Psi_{\text{electrones}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \times \Psi_{\text{núcleos}}(\mathbf{R}_j) \quad (5)$$

Una de las implicaciones de esta aproximación es que no tiene en cuenta los efectos de correlación electrónica, ya que se basa en el supuesto de que los cambios en la posición nuclear se producen lentamente en comparación con los cambios en las funciones de onda electrónicas, de forma que los electrones pueden alcanzar su estado fundamental antes

de que se produzca el cambio de potencial nuclear. Esta simplificación resulta problemática en situaciones en las que las correlaciones electrónicas son significativas. En un sistema real, los electrones que poseen el mismo espín intentarán distanciarse mientras que, los electrones con espín diferente intentarán agruparse tal y como lo indica el principio de exclusión de Pauli. Estas energías de repulsión y de atracción se denominan **energía de intercambio** y **energía de correlación**, respectivamente. Una aproximación que permite abordar esta última fue presentada en 1928 por Douglas Rayner Hartree [\[70\]](#).

## 2.5 Aproximación de Hartree

Esta aproximación ofrece un tratamiento refinado de la estructura electrónica de los sistemas de múltiples cuerpos, superando las limitaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer. La esencia de la aproximación de Hartree reside en la consideración de las interacciones electrón-electrón, reconociendo la repulsión mutua entre electrones, por lo que esta aproximación permite tratar la **energía de correlación**.

En la aproximación de Hartree, la función de onda electrónica se aproxima como un producto de funciones de onda de un solo electrón, en el que cada electrón experimenta un potencial efectivo  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)$  debido a la presencia de todos los demás electrones tal y como lo expresa la **Ecuación (7)**:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \times V_{\text{electrones}}(\mathbf{r}_i), \quad (6)$$

donde  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$  es el potencial debido a los núcleos mientras que  $V_{\text{electrones}}(\mathbf{r}_i)$  representa la interacción Culombiana entre electrones.

La ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos se reduce así a un conjunto de ecuaciones acopladas de un solo electrón, conocidas como ecuaciones de Hartree. La expresión de la solución de onda de Hartree queda entonces representada por la **Ecuación (7)**:

$$\Psi_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \times \psi_2(\mathbf{r}_2) \times \dots \times \psi_N(\mathbf{r}_N), \quad (7)$$

donde  $\Psi_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}_i)$  es la función de onda para N electrones mientras que  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  es la función de onda de un solo electrón correspondientes al electrón i.

Estas soluciones a las ecuaciones de Hartree son un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales acopladas y describen el movimiento de cada electrón en el potencial efectivo generado por todos los demás electrones y el potencial externo de los núcleos atómicos. La función de onda de Hartree es un estado producto, lo que significa que asume que los electrones no interactúan y no muestran ningún efecto de correlación más allá del campo efectivo. Aunque esta aproximación simplifica el tratamiento matemático del problema de muchos cuerpos, no tiene en cuenta la **energía de intercambio**. Una corrección a esto fue propuesta en 1930 por Vladimir Fock. A diferencia de la función de onda de Hartree, que supone electrones que no interactúan por fuera del campo efectivo, la función de onda corregida incorpora el principio de antisimetría mediante el uso de determinantes de Slater. Esta aproximación se la conoce como el método de Hartree-Fock [71].

## 2.6 Teoría del Funcional de la Densidad: DFT

La Teoría Funcional de la Densidad (DFT) emerge como una alternativa a los métodos tradicionales de la Mecánica Cuántica basados en la función de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$ , proporcionando una vía distinta y eficiente para modelar sistemas electrónicos. En efecto, los métodos convencionales se enfrentan a retos computacionales muy demandantes al intentar construir una función de onda que describa en forma exhaustiva todo un sistema, particularmente en presencia de un gran número de electrones y núcleos, ya que la función de onda depende de  $3N$  coordenadas espaciales. Por el contrario, DFT adopta la densidad de electrones  $\rho(\mathbf{r}_i)$  como variable fundamental, la cual depende sólo de 3 coordenadas espaciales, lo cual simplifica enormemente la resolución de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos. Aquí radica la importancia de DFT, la cual, inspirada en modelos como el de Thomas-Fermi, racionaliza su análisis centrándose en la distribución de la densidad electrónica para obtener la energía del sistema.

### 2.6.1 Modelo de Thomas-Fermi

El modelo de Thomas-Fermi desarrollado en la década del 1920 por ambos físicos de manera independiente [72, 73], está basado en la mecánica estadística clásica y propone la utilización de un funcional de la función de densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  en lugar de la función de onda para estimar la energía cinética y potencial de un sistema de muchos cuerpos. Un funcional es una función matemática que a partir de otra función (en este caso la densidad electrónica) proporciona un número (en este caso la energía).

En el modelo de Thomas-Fermi se asume que los electrones están distribuidos uniformemente en el volumen ocupado por el átomo, suposición que se conoce como modelo de gas de electrones uniforme y permite simplificar considerablemente el cálculo de la energía potencial. En consecuencia, las ecuaciones para las energías potencial y cinética se pueden expresar en función de la densidad electrónica como se indica en (8) y (9):

$$V_{\text{electrons}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8)$$

$$\hat{T}(\mathbf{r}) = \frac{3h^2}{10} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{5}{3}} d^3\mathbf{r} \quad (9)$$

Aunque este modelo supuso un avance conceptual y constituyó un primer paso hacia la elaboración de la Teoría del Funcional de la Densidad, su naturaleza clásica y la falta de consideraciones cuánticas limitaron su precisión, sobre todo a la hora de describir el comportamiento de los electrones cerca del núcleo y de captar los efectos cuánticos, ya que la energía cinética sólo se aproxima, y la energía potencial no considera la correlación entre electrones.

### 2.6.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Estos teoremas, formulados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en la década de 1960 [74], representan una pieza clave en el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad. Surgieron como respuesta a las limitaciones del modelo de Thomas-Fermi, y sentaron las bases para un enfoque más riguroso y versátil de los cálculos de Mecánica Cuántica. En esencia, se trata de dos teoremas fundamentales, los cuales abordan el reto de describir la estructura electrónica de un sistema en el contexto de la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos utilizando la densidad electrónica como variable básica.

El **primer teorema** de Hohenberg-Kohn afirma que, para un potencial externo dado, la densidad de electrones en el estado fundamental está determinada de forma unívoca. Este teorema cambia fundamentalmente el enfoque de la determinación explícita de la función de onda, como se persigue tradicionalmente en los métodos tradicionales, a la utilización de la densidad de electrones, más fácilmente accesible. El **segundo teorema** de Hohenberg-Kohn lleva más lejos este principio fundamental. Afirma que, si dos potenciales externos diferentes conducen a densidades de electrones diferentes, entonces los propios potenciales externos deben ser diferentes. En otras palabras, diferentes potenciales externos no pueden dar lugar a la misma densidad de electrones en estado fundamental, lo que garantiza la unicidad de la correspondencia entre el potencial y la densidad de electrones.

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{única}} n(\mathbf{r}) \quad (10)$$

$$V_{\text{ext}}^{(I)}(\mathbf{r}) \neq V_{\text{ext}}^{(II)}(\mathbf{r}) \rightarrow n^{(I)}(\mathbf{r}) \neq n^{(II)}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Las **Ecuaciones (10)** y **(11)** refuerzan la idea de que el potencial externo determina unívocamente la densidad electrónica y viceversa. Sin embargo, estas ecuaciones no especifican cómo obtener la energía relacionada con las interacciones electrón-electrón  $E_{ee}(\rho)$  ni tampoco la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Afortunadamente, un año después, Walter Kohn y Lu Jeu Sham propusieron una forma de aproximar las interacciones electrón-electrón.

### 2.6.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham idearon un modelo para resolver la ecuación de Schrödinger mediante la función de densidad, utilizando los teoremas de Hohenberg-Kohn para resolver los problemas que hacían inexacto el método de Thomas-Fermi [75]. Su método propone encontrar un conjunto de electrones no interactuantes que reproduzca la densidad de electrones deseada, a partir de una serie de ecuaciones, denominadas posteriormente ecuaciones de Kohn-Sham. Las dos ecuaciones principales de este conjunto son la **Ecuación (12)** de autovalores y la **Ecuación (13)** del potencial.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (12)$$

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{elect}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

donde  $\phi_i(\mathbf{r})$  son los orbitales de Kohn-Sham para el electrón  $i$ ,  $\epsilon_i$  son los autovalores de Kohn-Sham asociados al electrón  $i$ ,  $V_{KS}(\mathbf{r})$  es el potencial de Kohn-Sham,  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  es el potencial externo debido a los núcleos,  $V_{\text{elect}}(\mathbf{r})$  representa la interacción electroestática clásica y  $V_{xc}(\mathbf{r})$  es el potencial que considera los efectos de intercambio-correlación.

Estas ecuaciones proporcionan una solución elegante y práctica, que une los fundamentos teóricos de los teoremas de Hohenberg-Kohn con un enfoque factible desde el punto de vista computacional. La clave para resolver estas ecuaciones es el término relacionado con los efectos de intercambio-correlación  $V_{xc}(\mathbf{r})$ , el cual está dado por la **Ecuación (14)**:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (14)$$

Sin embargo, no es posible obtener una descripción enteramente exacta de la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , por lo que es necesario recurrir a aproximaciones del término de intercambio-correlación. Algunas de estas aproximaciones serán presentadas en las secciones subsecuentes.

### 2.6.4 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Como ya discutido en la sección anterior, el potencial de intercambio-correlación  $V_{xc}(\mathbf{r})$  es un componente clave para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. Este potencial abarca los efectos de las interacciones electrón-electrón que son difíciles de describir con precisión. Debido a las complejidades inherentes, se emplean diversas aproximaciones para que los cálculos sean viables desde el punto de vista computacional, manteniendo al mismo tiempo una precisión razonable. A continuación, se describirán las aproximaciones más utilizadas en el ámbito del modelado teórico de materiales.

#### LDA (Aproximación de la densidad local):

La aproximación local de la densidad fue presentada por Kohn-Sham [74] y supone que la energía de intercambio-correlación en un punto concreto del espacio depende sólo de la densidad local de electrones en ese punto, simplificación que reduce enormemente la complejidad computacional. El funcional LDA puede expresarse entonces de acuerdo a la Ecuación (15):

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (15)$$

donde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  es la energía de intercambio-correlación por electrón para un gas homogéneo con densidad  $n(\mathbf{r})$ . Aunque la aproximación LDA proporciona una descripción sencilla y a menudo precisa de muchos sistemas, puede fallar al intentar describir el comportamiento de electrones fuertemente correlacionados, como en el caso de los metales de transición.

#### GGA (Aproximación del Gradiente Generalizado):

La aproximación del gradiente generalizado fue introducida por John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof en 1996 y va un paso más allá de la densidad local, ya que incluye la variabilidad de la densidad electrónica al considerar el gradiente de la densidad [76]. Esta complejidad añadida captura los efectos no locales, perfeccionando la precisión de la aproximación al conducir a una mejor descripción de los sistemas moleculares y los materiales con electrones localizados. El funcional GGA se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[\mathbf{n}] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (16)$$

Para ambas aproximaciones, la energía de intercambio-correlación puede expresarse como una suma de las contribuciones de intercambio y las de correlación, las cuales se consideran de forma separada:

$$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})), \quad (17)$$

La elección entre LDA y GGA depende fundamentalmente del sistema específico bajo estudio. Mientras que LDA es eficiente desde el punto de vista computacional y a menudo suficiente para muchas aplicaciones, GGA ofrece una mayor precisión para sistemas con densidad electrónica variable (inhomogéneos) y estructuras complejas. Los investigadores suelen ponderar el equilibrio entre precisión y coste computacional a la hora de seleccionar la aproximación de intercambio-correlación adecuada para los cálculos DFT.

Uno de los funcionales GGA más utilizados es el funcional PBE, cuyo acrónimo corresponde a los apellidos de los autores: Perdew, Burke y Ernzerhof. A pesar de su éxito, es importante señalar que ningún funcional es óptimo para todos los sistemas y que su elección depende a menudo de las características específicas del material a investigar. Una alternativa suelen ser los funcionales híbridos, los cuales introducen una energía de intercambio-correlación llamada Hartree-Fock  $E_{xc}^{HF}(\mathbf{r})$  y un parámetro de combinación  $\alpha$  (también llamado parámetro de selección), obteniendo así la **Ecuación (18)** para la energía total:

$$E_{total}(\mathbf{r}) = E_{KS}(\mathbf{r}) + \alpha \left( E_{xc}^{HF}(\mathbf{r}) - E_{xc}^{DFT}(\mathbf{r}) \right), \quad (18)$$

Esta inclusión estratégica del intercambio Hartree-Fock mejora el tratamiento de los efectos de correlación no locales, proporcionando una descripción más precisa de las interacciones electrónicas [77]. Sin embargo, la mayor precisión de los funcionales híbridos implica una desventaja: son muy costosos desde el punto de vista computacional. La demanda de los requerimientos de cómputo aumenta con el grado de intercambio Hartree-Fock, lo que exige recursos sustanciales para cálculos de alta precisión. La elección del parámetro de combinación se convierte así en un delicado compromiso entre precisión y viabilidad computacional. Los valores más altos de  $\alpha$  aumentan la precisión, pero también incrementan significativamente el costo computacional.

### 2.6.5 Corrección de Hubbard: DFT+U

Los óxidos de los metales de transición constituyen un caso particular en el modelado de semiconductores mediante DFT. Estos materiales poseen orbitales “d” parcialmente ocupados, lo que ocasiona una correlación muy fuerte entre esos electrones e induce que los modelos basados tanto en LDA como en GGA conduzcan a errores considerables al evaluar las propiedades electrónicas de estos sistemas. Para corregir esta dificultad, Dudarev *et al.* [78] propusieron agregar un término de repulsión llamado “ $U$ ” que permite introducir las interacciones electrónicas localizadas, de acuerdo al método desarrollado por John Hubbard en 1963 [79]. De esta forma, el hamiltoniano corregido  $H_{\text{DFT+U}}$  se podría expresar de la siguiente manera:

$$H_{\text{DFT+U}} = H_{\text{DFT}} + H_{\text{U}}, \quad (19)$$

donde  $H_{\text{DFT}}$  representa el hamiltoniano estándar que incluye la energía cinética y potencial, mientras que  $H_{\text{U}}$  es el término Hubbard que incorpora las interacciones de Coulomb *in situ* y ajusta los niveles de energía de los orbitales relevantes. El término  $U$  de Hubbard penaliza la doble ocupación de electrones con espines opuestos en el mismo orbital, considerando de forma efectiva las fuertes correlaciones electrón-electrón en los óxidos de metales de transición. Esta modificación permite así corregir la descripción DFT estándar, proporcionando una representación más precisa de la estructura electrónica en materiales con interacciones electrónicas localizadas [80].

## 2.7 Parámetros fundamentales del método computacional

En esta Tesis, los sistemas bajo estudio están constituidos por óxidos metálicos semiconductores que pueden describirse mediante estructuras cristalinas. Estas estructuras presentan una simetría periódica caracterizada por una determinada celda unidad, la cual puede utilizarse para reducir dramáticamente la cantidad de átomos que deben considerarse al realizar los cálculos. Particularmente, en el modelado basado en la Teoría del Funcional de la Densidad intervienen varios parámetros fundamentales que determinan la precisión, la calidad y los costos computacionales de los cálculos, los cuales serán presentados en las siguientes subsecciones.

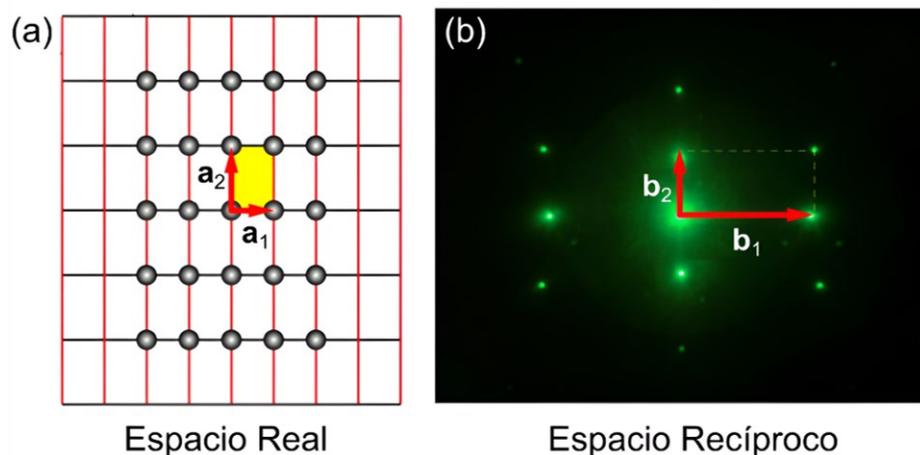
### 2.7.1 Redes cristalinas y espacio recíproco

Las estructuras cristalinas representan la disposición tridimensional de átomos o iones dentro de un cristal. La repetición periódica de una celda unidad define la red cristalina, dando lugar a propiedades características como la simetría traslacional y el orden de largo alcance. Cada red cristalina se corresponde con una red única en el espacio recíproco, y la relación entre ellas se manifiesta a través de los vectores de red recíproca.

En el estudio de los materiales cristalinos, el espacio recíproco es una construcción matemática fundamental íntimamente relacionada con la disposición periódica de los átomos. El espacio recíproco proporciona una poderosa herramienta para comprender la naturaleza ondulatoria de las partículas dentro del cristal y es indispensable en diversas ramas de la Física y de la Química de los materiales. Este se obtiene a partir de la transformada de Fourier de la red en espacio real y representa las frecuencias espaciales asociadas a la disposición periódica de los átomos en un cristal. Matemáticamente, si  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son los vectores primitivos de la red que definen la red del espacio real, los vectores recíprocos de la red  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  vienen dados por la **Ecuación (20)**:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)}, \quad (20)$$

donde,  $i, j$  y  $k$  denotan permutaciones cíclicas de 1, 2 y 3, lo que garantiza un sistema de coordinación orientado a la derecha. Los vectores recíprocos de la red se expresan en unidades de longitud recíproca. Ambos espacios se ilustran en la **Figura 2.11**.



**Figura 2.11:** Representaciones del (a) espacio real y (b) espacio recíproco de una red cristalina rectangular. Adaptado de [81].

Finalmente, la celda de menor volumen posible que sigue siendo capaz de representar a la red cristalina sin generar superposiciones ni espacios vacíos se llama **celda primitiva**. En particular se denomina **celda de Wigner-Seitz** a la celda primitiva que respeta al máximo las simetrías de una red, definiendo para cada punto un espacio que resulta más cercano a ese punto que a cualquier otro punto de la red. Cualesquiera sean los vectores primitivos considerados, la celda de Wigner-Seitz queda delimitada al conectar con segmentos los puntos vecinos cercanos y tomar los planos normales que bisecan esos segmentos. Su transformación al espacio recíproco se conoce como **primera zona de Brillouin**, cuya utilidad en la representación de sistemas periódicos se describirá a continuación.

### 2.7.2 Teorema de Bloch

Este teorema, que debe su nombre al físico Felix Bloch [82], constituye una herramienta fundamental en la descripción del comportamiento de los electrones en materiales periódicos, ya que establece una conexión entre el potencial periódico de un cristal y las funciones de onda de sus electrones, representadas en forma simplificada como ondas planas. Matemáticamente, expresa la función de onda de un electrón en un cristal como producto de una función periódica y una onda plana:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda asociado con la periodicidad de la red cristalina,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función periódica con la misma periodicidad del cristal mientras que el término  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  está relacionado con el comportamiento de onda plana asignado a los electrones. Esta representación simplifica el tratamiento de los electrones en los cristales, facilitando la discretización de la primera zona de Brillouin mediante un conjunto finito de puntos  $\mathbf{k}$ .

### 2.7.3 Ondas planas y energía de corte

Es posible obtener una representación sumamente simple de las ecuaciones de Kohn-Sham al utilizar ondas planas para realizar la expansión de las funciones de ondas en sistemas periódicos. Considerando el teorema de Bloch, la **Ecuación (13)** del potencial de Kohn-Sham puede escribirse de la siguiente forma:

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \bar{V}_{\text{KS}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (22)$$

donde  $\bar{V}_{\text{KS}}(\mathbf{G})$  es la transformada de Fourier del potencial de Kohn-Sham y  $\mathbf{G}$  representa los vectores del espacio recíproco. La precisión de esta expansión está controlada por la **energía de corte**,  $E_{\text{cut}}$ , la cual fija la energía máxima de las ondas planas incluidas en la expansión, lo cual es lo mismo que decir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (23)$$

La elección de una energía de corte adecuada es un delicado equilibrio entre la precisión y los costes del cálculo computacional. Normalmente se realizan pruebas de convergencia rigurosas para garantizar que la  $E_{\text{cut}}$  es suficiente para el nivel de precisión requerido por el sistema. De esta forma es posible aumentar la precisión simplemente incrementando el valor de  $E_{\text{cut}}$ , lo cual no es posible en métodos basados en funciones localizadas en lugar de ondas planas.

#### 2.7.4 Puntos $\mathbf{k}$

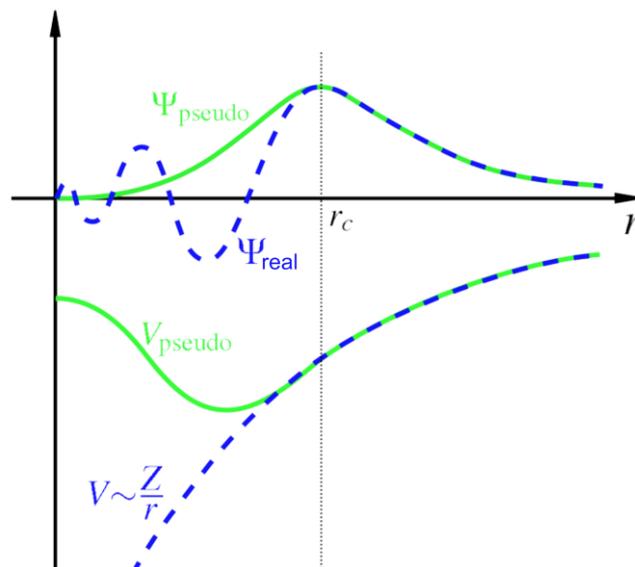
Al combinar el teorema de Bloch con el concepto de espacio recíproco, es posible describir un sistema periódico infinito mediante un sistema finito centrado en la primera zona de Brillouin, la cual debe discretizarse utilizando un conjunto de puntos  $\mathbf{k}$ . La elección de la densidad de la malla de puntos  $\mathbf{k}$  influye directamente en la precisión de los cálculos, ya que las rejillas más densas proporcionan representaciones más precisas de los estados electrónicos. Suelen emplearse diversos esquemas especiales para garantizar un muestreo eficaz y sistemático, como por ejemplo la rejilla de Monkhorst-Pack [83], en la que los puntos  $\mathbf{k}$  están distribuidos homogéneamente en filas y columnas acordes a la forma de la zona de Brillouin. Sin embargo, el costo computacional aumenta con el número de puntos  $\mathbf{k}$ , por lo que resulta imprescindible optimizar cuidadosamente la densidad de la malla en función de las características específicas del material investigado.

### 2.7.5 Pseudopotenciales

Una de las desventajas de utilizar ondas planas es que necesariamente debe emplearse una cantidad excesivamente elevada para representar en forma adecuada tanto los estados de electrones localizados como así también aquellos más cercanos al núcleo, formando capas cerradas. Para hacer frente a estos retos se desarrolló la aproximación del pseudopotencial, introducida por primera vez por Hans Hellman en 1934, la cual permite describir eficazmente los electrones cercanos al núcleo sustituyendo sus efectos (potencial iónico) por un potencial efectivo (pseudopotencial débil) [84], como puede observarse en la **Ecuación (24)**:

$$\hat{H}_{\text{pseudo}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{pseudo}}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

La función de onda real y la correspondiente al pseudopotencial coinciden a partir de un determinado radio de corte  $r_c$ , mientras que para distancias menores la pseudo-función es más suave y puede representarse mediante un número mucho menor de ondas planas (ver **Figura 2.12**). Esta estrategia no sólo acelera la convergencia al reducir el coste computacional, sino que también proporciona una representación más localizada de la densidad de electrones alrededor de los núcleos atómicos.



**Figura 2.12:** Función de onda correspondiente al potencial de Coulomb (azul) y al pseudopotencial (verde).

Se han construido diferentes tipos de pseudopotenciales adaptados a los distintos métodos teóricos. En esta Tesis se aplicarán los pseudopotenciales desarrollados por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), los cuales no incluyen parámetros empíricos y han sido ampliamente utilizados para modelar diversos materiales, permitiendo una adecuada descripción de muchas propiedades dependientes de la energía total [85].

## 2.8 Código de cálculo empleado en esta Tesis: VASP

El programa VASP (por sus siglas *Vienna Ab initio Simulation Package*) constituye una herramienta ampliamente difundida en el campo de la Ciencia Computacional de Materiales. Desarrollado por Jürgen Hafner y sus colaboradores de la Universidad de Viena en la década de 1990, VASP es mundialmente conocido por permitir la realización de cálculos de Mecánica Cuántica de primeros principios, es decir, basados únicamente en leyes físicas fundamentales, sin incluir información específica del sistema a modelar. El código ofrece a los investigadores una plataforma versátil para explorar propiedades muy diversas de los materiales, tanto electrónicas como mecánicas, físico-químicas y ópticas [86-89]. Basado en los principios de la Teoría del Funcional de la Densidad, VASP hace uso de diversos funcionales de intercambio-correlación, como la aproximación de densidad local y la aproximación de gradiente generalizado. Además, emplea un conjunto de bases de ondas planas junto con pseudopotenciales, lo que proporciona un medio flexible y eficaz para representar tanto las funciones de onda electrónicas como los electrones más cercanos al núcleo [90, 91], con un costo computacional razonable.

La mayoría de los algoritmos disponibles en VASP resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham a través de una diagonalización matricial iterativa, siguiendo un esquema de gradiente conjugado o bien una minimización residual. El proceso iterativo comienza con el cálculo del estado electrónico fundamental de la geometría de partida, luego se calculan las fuerzas sobre los átomos y a continuación se construye una nueva geometría que permita disminuir las fuerzas obtenidas. Estos pasos se repiten hasta alcanzar un criterio de convergencia previamente determinado, el cual por lo general establece una diferencia de energía máxima de  $10^{-4}$  eV entre ciclos consecutivos. Dicho proceso resulta accesible computacionalmente incluso para sistemas basados en metales de transición, los cuales poseen una estructura electrónica compleja alrededor del nivel de Fermi.

## 2.9 Evaluación computacional de propiedades optoelectrónicas

Una vez realizados los cálculos DFT de un sistema particular y obtenida la energía total del estado fundamental, pueden utilizarse las funciones de onda de Kohn-Sham para describir propiedades relevantes de los materiales modelados. Particularmente, en esta Tesis se evaluaron propiedades electrónicas y ópticas [92], de especial interés en óxidos metálicos semiconductores aplicados a celdas fotovoltaicas.

### 2.9.1 Estructura electrónica mediante densidad de estados

La densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) constituye una herramienta sumamente importante capaz de proporcionar una distribución completa de los estados electrónicos en los distintos niveles de energía. Los diagramas DOS ofrecen una representación visual de la disponibilidad de estados electrónicos dentro de un material. Los picos y espacios en una curva DOS revelan información crítica sobre la estructura electrónica del material, ayudando a identificar la energía de banda prohibida, las transiciones electrónicas y la naturaleza general de los estados energéticos. La relación entre la DOS ( $D(E')$ ) y la estructura electrónica se expresa a través de la integral de la densidad de estados:

$$N(E) = \int_{-\infty}^E D(E')dE', \quad (25)$$

Así, la integral de la densidad de estados total (TDOS) hasta un determinado nivel de energía proporciona el número de estados electrónicos hasta dicha energía. Por ejemplo, la integral de la curva hasta el nivel de Fermi da como resultado el número total de orbitales ocupados. La curva TDOS puede dividirse conforme a las contribuciones particulares debidas a determinados orbitales o átomos, lo cual conduce a la densidad de estados proyectada (PDOS).

### 2.9.2 Cargas atómicas mediante el método de Bader

Este método, desarrollado por Richard Bader en 1990, permite obtener la distribución de cargas dentro de un material [93]. Para ello, la carga total de un sistema se divide en contribuciones atómicas denominadas “cargas de Bader”, cuyo análisis permite revelar información específica sobre los fenómenos de transferencia de carga entre átomos. La estrategia consiste en asignar a cada átomo un volumen específico (el “volumen de Bader”), definido mediante superficies divisorias insertadas en los mínimos de densidad entre los

átomos, de modo que la carga electrónica de cada átomo es la carga dentro del correspondiente volumen de Bader. De esta forma, la carga de Bader de un átomo ( $Q_i$ ) puede expresarse como la integración de la densidad de carga ( $\rho(\mathbf{r})$ ) dentro del volumen de Bader correspondiente a ese átomo:

$$Q_i = \int_{\text{Átomo } i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (26)$$

El análisis de cargas de Bader es una herramienta de suma utilidad para dilucidar la naturaleza de los enlaces químicos y las principales transferencias de carga desarrolladas en un determinado sistema, lo cual facilita significativamente la comprensión del comportamiento electrónico de los materiales.

### 2.9.3 Enlace químico mediante el método DDEC6

Desarrollada recientemente por Manz y Limas, la sexta versión del método de análisis electrostático y químico derivado de la densidad (DDEC6, por sus siglas en inglés) lleva a cabo una evaluación de la población de solapamiento (OP) para estimar las cargas atómicas netas (NACs) y varias propiedades de enlace cuya obtención se dificulta a través de otros métodos de asignación de cargas [94-97]. Por ejemplo, en materiales con atractores no nucleares el método de Bader no puede generar NACs debido a que encuentra máximos locales en la densidad electrónica en posiciones diferentes a las de los núcleos atómicos, produciendo átomos fantasmas. Además, en el método DDEC6 el costo computacional tiene una relación lineal con la cantidad de átomos, mientras que en muchos de los métodos computacionales desarrollados anteriormente dicha relación es exponencial [98]. La estrategia propuesta por Manz y Limas permite obtener la carga atómica de un átomo  $i$  restando de su número atómico  $Z_i$  la suma de las poblaciones de solapamiento ( $Q_{OP}$ ) con sus átomos vecinos:

$$q_i = Z_i - \sum_j Q_{OP,i,j} \quad (27)$$

Esta formulación ofrece una representación refinada y dinámica de cómo se distribuyen los electrones en un material, teniendo en cuenta la compleja interacción de la densidad electrónica entre pares atómicos adyacentes.

### 2.9.4 Propiedades ópticas mediante la transformación de Kramers–Kronig

Por último, es posible evaluar el comportamiento óptico de un material mediante la transformación de Kramers-Kronig, la cual permite obtener un tensor dieléctrico  $\epsilon_{ij}(\omega)$  sumamente sensible a la estructura electrónica del sistema, que puede expresarse como la suma del índice de refracción  $n_{ij}(\omega)$  y el coeficiente de extinción  $k_{ij}(\omega)$  [99]:

$$\epsilon_{ij}(\omega) = n_{ij}(\omega) - ik_{ij}(\omega) \quad (28)$$

De esta manera, puede obtenerse el espectro de absorción tomando la parte imaginaria de la **Ecuación (28)**:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k_{ij}(\omega)}{\lambda} = E \times \frac{4\pi k_{ij}(\omega)}{hc} \quad (29)$$

donde  $E$  es la energía del fotón,  $h$  es la constante de Plank y  $c$  es la velocidad de la luz. Otro parámetro relevante es la energía de Urbach ( $E_U$ ), la cual puede calcularse extrapolando la **Ecuación (30)**:

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{E/E_U} \quad (30)$$

La energía de Urbach está relacionada con la cola de absorción en la banda de energía prohibida (cola de Urbach) que se debe a la presencia de estados defectuosos localizados, los cuales pueden atrapar electrones excitados dificultando así la transición directa a la banda de conducción (CB). Este parámetro suele emplearse para estimar desórdenes estructurales en  $\text{TiO}_2$  y otros óxidos semiconductores. De esta forma, mayores valores de  $E_U$  pueden relacionarse con menores valores de *bandgap* efectivo, lo que podría conducir a un aumento de la absorción de fotones incidentes [100]. Por consiguiente, se prefieren los semiconductores caracterizados por bajos valores de energías de Urbach para lograr un rendimiento óptimo de los dispositivos.

Aunque el enfoque basado en la transformación de Kramers-Kronig tiene muchas limitaciones, ya que descuida aspectos como la interacción electrón-hueco y los efectos excitónicos [101], puede resultar de suma utilidad ya que proporciona una descripción preliminar de las propiedades ópticas de muchos materiales.

## 3 Estado del Arte

El estudio de los métodos de síntesis, las propiedades y las estrategias de optimización de los óxidos semiconductores ha suscitado un creciente interés durante las últimas décadas. Principalmente en el área del modelado computacional, el dióxido de titanio ha sido objeto de numerosos trabajos en los que se han investigado los cambios producidos en la estructura química mediante el dopado o la generación de vacancias, como así también la adsorción superficial de moléculas orgánicas.

Este capítulo estará dedicado a la recopilación bibliográfica de los estudios más relevantes que se han llevado a cabo sobre distintas fases del  $\text{TiO}_2$  en el marco de DFT, haciendo énfasis en el polimorfo B ( $\text{TiO}_2(\text{B})$ ).

### 3.1 Modelado computacional del $\text{TiO}_2$ : Parámetros y correcciones

Previamente en la **Sección 2.6.5** se discutió sobre las implicaciones de modelar el dióxido de titanio y qué metodologías pueden implementarse para evaluar sus propiedades en el marco de DFT. Como regla general, tanto los funcionales LDA como GGA, por sí solos, no logran reproducir correctamente las propiedades optoelectrónicas de este material [102-106], mientras que algunos funcionales híbridos, como HSE03 o HSE06, pueden ofrecer una descripción parcialmente más cercana a los resultados experimentales del semiconductor, pero con un costo computacional considerablemente más elevado [107, 108].

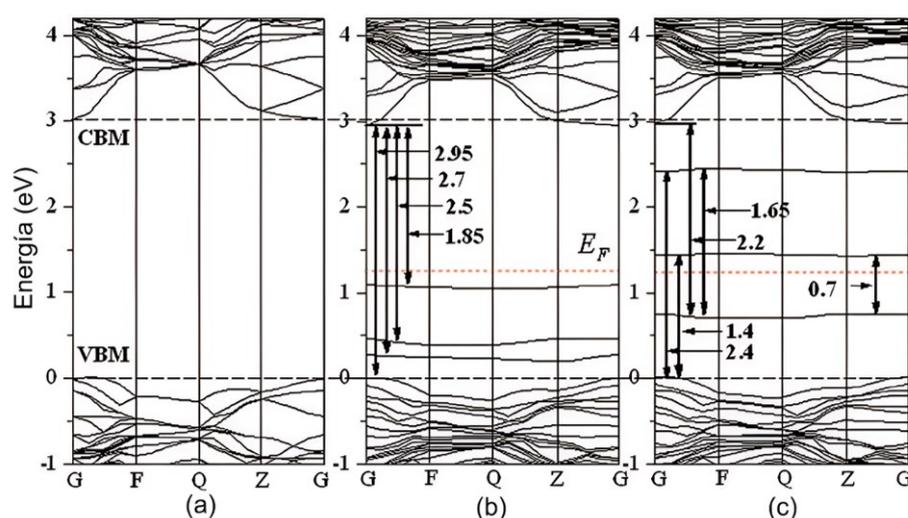
En la **Tabla 3.1** se muestra un resumen sobre los parámetros más importantes que se han utilizado para simular los diferentes polimorfos del  $\text{TiO}_2$  empleando DFT. Además, para comparar la eficacia de cada uno de los métodos empleados, también se exponen los valores de los errores porcentuales (en comparación con resultados experimentales) del cociente de los parámetros de red  $\Delta(c/a)$  y la energía de banda prohibida  $\Delta E_g$ . Se puede observar con claridad que cuando el funcional GGA se aplica sin ningún tipo de corrección, la energía de banda prohibida tiene una discrepancia de entre 15 y 35% comparado con los valores experimentales. Luego, esta diferencia se logra reducir notoriamente cuando se utiliza la corrección de Dudarev mediante el agregado del parámetro de Hubbard. Por lo tanto, a partir del análisis de la información recopilada se podría sugerir, *a priori*, que el valor indicado del parámetro de Hubbard para modelar el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  rondaría entre 3 y 5 eV.

**Tabla 3.1:** Selección de parámetros para los polimorfos del dióxido de titanio utilizando el código VASP para las simulaciones.

Polimorfo TiO <sub>2</sub>	Autores	Funcional	Energía de corte	Puntos-k	Corrección	$\Delta(c/a)$	$\Delta E_g$
Anatasa	Arroyo de Donpablo <i>et al.</i> [105]	GGA			—	+ 1,2 %	– 34,0 %
		GGA + U	600 eV	8×8×8	$U = 8,0$ eV	– 0,5 %	– 3,0 %
	Lin <i>et al.</i> [109]	HSE06			—	– 1,0 %	+ 12,5 %
		PW91 + U	500 eV	5×5×5	$U = 9,0$ eV	– 1,0 %	– 10,0 %
Rutilo	Arroyo de Donpablo <i>et al.</i> [105]	GGA			–	– 0,5%	– 38,0 %
		GGA + U	600 eV	6×6×8	$U = 10,0$ eV	+ 2,3 %	– 3,5 %
	Zhu <i>et al.</i> [110]	HSE06			—	– 0,5 %	+ 6,7 %
		GGA + U	450 eV	3×3×5	$U = 9,3$ eV	– 1,7%	– 4,5%
Brookita	Dharmale <i>et al.</i> [111]	GGA + U	110 Hartree		$U = 6,0$ eV	+ 0,5 %	– 14,7 %
		Meta GGA	140 Hartree	2×4×4	TB09	+ 0,1 %	0 %
TiO <sub>2</sub> (B)	Yahia <i>et al.</i> [112]	GGA	800 eV	2×6×4	—	+ 1,0 %	– 16,7 %
	Kong <i>et al.</i> [113]	PW91 + U	400 eV	2×3×2	$U = 3,0$ eV	– 0,5%	+ 6,7 %
	Gao <i>et al.</i> [67]	GGA + U	500 eV	2×3×2	$U = 4,2$ eV	– 0,5%	– 15,5 %

### 3.2 Defectos puntuales en TiO<sub>2</sub>: Dopado sustitucional y vacancias

Las aplicaciones más comunes del dióxido de titanio están relacionadas con la absorción de luz, por lo que la reducción de la energía de banda prohibida constituye un objetivo esencial para la obtención de dispositivos fotocatalíticos de alto rendimiento. Los científicos han investigado mediante métodos tanto teóricos como experimentales diferentes alternativas para resolver la limitada absorción óptica del TiO<sub>2</sub> a través de procesos de dopado con diferentes elementos, como por ejemplo nitrógeno [114], flúor [115], boro [116, 117] y carbono [118-120]. También se ha propuesto la modificación del material mediante la generación de vacancias de oxígeno o la hidrogenación [121]. En particular, el dióxido de titanio dopado con C ha exhibido poseer una mayor capacidad de absorción de luz en comparación con el material prístino, lo cual se ha atribuido a la disminución de  $E_g$  en combinación con la introducción de estados de impureza, comportamiento que se ha demostrado no sólo experimentalmente sino también a través de métodos basados en DFT [118-120]. Por ejemplo, Yang *et al.* [119] estudiaron mediante cálculos DFT con polarización de espín los cambios estructurales y electrónicos producidos cuando se introduce un átomo de C sustitucional en la estructura *bulk* tanto de la anatasa como del rutilo. Los resultados de su trabajo sugieren que se introducen niveles de impureza de carácter orbital C 2p (ver **Figura 3.1**) cuando el átomo de C se comporta como un anión (C@O). Por otro lado, el dopaje catiónico (C@Ti) no mostró estados de impureza, pero la energía de banda prohibida disminuyó unos 0,18 y 0,30 eV para los polimorfos anatasa y rutilo, respectivamente.

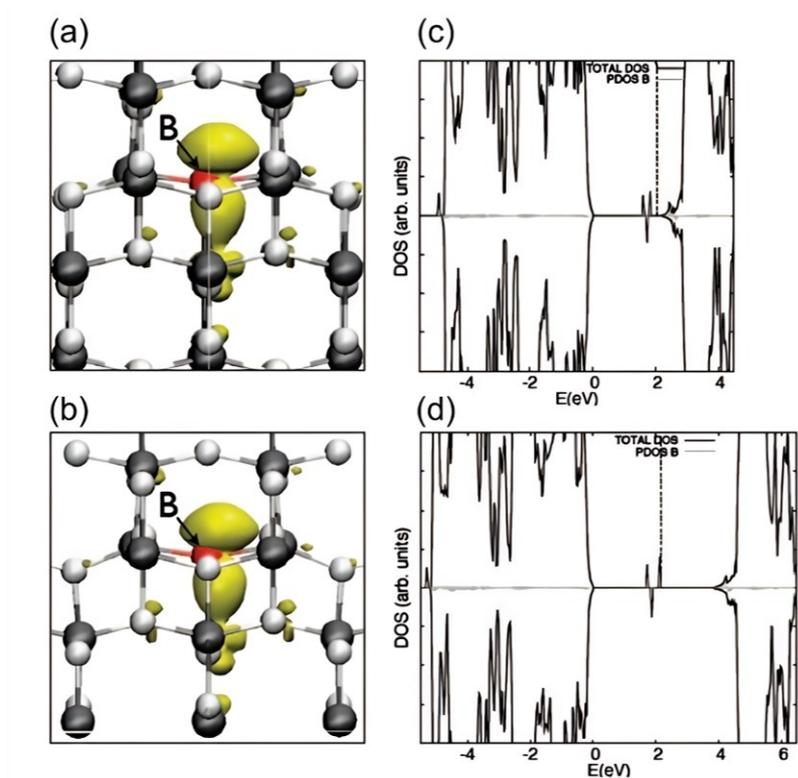


**Figura 3.1:** Diagrama de bandas para (a) anatasa pura, (b, c) espín-arriba y espín-abajo de anatasa dopada con carbono sustituyendo a un átomo de oxígeno (C@O). La línea punteada de color rojo representa el nivel de Fermi ( $E_F$ ), y las líneas discontinuas indican el mínimo de la banda de conducción (CBM) y el máximo de la banda de valencia (VBM) de la anatasa prístina. Adaptada de [119].

Asimismo, Dong *et al.* [120] sintetizaron nanomateriales mesoporosos de TiO<sub>2</sub> anatasa dopados con C mediante un método sintético ecológico que incluyó también un tratamiento postérmico. En su estudio notaron un aumento de la capacidad de absorción de luz del nanomaterial obtenido hacia la región visible, lo cual atribuyeron a la reducción de  $E_g$  no sólo por la introducción de átomos de C sino también por el recocido postérmico. Como resultado, obtuvieron un valor de temperatura óptimo para el tratamiento térmico de 200 °C, que arrojó un  $E_g$  de 2,3 eV. Sugirieron asimismo que el tratamiento postérmico podría optimizar la separación de los pares electrón-hueco debido a la disminución del número de defectos superficiales. Por otra parte, Liu *et al.* [118] sintetizaron con éxito nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa dopadas con C mediante un método sol-gel modificado, cuya actividad fotocatalítica se evaluó utilizando la toxina microcistina-LR como contaminante modelo. La introducción de átomos de C intersticiales y sustitucionales se detectó mediante análisis XPS, comprobándose que tanto el C@O como el C@Ti estaban presentes en la red. También realizaron estudios de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR), los cuales sugirieron la presencia de dos tipos de carbono: radicales centrados en el carbono (C<sup>-</sup>) junto con radicales carbonilo CO<sup>-</sup>, asignándose a este último la mayor responsabilidad del aumento de la absorción de luz visible. Más recientemente, Shayegan *et al.* [122] prepararon películas mixtas de anatasa-rutilo (80%-20%) dopadas con C en diferentes porcentajes, las cuales aplicaron a la fotodegradación del contaminante metiletilcetona (MEK). Sus resultados indican un aumento en la capacidad de absorción de luz hacia el rango visible del espectro como resultado del dopado con C, el cual atribuyeron a una reducción de  $E_g$ . Además, mediante análisis XPS concluyeron que el átomo de carbono podía estar incorporado en posición intersticial o bien sustitucional.

Con respecto al dopado con boro, Lu *et al.* [117] fabricaron una matriz de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo dopados con boro mediante la formación de una película similar a un nanotubo, aplicada a la degradación fotoelectrocatalítica del contaminante pentaclorofenol. El análisis por espectroscopía XPS permitió estimar la incorporación al TiO<sub>2</sub> de una cantidad total de boro del 7%, adoptando cada átomo de boro una disposición Ti-B-O. Además, a través de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis y de mediciones de densidad de fotocorriente se comprobó un aumento tanto de la absorción de luz como de la fotocorriente, lo cual demuestra una mejora no sólo del comportamiento óptico sino también de propiedades eléctricas como la tasa de recombinación, haciendo de este un material apro-

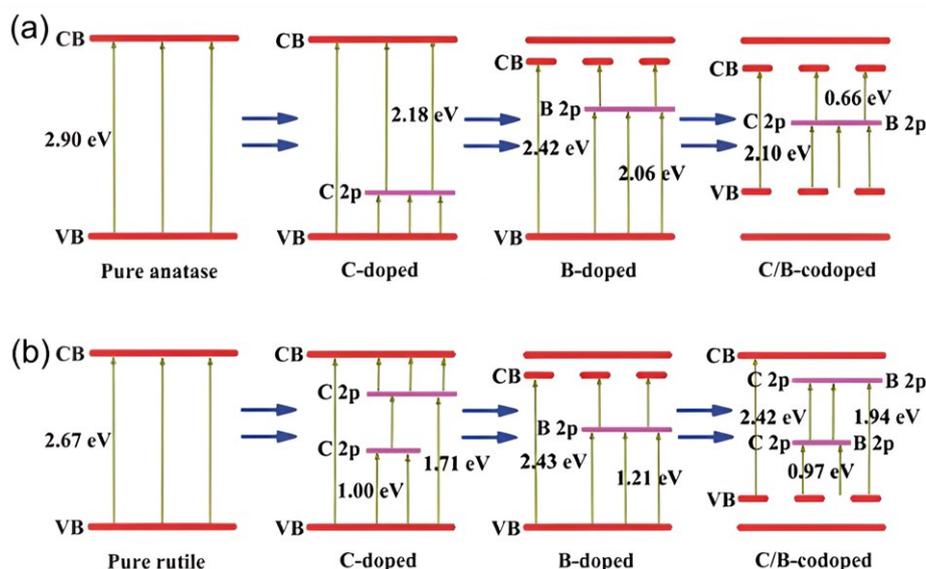
piado para aplicaciones relacionadas con la energía solar. *Su et al.* [123] también prepararon nanotubos de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo dopados con B, logrando una elevada eficiencia fotoelectrocatalítica en el proceso de degradación del colorante anaranjado de metilo. Por otro lado, *Finazzi et al.* [124] estudiaron a nivel DFT sistemas *bulk* de anatasa dopada con B proponiendo dos modelos: uno sustitucional B@O y otro intersticial en el que el boro forma una estructura BO<sub>3</sub> o BO<sub>4</sub> con los átomos de oxígeno circundantes. Los resultados obtenidos demuestran que en todos los casos se desarrollan estados de impureza intermedios, los cuales podrían conducir a un mejor desempeño óptico del TiO<sub>2</sub> dopado (ver **Figura 3.2**).



**Figura 3.2:** (a, b) Diagramas de densidad de espín de la anatasa dopada con boro y (c, d) densidad de estados utilizando los funcionales PBE y B3LYP correspondientemente. Adaptado de [124].

Por otro lado, *Lin et al.* [109] modelaron mediante DFT el proceso de codopado carbono-boro en los polimorfos anatasa y rutilo. Los resultados mostraron estados de impureza y una reducción de 0,8 eV y 0,3 eV para el dopaje C+B implementado en anatasa y rutilo, respectivamente (ver **Figura 3.3**), sugiriendo un efecto sinérgico tras la incorporación tanto de carbono como de boro que conduce a un importante desplazamiento del espectro de absorción hacia la región infrarroja. En cuanto a las aplicaciones relacionadas con la energía fotovoltaica, se realizaron investigaciones sobre nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatasa

y rutilo dopadas con carbono y boro en DSSCs con el fin de aumentar la eficiencia de conversión de potencia. En ambos casos, el dopaje muestra un aumento de la eficiencia, del tiempo de vida de los electrones y de la fotocorriente, así como una disminución de la resistencia relacionada con el transporte de electrones [125, 126].



**Figura 3.3:** Representación esquemática de la estructura de bandas para (a) anatasa y (b) rutilo puros, dopados con carbono, boro y codopado carbono-boro. Extraído de [109].

Respecto al TiO<sub>2</sub>(B), la recopilación bibliográfica realizada sólo revela la publicación de unos pocos estudios en los que se introducen elementos no metálicos en el semiconductor, la mayoría de ellos de naturaleza experimental. Yang *et al.* [127] y Kim *et al.* [128] prepararon TiO<sub>2</sub>(B) dopado con N utilizando un tratamiento hidrotérmico y un proceso de calcinación para aumentar la capacidad y mejorar la conductividad de baterías de iones de litio. Arsalani *et al.* [129] sintetizaron nanomateriales compuestos basados en TiO<sub>2</sub>(B) y nanoestructuras de carbono dopados con F mediante un proceso hidrotérmico, consiguiendo incrementar su desempeño fotocatalítico debido a un aumento de la capacidad de absorción de luz visible.

Asimismo, Gao *et al.* [67] estudiaron mediante cálculos DFT cómo se ve afectado el rendimiento electroquímico del TiO<sub>2</sub>(B) como material anódico para baterías de iones de litio al dopar este polimorfo con una serie de elementos tipo *p*, tipo *n* e isoelectrónicos. Los autores concluyen que el flúor es uno de los dopantes más promisorios, ya que posee un escaso valor de energía de formación y podría promover la difusión a gran escala de litio

en el material. Sin embargo, aunque el estudio se realizó para un gran número de elementos, se obtuvo poca información para los elementos isoelectrónicos y no se aportaron detalles particulares en lo que respecta al dopado con carbono.

Por otro lado, la incorporación de vacancias de oxígeno (OVs) en superficies de dióxido de titanio se han estudiado teóricamente de forma intensiva tanto en anatasa [130-133] como en rutilo [134-136]. Los resultados obtenidos sugieren que la generación de vacancias tanto superficiales como subsuperficiales modifica la reactividad superficial de estas fases y también altera sus propiedades electrónicas como consecuencia de la introducción de estados OV en el *bandgap*. Además, existen estudios experimentales que indican que la introducción de vacancias superficiales de oxígeno en TiO<sub>2</sub>(B) no sólo mejora sus propiedades ópticas a través de la reducción del ancho de banda prohibida, sino que también perfecciona sus atributos eléctricos al desfavorecer la recombinación de portadores de carga [137-141]. Estas modificaciones son de vital importancia en dispositivos fotoquímicos como las celdas solares y los generadores de hidrógeno, ya que un *bandgap* más estrecho permite absorber más espectro solar y, por tanto, mejorar la eficiencia de la fotoconversión.

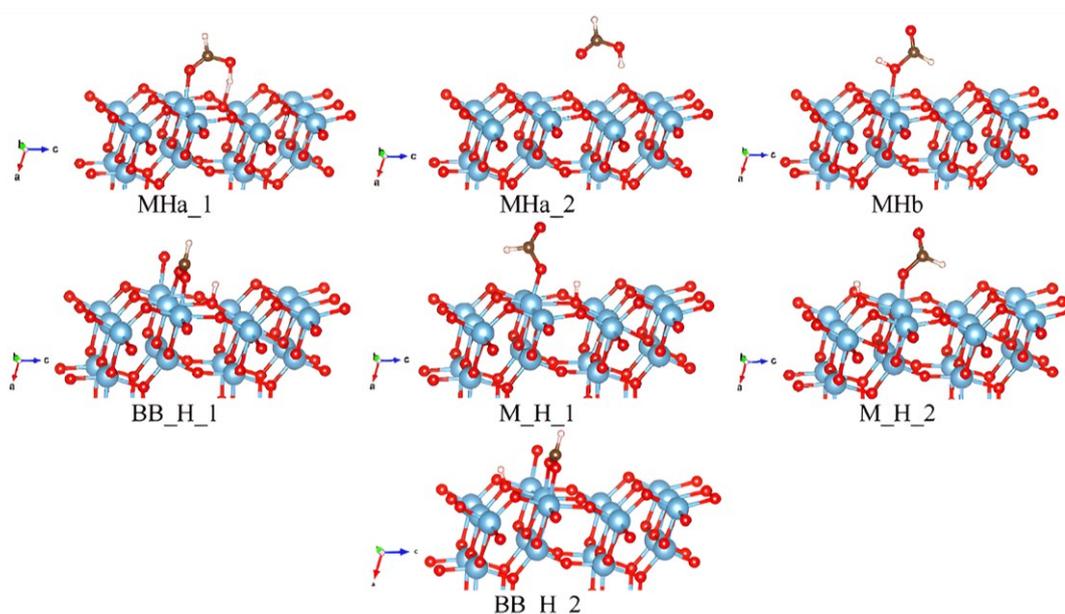
### 3.3 Superficies en TiO<sub>2</sub>: Estabilidad y reactividad.

Si bien existen numerosos estudios en los que se investigan diversas superficies del TiO<sub>2</sub>(B) mediante métodos teóricos, las evaluaciones sobre su rendimiento en DSSCs son todavía escasas. Este polimorfo posee varias superficies de bajo índice de particular interés, cada una de ellas con una estructura característica y una estabilidad relativa diferente. Vittadini *et al.* [58] analizaron la estructura y la energética de las superficies estequiométricas (001), (100), (010) y (110) de TiO<sub>2</sub>(B) empleando métodos basados en DFT. El estudio demostró que el plano (001) tiene la menor energía superficial (0,40 J m<sup>-2</sup>) y, por tanto, puede identificarse como el más estable entre todas las superficies de bajo índice del TiO<sub>2</sub>(B). Al mismo tiempo, el trabajo concluye que el plano (100) se caracteriza por una alta reactividad, denotada por su considerable valor de energía superficial (0,76 J m<sup>-2</sup>). Asimismo, como ya se adelantó en la **Sección 2.1.4**, Liu *et al.* [59] investigaron la reactividad de las superficies de bronce de titania (100) y (001) mediante cálculos DFT. Para ello analizaron la adsorción de moléculas de agua a distintos cubrimientos y calcularon la energía del proceso correspondiente a configuraciones tanto moleculares como disociativas. Sus resultados sugieren que la disociación del agua es favorable en el plano (100), lo

que podría indicar una mayor reactividad de esa superficie. Además, los enlaces Ti–O del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) no se rompieron tras la adsorción disociativa de agua, a diferencia de lo observado sobre la superficie (001) de anatasa [60].

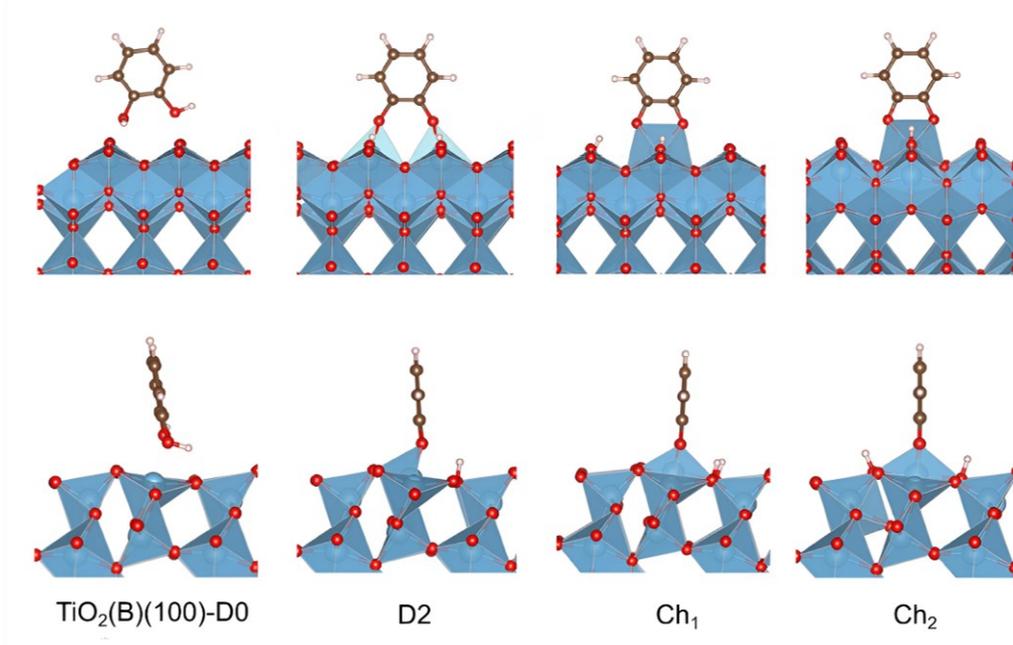
De este modo, la superficie de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) podría actuar como un sustrato más apropiado para aplicaciones catalíticas. En este sentido, Guo *et al.* [142] modelaron a nivel DFT la adsorción de moléculas de  $\text{NH}_3$  en las superficies (100) y (001) de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La investigación demostró que la energía de adsorción de  $\text{NH}_3$  en el plano (100) presentó un valor (relativo) 70% superior en comparación con el obtenido en (001), lo que sugiere que la superficie (100) tiene una estructura abierta distintiva que le confiere una mayor actividad hacia la adsorción de  $\text{NH}_3$ .

Por otro lado, Fernández-Werner *et al.* [143] estudiaron mediante métodos DFT la adsorción de ácido fórmico sobre “láminas ultrafinas” de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (001) y (100), permitiendo la relajación completa de su modelo computacional (ver **Figura 3.4**). Dado que no se congeló la posición de ningún átomo, estas láminas ultrafinas no pueden definirse formalmente como superficies tradicionales. Sus resultados mostraron que la lámina (100) tiene menor estabilidad y mayor reactividad que la (001), lo que se verificó asimismo en un mayor valor de energía de adsorción para el ácido fórmico en la superficie (100) que en la superficie (001). El análisis realizado sugiere que la reactividad de estas películas delgadas parece ser comparable a la de la anatasa, y que el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  podría actuar como una superficie semiconductor adecuada para el anclaje de colorantes DSSC con grupos carboxílicos.



**Figura 3.4:** Geometrías de adsorción del ácido fórmico sobre  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100). Extraída de [143].

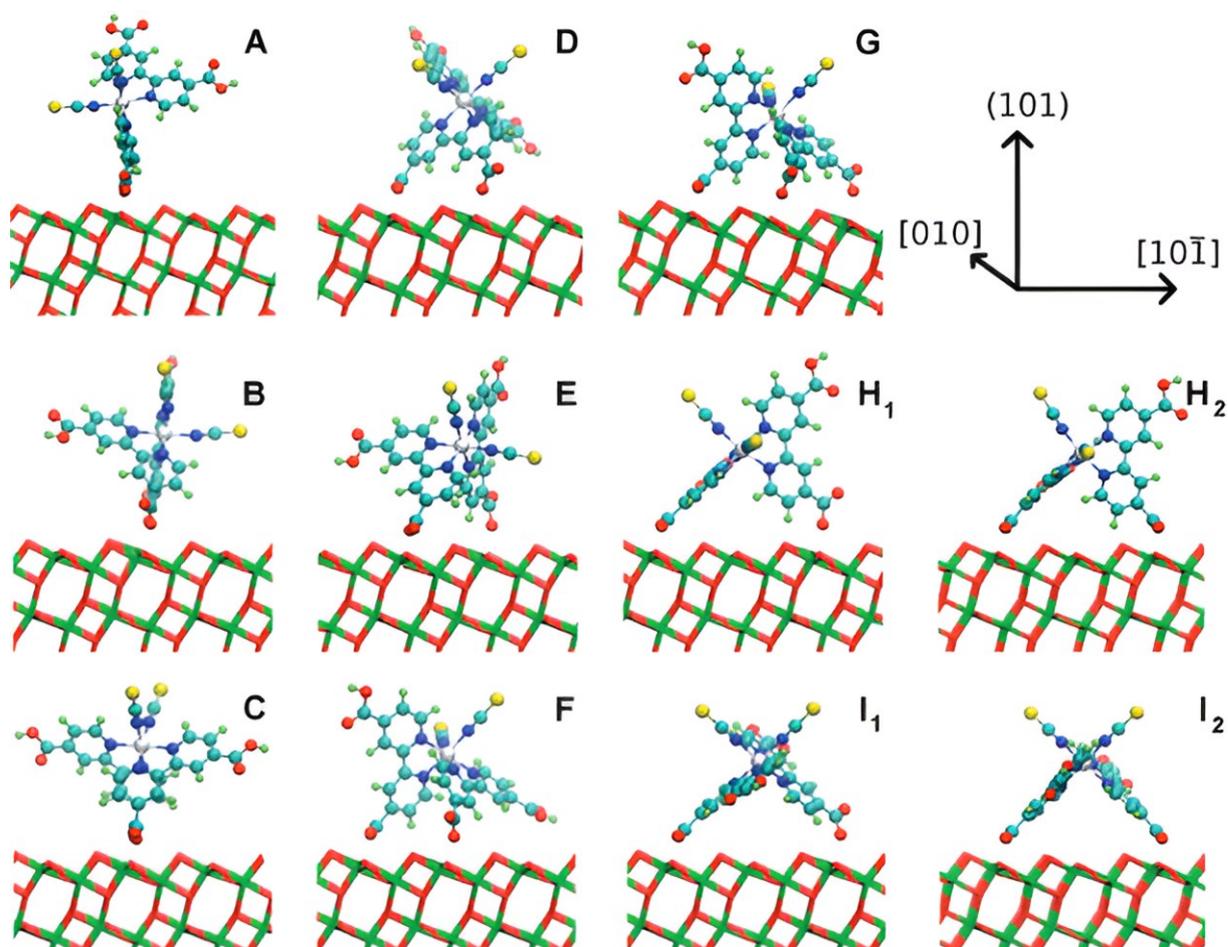
En la misma línea, German *et al.* [144] compararon a través de cálculos DFT la capacidad de adsorción y las propiedades electrónicas de las láminas (100) y (001) para aplicaciones DSSC, utilizando catecol como sensibilizador modelo (ver **Figura 3.5**). Esta molécula se adsorbe a la superficie del  $\text{TiO}_2$  a través de sus grupos hidroxilo, y es capaz de actuar como un colorante DSSC tipo-II, permitiendo una inyección directa de electrones desde su HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) a la banda de conducción (CB) del semiconductor (ver **Sección 2.1.1**). El estudio concluyó que la energía de la superficie (001) es demasiado baja para la adsorción de catecol, pero la superficie (100) presenta energías de adsorción de catecol adecuadas, siendo la configuración quelante más ventajosa para el uso en DSSCs ya que conduce a un valor de  $E_g$  más pequeño. El rendimiento de otros colorantes de tipo-II para DSSCs, como la alizarina y algunos compuestos fluorados, también se ha probado mediante métodos teóricos para celdas solares de  $\text{TiO}_2$  [145, 146]. Sin embargo, hasta donde sabemos, la investigación experimental sobre la sensibilización de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con estos tipos de colorantes aún no ha sido explorada.



**Figura 3.5:** Adsorción de catecol sobre  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) a través de configuraciones de tipo molecular D0, bi-dentada D2 y quelantes  $\text{Ch}_1$  y  $\text{Ch}_2$ . Vista frontal (figura superior) y lateral (figura inferior). Extraída de [144].

Finalmente, en las últimas décadas la comunidad científica ha reportado varios estudios en los que se emplea una molécula organometálica para sensibilizar diversas superficies de  $\text{TiO}_2$ , con el fin de estudiar la interacción molecular, así como su potencial aplicabilidad

en DSSCs [147-155]. Por ejemplo, Schiffman *et al.* [148] optimizaron a nivel DFT 11 geometrías de absorción para el colorante organometálico N719 sobre la superficie (101) de anatasa. Entre todas las geometrías ensayadas, las más estables fueron aquellas en las que se desarrolló un doble anclaje (geometrías H e I de la **Figura 3.6**). Además, se observó una fuerte dependencia de las estabildades relativas en función de la presencia/ausencia de protones en la superficie, provenientes de la disociación del colorante.



**Figura 3.6:** Anclajes propuestos para el N719 sobre la superficie (101) de anatasa. Extraído de [148].

En otro estudio, de índole teórico-experimental, Jiang *et al.* [152] analizaron mediante DFT el anclaje del N719 en las superficies (101), (100) y (001) de anatasa dopada con el lanfánido neodimio (Nd), para luego evaluar la eficiencia de prototipos DSSC fabricadas con estos materiales. El estudio arroja varias conclusiones de interés. Primero, el dopado con Nd reduce el valor de la función trabajo del material, lo cual podría ser beneficioso para promover la inyección de electrones desde el colorante hacia el semiconductor. Segundo,

al incorporar el dopante se observó un incremento en la densidad de electrones del semiconductor, provocando esto una mejora en la conductividad. Y finalmente, las celdas obtenidas mostraron un incremento de hasta el 22% (relativo) cuando se utilizaron nanopartículas de anatasa dopadas con Nd en comparación con la anatasa sin dopar, lo cual fue atribuido al mejoramiento inducido por el dopado tanto en la corriente de cortocircuito como en la tensión de circuito abierto.

Por último, cabe mencionar que hasta el momento no se han publicado estudios teóricos en los que se modele la adsorción de colorantes organometálicos sobre superficies de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Kong *et al.* [\[138\]](#) realizaron un trabajo teórico-experimental en donde estudiaron la interacción de una molécula organometálica con centro de cobalto ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ ) sobre superficies ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , con el objetivo de promover la producción fotocatalítica de hidrógeno. Sin embargo, este estudio no brinda suficientes detalles acerca de los parámetros utilizados en la simulación teórica.

## 4 Detalles computacionales

Todos los cálculos de esta Tesis se llevaron a cabo en el marco de DFT mediante el método de onda proyectada aumentada de Bloch (PAW) [156] implementado en el código Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [88-91]. La función de intercambio-correlación se trató mediante la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con polarización de espín a través del funcional Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [157]. Se consideraron las siguientes configuraciones de electrones de valencia: Ti ( $3d^2 4s^2$ ), O ( $2s^2 2p^4$ ), B ( $2s^2 2p^1$ ), C ( $2s^2 2p^2$ ), N ( $2s^2 2p^3$ ), S ( $3s^2 3p^4$ ), Ru ( $4d^7 5s^1$ ) y H ( $1s^1$ ). Se utilizó una energía de corte de 400 eV para expandir los orbitales de Kohn-Sham en conjuntos de bases de ondas planas. Se empleó una malla de Monkhorst-Pack de  $4 \times 4 \times 4$  puntos  $\mathbf{k}$  [83] para la integración de la primera zona de Brillouin para los materiales en forma *bulk*, mientras que para las superficies que interactuaron con moléculas orgánicas y organometálicas las mallas fueron de  $1 \times 5 \times 5$  y  $1 \times 1 \times 1$  puntos  $\mathbf{k}$ , respectivamente. La optimización de los sistemas se llevó a cabo sin introducir ninguna restricción geométrica, hasta lograr una convergencia de la energía total y las fuerzas de 0,0001 eV y 0,01 eV/Å, respectivamente. La convergencia de los puntos  $\mathbf{k}$  y la energía de corte se comprobó en todos los casos, utilizando `PREC = Accurate` tal y como se recomienda en el manual de VASP. El volumen se optimizó hasta que los componentes de los tensores de tensión se situaron por debajo de 1,0 kBar [158, 159]. Además, los puntos  $\mathbf{k}$  fueron aumentados al realizar cálculos estáticos para evaluar las propiedades optoelectrónicas, de modo de aumentar la precisión del método.

Debido a que el método GGA convencional suele subestimar la energía de banda prohibida para los óxidos de metales de transición (discutido previamente en las Secciones 2.6.5 y 3.1), en este trabajo se utilizó el método GGA + U propuesto por Dudarev *et al.* [78], que introduce una corrección para la interacción de Coulomb *in situ* de los electrones  $d$  localizados en Ti y conduce a mejores valores de ancho de banda en comparación con los resultados experimentales [160]. Además, se aplicó para el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  *bulk* puro el funcional híbrido de intercambio-correlación HSE06 [77] con el objetivo de contrastar con el método de Dudarev.

## 4.1 Sistemas *bulk*

Los parámetros del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro ( $a = 12.20 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.75 \text{ \AA}$  and  $c = 6.54 \text{ \AA}$ ) se tomaron de datos cristalográficos experimentales [112]. Este polimorfo de titanía tiene una estructura cristalina monoclinica del grupo espacial  $\text{C2/m}$ , compuesta por octaedros de  $\text{TiO}_6$  con bordes y esquinas compartidos [161]. En primer lugar, se optimizaron los parámetros puros del *bulk* correlacionando los resultados experimentales y teóricos con el fin de seleccionar un valor adecuado para el parámetro de Hubbard efectivo  $U_{\text{eff}}$ , que se definió como  $U - J$  para  $U$  tomando valores de 0 a 8 eV y  $J$  fijado en 0 eV. Los sistemas dopados con carbono (o boro) se construyeron a partir de una supercelda  $1 \times 2 \times 1$  de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  relajada previamente, con 16 átomos de Ti y 32 átomos de O, sobre la cual se aplicó la sustitución de un átomo de Ti o de O por un átomo de C (o B), lo que equivale a dopar  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con un 2% de carbono (o boro). Según Gao *et al.* [67], y como se discutió anteriormente en la **Sección 2.1.5** (ver **Figura 2.10**), hay cuatro tipos de átomos de O en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ : uno es de dicoordinado ( $\text{O}_{2\text{C}}$ ), dos son tricoordinados ( $\text{O}_{3\text{C}1}$  y  $\text{O}_{3\text{C}2}$ ) y el restante es tetracoordinado ( $\text{O}_{4\text{C}}$ ), mientras que los átomos de Ti son siempre sextacoordinados ( $\text{Ti}_{6\text{C}}$ ). En este trabajo se considerará el dopaje sustitucional con C y B en todos estos sitios.

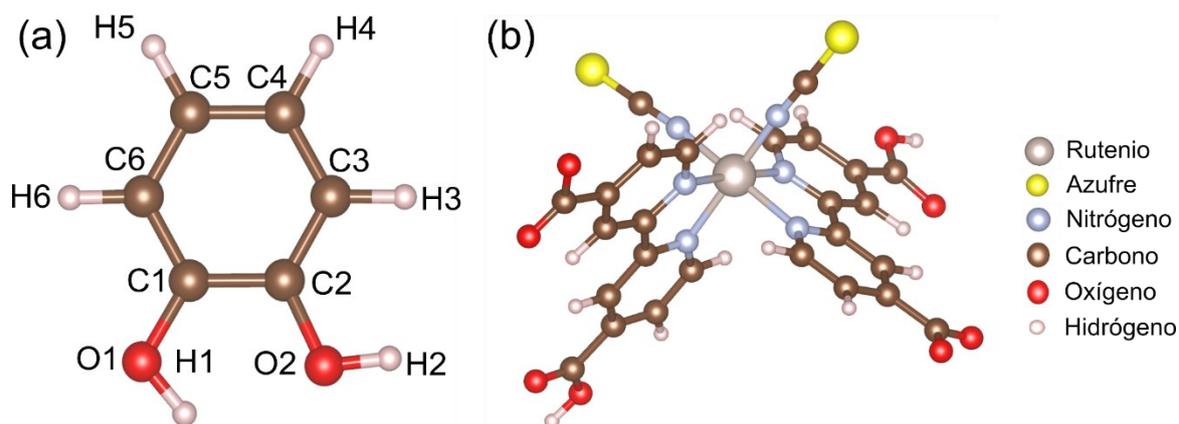
Para aproximar la energética de las impurezas en los sistemas, se calculó la energía de formación del defecto ( $E_f$ ) según la **Ecuación (31)**:

$$E_{f(\text{A}@\text{X})} = E_{\text{A}@\text{X}} - E_{\text{puro}} - (\mu_{\text{A}} - \mu_{\text{X}}), \quad (31)$$

donde  $E_{\text{puro}}$  es la energía total de la supercelda de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  y  $E_{\text{A}@\text{X}}$  es la energía total del modelo dopado con C (o B).  $\mu_{\text{A}}$  es el potencial químico del dopante C (o B), que puede calcularse a partir del *bulk* de C (o BN:  $\mu_{\text{B}} = \mu(\text{BN}) - \mu_{\text{N}}$ , con  $\mu_{\text{N}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{N}_2}$ ), mientras que  $\mu_{\text{X}}$  es el potencial químico del Ti o del O, que depende de las condiciones de crecimiento (entornos ricos en Ti u O). Según estudios anteriores [162],  $\mu_{\text{O}}$  puede calcularse como  $\frac{1}{2} \mu(\text{O}_2) + \mu'_{\text{O}}$ , donde  $\mu(\text{O}_2)$  es la energía total de una molécula de oxígeno en estado triplete y  $\mu'_{\text{O}}$  es un parámetro cuyo valor depende del entorno de oxígeno. En condiciones ricas en O, el sistema está en equilibrio con el oxígeno gaseoso, y  $\mu'_{\text{O}} = 0 \text{ eV}$ . En un entorno rico en Ti (pobre en O), el  $\text{TiO}_2$  tiene que ser termodinámicamente estable con respecto a la formación de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , por lo que  $\mu'_{\text{O}} = -3,29 \text{ eV}$ . Finalmente,  $\mu_{\text{Ti}}$  puede obtenerse por la siguiente relación en condiciones de equilibrio:  $\mu_{\text{Ti}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu(\text{TiO}_2)$ , donde  $\mu(\text{TiO}_2)$  es el potencial químico del compuesto  $\text{TiO}_2$ .

## 4.2 Colorantes modelados

Para evaluar la reactividad de las superficies de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , así como también los cambios en sus propiedades optoelectrónicas debidos al proceso de sensibilización, se emplearon dos colorantes distintos: una molécula orgánica de catecol y una organometálica de N719 (ver **Figura 4.1**).

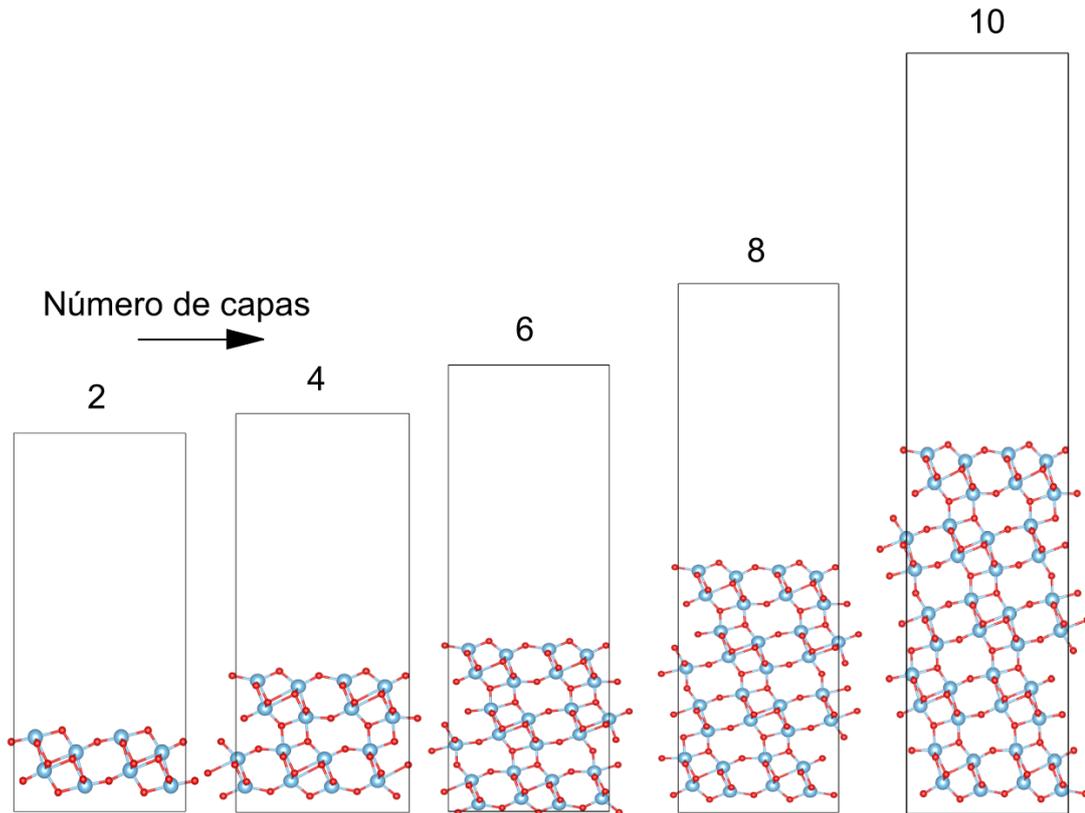


**Figura 4.1:** Representación de las moléculas de (a) catecol (etiquetada) y (b) N719.

## 4.3 Sistemas superficiales

Como se adelantó previamente en la **Sección 3.3**, los estudios DFT realizados por Vittadini *et al.* [58] y Liu *et al.* [59] sugieren que la superficie prístina de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) tiene mayor reactividad en comparación con otros planos. Por consiguiente, la presente Tesis se centró en esta superficie. Asimismo, es importante mencionar que los modelos analizados no consideran la presencia de disolventes como el agua; si este hubiera sido el caso, es probable que otras formas de interacción estuvieran presentes, como los enlaces de hidrógeno y/o las interacciones  $\text{OH}-\pi$  [163, 164]. Sin embargo, estas situaciones no son el objetivo de este trabajo, ya que para los sistemas DSSC es importante evitar la presencia de agua, debido a los potenciales efectos de degradación [165].

En particular se modelaron láminas ultrafinas prístinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) de 2, 4, 6, 8 y 10 capas de espesor como *slabs* periódicos tomados de superceldas  $2 \times 2$ , refiriéndonos a los planos de Ti como “capas” (ver **Figura 4.2**). Para evitar interacciones entre las diferentes imágenes de los *slabs* se estableció una región de vacío a lo largo de la dirección no periódica, con valores de 15 Å (2 y 4 capas), 20 Å (6 y 8 capas) y 25 Å (10 capas).



**Figura 4.2:** Representación de los modelos superficiales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) con 2, 4, 6, 8 y 10 capas de espesor.

Una vez construidos los modelos superficiales se llevó a cabo una relajación completa, sin fijar o congelar ningún átomo, optimizando tanto el funcional aplicado como el número de capas a partir de los cuales convergen la Energía Equivalente de Formación Superficial (ESFE) y la energía de *gap*. La ESFE se calculó según la **Ecuación (32)** [166]:

$$\text{ESFE} = \frac{(E_{\text{slab}} - N_{\text{TiO}_2} E_{\text{TiO}_2\text{-bulk}})}{2S} \quad (32)$$

donde  $E_{\text{slab}}$  corresponde a la energía total del sistema,  $N_{\text{TiO}_2}$  es el número de unidades de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en el *slab*,  $E_{\text{TiO}_2\text{-bulk}}$  representa la energía de la estructura del *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  por unidad química, y por último  $S$  es la superficie de la supercelda que se utilizó como *slab*.

Una vez elegidos el número de capas y el funcional que conducen a la mejor estimación de ESFE y  $E_g$ , se introdujeron dopantes de carbono en los modelos de *slab* en diferentes sitios de oxígeno, de acuerdo con las posiciones mostradas en la **Figura 4.3**. Como puede observarse, cuatro de los sitios considerados en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) son superficiales mientras que

los cuatro restantes son subsuperficiales. A continuación, se llevó a cabo un segundo proceso de relajación y se calculó la energía de formación ( $E_{f(C@O)}$ ) de cada sitio según la Ecuación (33).

$$E_{f(C@O)} = E_{C-TiO_2} - E_{TiO_2} - (\mu_C - \mu_O) \quad (33)$$

donde  $E_{C-TiO_2}$  es la energía total del sistema dopado,  $\mu_O$  es el potencial químico del oxígeno calculado a partir de la molécula en estado triplete,  $\mu_C$  es el potencial químico del carbono y  $E_{TiO_2}$  es la energía total del sistema puro.

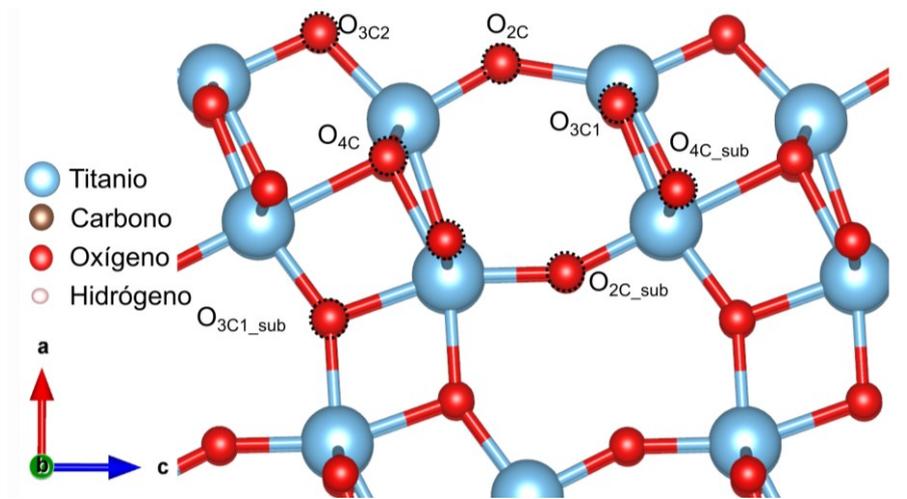


Figura 4.3: Diferentes tipos de átomos de O en las dos capas superiores de  $TiO_2(B)$  (100).

A continuación, se evaluó la reactividad superficial y el comportamiento electrónico de los modelos de  $TiO_2(B)$  (100) puro y dopado con carbono, para lo cual se adsorbió una molécula (catecol o N719) y se obtuvo su energía de adsorción según las Ecuaciones (34) y (35):

$$E_{ads} = E_{TiO_2+molécula} - E_{molécula} - E_{TiO_2} \quad (34)$$

$$E_{ads} = E_{C-TiO_2+molécula} - E_{molécula} - E_{C-TiO_2} \quad (35)$$

donde  $E_{TiO_2+molécula}$  y  $E_{C-TiO_2+molécula}$  son la energía total de los sistemas puro y dopado con carbono con la molécula (catecol o N719), respectivamente,  $E_{molécula}$  es la energía de una molécula aislada (catecol o N719), y  $E_{TiO_2}$  y  $E_{C-TiO_2}$  son la energía total de los sistemas puro y dopado con carbono, respectivamente. Según las Ecuaciones (34) y (35), un valor negativo de  $E_{ads}$  implica un proceso energético favorable.

#### 4.4 *Software* de procesamiento

Por último, se evaluaron la densidad de estados total y proyectada (TDOS y PDOS, ver **Sección 2.9.1**), la densidad de carga (ver **Sección 2.9.2**) y los espectros de absorción (ver **Sección 2.9.4**) en los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  no dopados, con vacancias y dopados con C/B previamente optimizados. Todos los gráficos de densidad de estados y espectros de absorción se realizaron empleando el *software* Sumo [167] junto con la biblioteca Python de código abierto Pymatgen [168] para el análisis de materiales. Además, se utilizó el programa VESTA [169] para la visualización de todos los modelos propuestos. También se calculó la carga atómica neta y la población de solapamiento (OP) entre pares de átomos utilizando el método DDEC6 [94-97] (ver **Sección 2.9.3**), con el objetivo de estudiar la evolución del enlace químico durante el proceso de modificación mediante la incorporación de dopantes o defectos. El análisis de la carga electrónica se realizó utilizando el esquema de Bader [170], que proporciona la carga total de un átomo encerrado dentro del volumen de Bader (ver **Sección 2.9.2**).

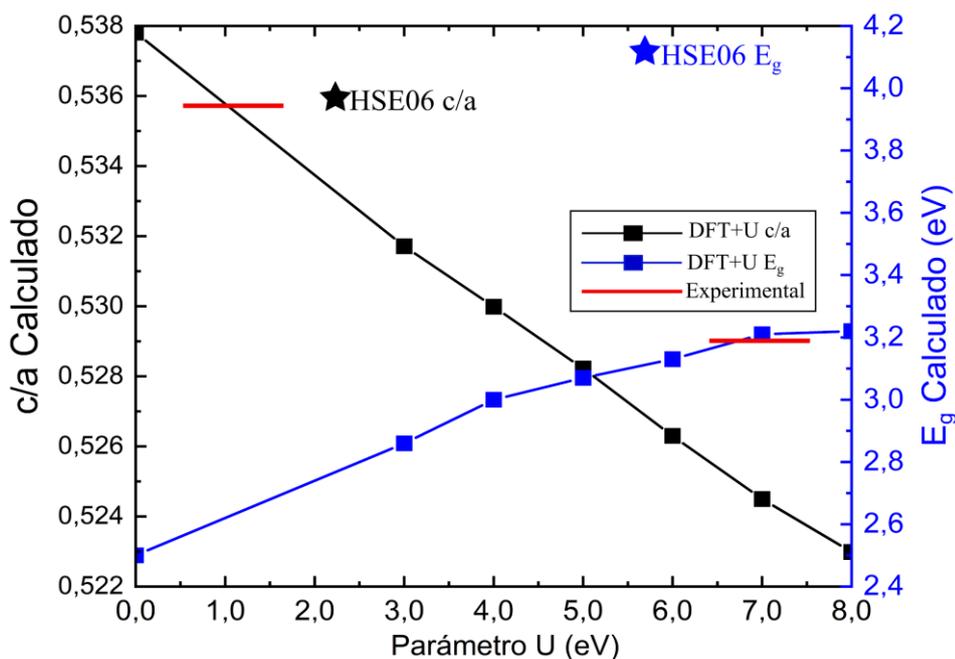
## 5 Resultados y discusiones

### 5.1 Evaluación del dopado de TiO<sub>2</sub>(B) con carbono y/o boro

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar mediante métodos DFT de espín polarizado los cambios producidos por el dopado sustitucional con C y B en las propiedades estructurales, electrónicas y de enlace del polimorfo B de la titania. Para ello, en primer lugar, se modeló la fase *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) pura a fin de obtener los parámetros óptimos y ajustar el método teórico. A continuación, se realizaron los dopados con átomos de carbono y boro en el sistema puro optimizado, y finalmente se evaluaron los cambios originados en el material a través de herramientas como la densidad de estados, la población de solapamiento y la densidad de carga.

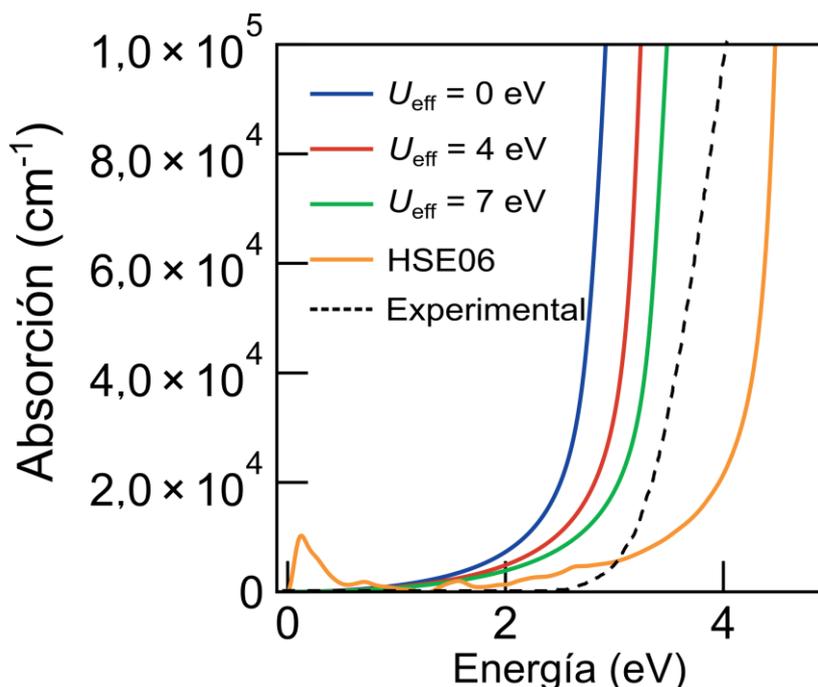
#### 5.1.1 TiO<sub>2</sub>(B) puro: ajuste del método teórico

Con el objeto de lograr una mejor concordancia con los valores experimentales a partir del modelado a nivel GGA + U (ver **Sección 2.6.5**), se realizó un ajuste del parámetro  $U_{\text{eff}}$  comparando los valores de  $c/a$  y  $E_g$  obtenidos en este estudio con calculados en estudios previos [112, 171]. En la **Figura 5.1** se muestra cómo varían los parámetros estructurales y el *bandgap* para cada valor de  $U$  junto con los resultados obtenidos utilizando el funcional híbrido HSE06. Se observa una gran desviación para el *bandgap* calculado mediante HSE06, por lo que este funcional no parece describir con precisión las propiedades electrónicas del TiO<sub>2</sub>(B), lo que concuerda con el estudio de nanohilos de TiO<sub>2</sub>(B) reportado por Fernández-Werner *et al.* [172]. Por otro lado, el mejor ajuste para el comportamiento estructural se obtiene cuando  $U_{\text{eff}} = 1$  eV, pero se alcanza un valor óptimo de  $E_g$  si  $U_{\text{eff}} = 7$  eV.



**Figura 5.1:** Variación de  $c/a$  (línea negra) y  $E_g$  (línea azul) del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con el parámetro de Hubbard. Las estrellas denotan valores obtenidos con el funcional HSE06.

Finalmente, para concluir con la optimización y validación del modelado de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a través del parámetro de Hubbard, se evaluaron las propiedades ópticas mediante la transformación de Kramers–Kronig, descrita en la **Sección 2.9.4**. En la **Figura 5.2** se muestran los espectros de absorción experimentales (líneas discontinuas) y calculados (líneas continuas) para  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sin dopar, realizados con tres valores diferentes para el parámetro de Hubbard o el funcional HSE06. Excepto en el caso del cálculo híbrido, todas las curvas parecen ajustarse razonablemente bien con cierto desfase, resultado de la fuerte dependencia del tensor dieléctrico respecto a la energía de *bandgap*. Como se ha comentado anteriormente, valores mayores de  $U$  mejoran la aproximación  $E_g$  y, por tanto, permiten alcanzar una mejor descripción de las propiedades ópticas. Esto último puede notarse claramente comparando la curva experimental con la calculada para  $U_{\text{eff}} = 7$  eV. Se podría estimar que el espectro de absorción teórico con  $U_{\text{eff}} > 10$  eV minimizarían las desviaciones respecto a los valores experimentales. Sin embargo, un mayor valor de  $U_{\text{eff}}$  conduce a una exigua reproducción de la estructura cristalina, lo que puede provocar una inadecuada descripción de los cálculos de las propiedades vibracionales y termodinámicas [160]. En cuanto al funcional híbrido, es evidente que su uso no permite reproducir correctamente las características ópticas del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , principalmente para valores de energías cercanas a 0 eV.



**Figura 5.2:** Espectros de absorción para  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro realizados con los métodos DFT+U y HSE06. Los datos experimentales se tomaron del conjunto de datos de Jia *et al.* [173].

Así pues, con el objetivo de equilibrar la aproximación tanto de las características estructurales como del comportamiento electrónico y óptico, se optó por aplicar  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  para modelar todas las propiedades físicas de la titania B pura y sus modificaciones a lo largo de este trabajo. Este criterio concuerda con la estrategia aplicada en los estudios realizados por Arrouvel *et al.* [174] y German *et al.* [160]; en este último caso se sintonizó el parámetro de Hubbard para lograr una apropiada descripción de las propiedades electrónicas, termodinámicas y vibracionales. Otros autores obtuvieron parámetros estructurales y electrónicos adecuados con  $U_{\text{eff}} = 4,2 \text{ eV}$  [67, 175].

En la **Tabla 5.1** se resumen los parámetros estructurales optimizados de los sistemas *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro una vez concluido el proceso de relajación. Los parámetros de red obtenidos a partir del modelo puro concuerdan razonablemente bien con los valores experimentales, ya que sólo se observa una desviación de menos del 3,0%. En particular,  $a$  y  $c$  muestran sólo 1,5 y 0,5% de error, respectivamente, lo que indica que el modelo propuesto es fiable y consistente.

**Tabla 5.1:** Parámetros estructurales del modelo *bulk* del TiO<sub>2</sub>(B). Entre paréntesis se indican las desviaciones porcentuales con respecto a los valores experimentales.

Parámetros	TiO <sub>2</sub> (B) puro	TiO <sub>2</sub> (B) puro exp. <sup>[112]</sup>
$a$ (Å)	12,40 (1,7%)	12,20
$b$ (Å)	3,85 (2,6%)	3,75
$c$ (Å)	6,57 (0,5%)	6,54
$\beta$ (°)	107,1 (-0,0%)	107,2
$V$ (Å <sup>3</sup> )	600,1 (4,9%)	571,7

### 5.1.2 TiO<sub>2</sub>(B) dopado con carbono (C-TiO<sub>2</sub>(B))

Los sistemas dopados con C se construyeron a partir de una supercelda 1×2×1 relajada de TiO<sub>2</sub>(B) con 16 átomos de Ti y 32 átomos de O sustituyendo un átomo de Ti o de O por un átomo de C, lo que equivale a dopar TiO<sub>2</sub>(B) con un 2,0% de carbono. Esto coincide con los procedimientos experimentales que dopan el TiO<sub>2</sub> con una concentración del 1,5-4,0% [176]. De acuerdo al estudio de Gao *et al.* [67], pueden identificarse cuatro tipos de átomos de oxígeno en TiO<sub>2</sub>(B), como ya se ha ilustrado en la **Figura 2.10**: uno es dicoordinado (O<sub>2c</sub>), dos son tricoordinados (O<sub>3c1</sub> & O<sub>3c2</sub>) y el restante es tetracoordinado (O<sub>4c</sub>), mientras que los átomos de Ti son siempre sextacoordinados (Ti<sub>6c</sub>). Se consideraron los dopados sustitucionales C en todos estos sitios, obteniéndose así cinco sistemas distintos dopados con C (C@O<sub>2c</sub>, C@O<sub>3c1</sub>, C@O<sub>3c2</sub>, C@O<sub>4c</sub>, C@Ti<sub>6c</sub>).

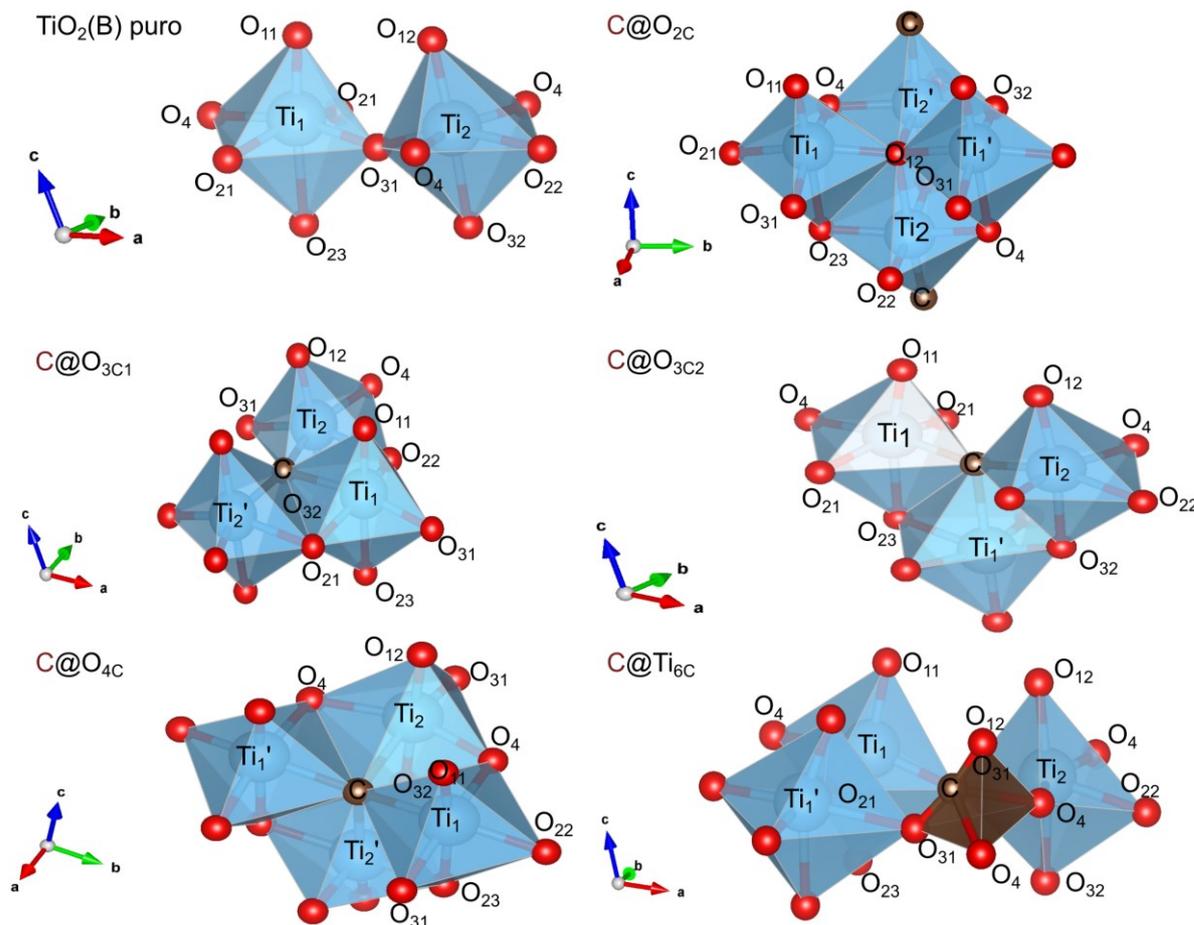
#### 5.1.2.1 Geometrías óptimas de dopado

En la **Tabla 5.2** se muestran los parámetros de red obtenidos para los sistemas dopados, correspondientes a estructuras *bulk*. Puede notarse que casi todos los parámetros optimizados presentan mayores valores en comparación con la titania B pura, lo que da lugar a superceldas “infladas”. Estos cambios se originan en variaciones producidas en las longitudes de los enlaces, cuyos valores se muestran en la **Tabla 5.3**. Las etiquetas de los átomos para cada modelo están representadas en la **Figura 5.3**.

**Tabla 5.2:** Parámetros estructurales para los modelos *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) puro y dopados con C.

Parámetros	TiO <sub>2</sub> (B) puro	Sistemas de dopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)				
		C@O <sub>2c</sub>	C@O <sub>3c1</sub>	C@O <sub>3c2</sub>	C@O <sub>4c</sub>	C@Ti <sub>6c</sub>
<i>a</i> (Å)	12,40	12,40	12,43	12,51	12,39	12,33
<i>b</i> (Å)	3,85	3,85	3,88	3,86	3,88	3,87
<i>c</i> (Å)	6,57	6,61	6,57	6,57	6,59	6,61
$\beta$ (°)	107,1	106,9	107,2	107,3	107,0	107,2
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	600,1	604,9	605,7	605,7	605,3	602,3

En cada modelo C@O, los enlaces C–Ti son más largos que los correspondientes enlaces Ti–O del TiO<sub>2</sub>(B) puro: 1,97 frente a 1,81 Å para C@O<sub>2c</sub>, 2,05 Å frente a 1,98 Å para C@O<sub>3c1</sub>, 2,03 Å frente a 1,92 Å para C@O<sub>3c2</sub> y 2,33 Å frente a 2,13 Å para C@O<sub>4c</sub>. Esto está probablemente relacionado con el hecho de que el efecto producido por la electronegatividad del carbono es menor en comparación con la influencia ejercida por el oxígeno. Si bien hasta el momento no existen artículos de naturaleza experimental o teórica que permitan comparar este comportamiento en TiO<sub>2</sub>(B), nuestros resultados concuerdan con estudios teóricos previos sobre el dopado de C en anatasa y rutilo [162, 177].



**Figura 5.3:** Etiquetas de átomos seleccionados en los modelos *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con  $\text{C}$ .

De forma similar a la observada al sustituir un átomo de O,  $\text{C@Ti}_{6\text{C}}$  da lugar a una supercelda de mayor tamaño. En este caso, la distorsión en la celda unitaria es mayor debido a que los átomos de Ti y C son isovalentes, pero tienen números de coordinación diferentes. Mientras que el átomo de Ti es hexacoordinado en el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro, puede observarse en la **Figura 5.4** cómo el C sustitucional es tetracoordinado, por lo que no se conserva la configuración anterior. Esto ocurre probablemente debido al menor tamaño del átomo de C en comparación con el átomo de Ti, lo que conlleva un cambio sustancial de una disposición octaédrica a una tetraédrica. Para compensar esta distorsión, puede observarse en la **Tabla 5.3** y en la **Figura 5.4** que dos de los enlaces C–O se acortan hasta alcanzar prácticamente la distancia interatómica C–O que presenta la molécula de  $\text{CO}_2$  (1,16 Å), lo que sugeriría, *a priori*, la existencia de algún grado de covalencia. Al mismo tiempo, los otros dos enlaces C–O se elongan lo suficiente como para adoptar la respectiva configuración tetraédrica. Al contrario que en los casos anteriores, en los que el átomo de C actúa como

aceptor y, por tanto, tiene un estado de oxidación negativo, aquí cabe esperar que el C done densidad electrónica a los átomos de O y, por tanto, tenga un estado de oxidación positivo. Los dos átomos de O restantes, que eran tricoordinados antes del dopaje, también cambian su coordinación a dos. De nuevo, esto concuerda con informes anteriores en los que un átomo de Ti se sustituyó por un átomo de C tanto en anatasa como en rutilo [162, 177].

**Tabla 5.3:** Distancias de enlace optimizadas (Å) para los modelos *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) puro y dopados con C. Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 5.3**. Los valores entre paréntesis indican las diferencias porcentuales respecto a las distancias experimentales en el sistema puro.

Enlace	TiO <sub>2</sub> (B) puro	Sistemas de dopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)					TiO <sub>2</sub> (B) puro exp. [112]
		C@O <sub>2c</sub>	C@O <sub>3c1</sub>	C@O <sub>3c2</sub>	C@O <sub>4c</sub>	C@Ti <sub>6c</sub>	
Ti <sub>1</sub> -O <sub>11</sub>	1,81 (2,0%)	1,81	1,82	1,84	1,83	1,84	1,78
Ti <sub>1</sub> -O <sub>21</sub>	2,00 (1,9%)	1,99	2,00	1,99	—	1,96	1,96
Ti <sub>1</sub> -O <sub>23</sub>	2,26 (-1,3%)	2,28	2,22	2,23	2,32	2,09	2,29
Ti <sub>1</sub> -O <sub>31</sub>	1,95 (4,3%)	1,95	1,93	—	1,96	2,37	1,87
Ti <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2,02 (-0,9%)	2,03	—	2,03	2,04	1,89	2,04
Ti <sub>2</sub> -O <sub>12</sub>	1,89 (2,0%)	2,21	1,91	1,90	1,88	1,92	1,85
Ti <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	2,13 (1,2%)	2,01	2,19	2,13	—	2,15	2,11
Ti <sub>2</sub> -O <sub>31</sub>	1,92 (3,6%)	1,95	1,93	—	1,91	1,96	1,85
Ti <sub>2</sub> -O <sub>32</sub>	2,08 (-0,9%)	—	2,08	2,09	2,07	2,10	2,10
Ti <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1,98 (1,9%)	1,99	1,94	1,98	1,98	1,93	1,94
C-Ti <sub>1</sub>	—	—	2,23	2,05	2,04	—	—
C-Ti <sub>1</sub> '	—	—	—	2,29	2,04	—	—
C-Ti <sub>2</sub>	—	1,97	2,05	2,03	2,33	—	—
C-Ti <sub>2</sub> '	—	2,01	2,05	—	2,42	—	—

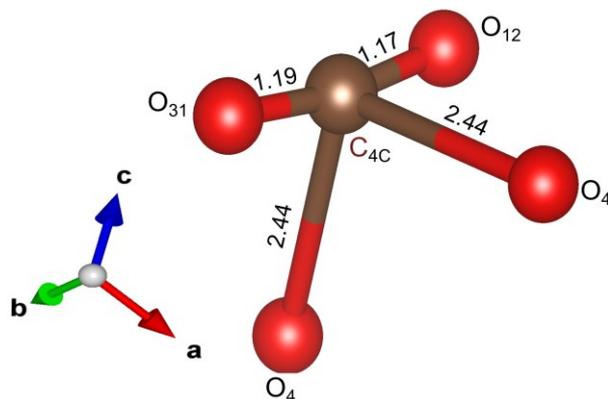


Figura 5.4: Distancias interatómicas C–O para el átomo de C en el modelo C@Ti<sub>6</sub>C.

### 5.1.2.2 Energías de dopado

En la **Tabla 5.4** se presentan los valores de energía de formación  $E_f$  obtenidos para los cinco sistemas dopados con C, calculados mediante la **Ecuación (31)**. Teniendo en cuenta que un valor  $E_f$  menor indica una mayor facilidad para incorporar el dopante C, los resultados sugieren que las sustituciones en los sitios O son energéticamente más favorables que una sustitución del átomo de Ti, tanto en entornos ricos en titanio como en oxígeno. Más concretamente, O<sub>2c</sub> parece ser el sitio más favorable para el dopante C, seguido de los dos sitios tricoordinados (O<sub>3c1</sub> y O<sub>3c2</sub>). También puede observarse en la **Tabla 5.4** que el dopado de C en los sitios C@O podría ser más fácil en un ambiente rico en titanio que en condiciones ricas en oxígeno. El sistema C@Ti<sub>6</sub>C TiO<sub>2</sub>(B) parece difícil de obtener en ambas condiciones de crecimiento, especialmente en un ambiente rico en titanio. Este comportamiento concuerda con estudios experimentales y teóricos previos para las fases anatasa y rutilo, que afirman que las vacancias de O se ven favorecidas energéticamente, independientemente de las condiciones de síntesis, y, por tanto, son los sitios preferidos para el dopaje con C [18, 109, 178–180].

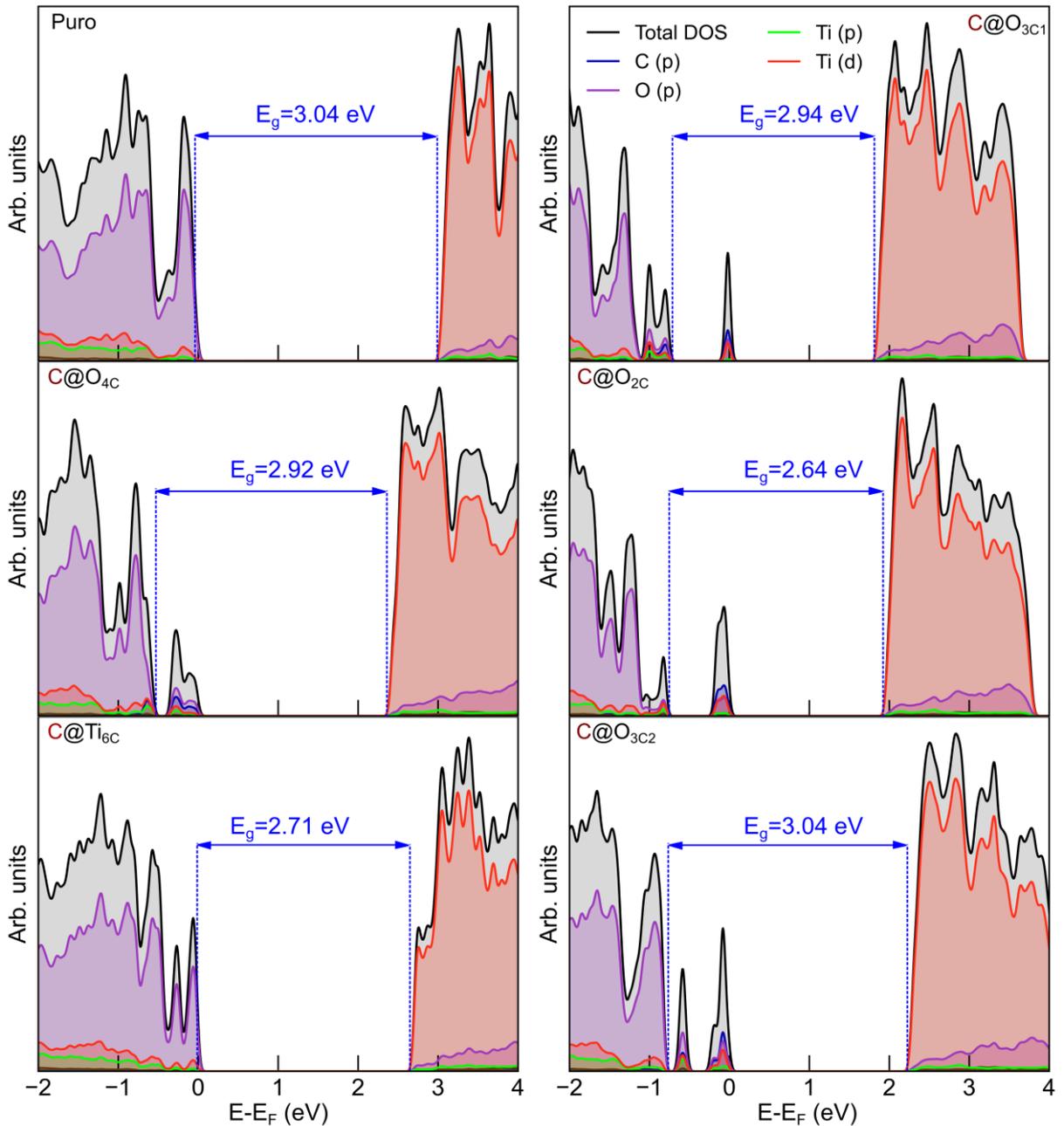
**Tabla 5.4:** Valores de energía de formación para los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) dopados con C.

Sitios de dopado	Energía de formación (eV)	
	Rico en O	Rico en Ti
C@O <sub>2c</sub>	7,77	4,48
C@O <sub>3c1</sub>	7,97	4,68
C@O <sub>3c2</sub>	8,05	4,76
C@O <sub>4c</sub>	8,14	4,85
C@Ti <sub>6c</sub>	12,79	19,37

### 5.1.2.3 Estructura electrónica

En la **Figura 5.5** se muestra la densidad de estados total y proyectada (TDOS y PDOS) del TiO<sub>2</sub>(B) sin dopar y dopado con C. Las curvas TDOS y PDOS para el TiO<sub>2</sub>(B) puro muestran que la parte inferior de la banda de valencia (VB) está establecida principalmente por estados electrónicos 2p de los átomos de oxígeno, mientras que los estados electrónicos 3d de los átomos de titanio predominan en la parte superior de la banda de conducción (CB). Como puede notarse, en ausencia del dopante no se desarrollan estados de impureza entre la banda de valencia y la banda de conducción, y la energía de banda prohibida alcanza un valor de 3,04 eV, lo que da un error de estimación del 0,1-5,0% en comparación con los resultados experimentales, que indican que  $E_g$  se sitúa entre 3,00-3,22 eV [171]. Esto sugiere que la aproximación GGA + U (4 eV) adoptada para este material conduce a una adecuada descripción de las propiedades estructurales y electrónicas.

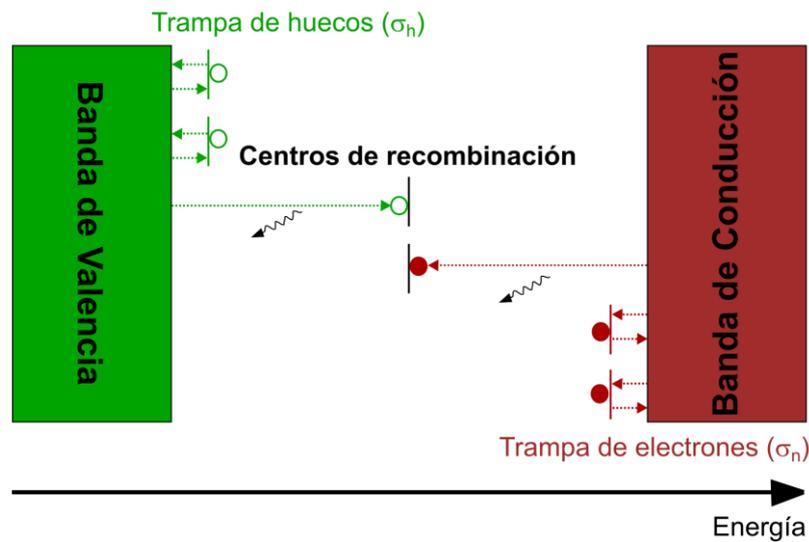
En el caso del modelo C@Ti<sub>6c</sub>, la **Figura 5.5** muestra que la parte superior de la banda de conducción está dominada por estados Ti 3d y la parte inferior de la banda de valencia está dictada por estados O 2p, sin estados de impureza, como en la titania B pura. No obstante, para el sistema C@Ti<sub>6c</sub> se observa una reducción significativa de 0,33 eV en la brecha total (de 3,04 a 2,71 eV) en comparación con el TiO<sub>2</sub>(B) puro, lo que indica un desplazamiento de la absorción del UV hacia la región visible (azul) del espectro (470 nm); esto es probablemente el resultado de la gran distorsión que provoca el átomo de C cuando se sustituye un átomo de Ti.



**Figura 5.5:** Densidad de estados total y proyectada para los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con C.

Por otro lado, los modelos de C@O muestran tanto estados de impureza intermedios como una reducción del ancho de banda prohibida. En efecto, como puede verse en la **Figura 5.5**, el valor de  $E_g$  desciende de 3,04 a 2,94 y 2,92 eV para C@O<sub>3c1</sub> y C@O<sub>4c</sub> respectivamente. Puede notarse además que C@O<sub>2c</sub> y C@O<sub>3c2</sub> presentan un comportamiento electrónico similar al de C@O<sub>3c1</sub> y C@O<sub>4c</sub>. Es posible utilizar la densidad de estados calculada para discutir los efectos de los estados intermedios en el proceso de recombinación. En efecto, es bien sabido que los estados localizados situados entre la banda de valencia y la

banda de conducción podrían aumentar la recombinación de los portadores de carga fotogenerados; comúnmente actúan como centros de recombinación en dispositivos fotoeléctricos y se comportan como una vía para que los electrones excitados puedan alcanzar un estado de energía inferior. Normalmente, estos estados se encuentran en el centro de la banda prohibida, como puede observarse en el esquema de la **Figura 5.6**).



**Figura 5.6:** Representación de los centros de recombinación y de las trampas de huecos y electrones.

Además, también existe la posibilidad de obtener estados localizados que no participan en el proceso de recombinación, los cuales se identifican como trampas, ya sea para electrones o para huecos, y tienden a estar estrictamente relacionados con la estimulación térmica [181]. Estas trampas se caracterizan por su sección transversal de captura efectiva ( $\sigma_n$ ;  $\sigma_h$ ). Cuando éstas poseen el mismo valor, podemos aproximar los estados defectuosos localizados más cerca de la banda de valencia como trampas para huecos y los más cercanos a la banda de conducción como trampas para electrones.

Por lo tanto, se podría concluir que la mayoría de los sistemas dopados con carbono presentan trampas para huecos. Esto puede tener varias implicaciones, tanto positivas como negativas, según el contexto y la aplicación. Por ejemplo, para los sistemas  $C@O_{2C}$ ,  $C@O_{3C1}$  y  $C@Ti_6C$ , las trampas para huecos permitirían reducir la energía de banda prohibida, debido a que se encuentran muy cercanas a la banda de valencia. Por otro lado, para los sistemas  $C@O_{3C1}$ ,  $C@O_{3C2}$  y  $C@O_{4C}$ , estas trampas podrían aumentar la recombinación, lo cual se traduce en un menor rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos.

#### 5.1.2.4 Análisis de enlace

Por otra parte, se realizó un análisis de población de solapamiento (OP) entre los principales átomos que participan en el proceso de dopado con **C** del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , con el fin de estudiar la naturaleza del enlace químico en los sistemas obtenidos. En la **Tabla 5.5** se muestran los valores de OP correspondientes a enlaces  $\text{Ti}-\text{O}$ ,  $\text{Ti}-\text{C}$  y  $\text{O}-\text{C}$  seleccionados en la vecindad del dopante **C**. La población para los enlaces alejados del **C** en los modelos  $\text{C}@_{\text{O}_{3\text{C}1}}$ ,  $\text{C}@_{\text{O}_{3\text{C}2}}$  y  $\text{C}@_{\text{O}_{4\text{C}}}$  casi no presenta variación (menos del 1,0%), mientras que en  $\text{C}@_{\text{O}_{2\text{C}}}$  y  $\text{C}@_{\text{Ti}_{6\text{C}}}$  se observa un aumento de OP para algunos enlaces tras la incorporación del átomo de **C**, lo que provoca una migración de cargas a los enlaces  $\text{Ti}_2-\text{O}_{22}$  y  $\text{Ti}_1-\text{O}_{31}$  cercanos en los modelos  $\text{C}@_{\text{O}_{2\text{C}}}$  y  $\text{C}@_{\text{Ti}_{6\text{C}}}$ , respectivamente. Por otro lado, de los cuatro enlaces  $\text{C}-\text{O}$  que rodean al átomo de carbono en  $\text{C}@_{\text{Ti}_{6\text{C}}}$ , dos de ellos ( $\text{C}-\text{O}_{12}$  y  $\text{C}-\text{O}_{31}$ ) presentan un valor de población mayor que sus homólogos ( $\text{C}-\text{O}_4$ ), lo que explica no sólo las cortas distancias interatómicas (1,17 y 1,19 Å), sino también la similitud de la naturaleza de este enlace en comparación con el enlace presente en la molécula de  $\text{CO}_2$ . Además, los enlaces  $\text{C}-\text{Ti}$  en  $\text{C}@_{\text{O}_{2\text{C}}}$  parecen ser más fuertes en comparación con los enlaces  $\text{C}-\text{Ti}$  en  $\text{C}@_{\text{O}_{3\text{C}1}}$ ,  $\text{C}@_{\text{O}_{3\text{C}2}}$  y  $\text{C}@_{\text{O}_{4\text{C}}}$ , lo que podría ser el resultado de la coordinación que rodea al átomo de **C**: un menor número de átomos enlazados da como resultado una interacción atómica más fuerte. Por último, en algunos sistemas  $\text{C}@_{\text{O}}$  se observa un aumento de la fuerza de los enlaces  $\text{Ti}-\text{O}$  que rodean a las impurezas; más concretamente, el valor de OP  $\text{Ti}_2-\text{O}_{22}$  experimenta un aumento de casi el 50% en el caso del sistema  $\text{C}@_{\text{O}_{2\text{C}}}$ .

**Tabla 5.5:** Población de solapamiento (OP) para enlaces seleccionados en los modelos *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) puro y dopados con C. Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 5.3**.

Enlace	TiO <sub>2</sub> (B) puro	Sistemas de dopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)				
		C@O <sub>2c</sub>	C@O <sub>3c1</sub>	C@O <sub>3c2</sub>	C@O <sub>4c</sub>	C@Ti <sub>6c</sub>
Ti <sub>1</sub> -O <sub>11</sub>	0,45	0,45	0,45	0,43	0,44	0,45
Ti <sub>1</sub> -O <sub>21</sub>	0,31	0,31	0,31	0,33	—	0,30
Ti <sub>1</sub> -O <sub>23</sub>	0,16	0,15	0,18	0,19	0,15	0,14
Ti <sub>1</sub> -O <sub>31</sub>	0,33	0,33	0,35	—	0,33	0,35
Ti <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	0,28	0,27	—	0,30	0,28	0,27
Ti <sub>2</sub> -O <sub>12</sub>	0,37	0,20	0,36	0,37	0,38	0,36
Ti <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	0,22	0,30	0,20	0,24	—	0,22
Ti <sub>2</sub> -O <sub>31</sub>	0,36	0,34	0,36	—	0,37	0,33
Ti <sub>2</sub> -O <sub>32</sub>	0,23	—	0,25	0,24	0,25	0,23
Ti <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	0,31	0,33	0,35	0,33	0,32	0,35
C-Ti <sub>1</sub>	—	—	0,23	0,37	0,38	—
C-Ti <sub>1</sub> '	—	—	—	0,20	0,38	—
C-Ti <sub>2</sub>	—	0,44	0,37	0,39	0,19	—
C-Ti <sub>2</sub> '	—	0,39	0,37	—	0,15	—
C-O <sub>12</sub>	—	—	—	—	—	1,10
C-O <sub>31</sub>	—	—	—	—	—	1,06
C-O <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	0,08

Asimismo, para corroborar el análisis de poblaciones de solapamiento llevado a cabo, se realizó un estudio de densidad de carga en los seis sistemas estudiados; en la **Figura 5.7** se grafican los diagramas obtenidos. Todos los modelos C@O muestran distribuciones de carga similares en comparación con el TiO<sub>2</sub>(B) puro, lo que sugiere que el átomo de C desarrolla principalmente una interacción de tipo iónico con los cationes de Ti circundantes. Sin embargo, la densidad de carga perteneciente a C@Ti<sub>6c</sub> expone la forma en que el átomo de C se enlaza con los átomos de O adyacentes, formando enlaces covalentes con O<sub>12</sub> y O<sub>31</sub>. Así pues, la estructura CO<sub>4</sub> se compone de dos interacciones covalentes principales (C-O<sub>12</sub> y C-O<sub>31</sub>) y dos interacciones débiles de solapamiento (C-O<sub>4</sub>), en concordancia con el análisis OP anterior.

Por último, se evaluaron las cargas atómicas netas para los modelos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopado con C, tanto para las localizaciones cercanas como lejanas del dopante. Los resultados obtenidos se listan en la **Tabla 5.6**, pudiéndose notar que el átomo de C casi no introduce variaciones en las cargas atómicas netas para los átomos alejados de él en todos los sistemas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopados, excepto en el caso de  $\text{C@O}_{2\text{C}}$ , donde la carga neta de  $\text{O}_{12}$  aumenta más de un 20% (de -0,95 a -1,2). Por otro lado, en la **Tabla 5.6** también puede observarse una notoria transferencia de carga entre el átomo de C y los átomos de  $\text{O}_{12}$  y  $\text{O}_{31}$  en  $\text{C@Ti}_{6\text{C}}$ , lo que sugiere, una vez más, un importante carácter covalente en los enlaces entre dichos átomos y la formación de una unidad de  $\text{CO}_2$  análoga a la molécula de dióxido de carbono. En cuanto a los modelos  $\text{C@O}$ , se obtuvo un cambio de signo positivo a negativo en la carga del átomo de C, lo que refleja su comportamiento aniónico cuando se sustituye por un átomo de O. Por otra parte, los átomos de Ti que rodean al dopante en  $\text{C@Ti}_{6\text{C}}$  presentan un comportamiento aniónico y parecen intercambiar carga con él, ya que el valor de la carga neta disminuye aproximadamente un 2,0% en todos los casos. Cabe mencionar que estos resultados son similares a los obtenidos en estudios DFT previos, referidos a anatasa [182] y rutilo [183] dopados con C.

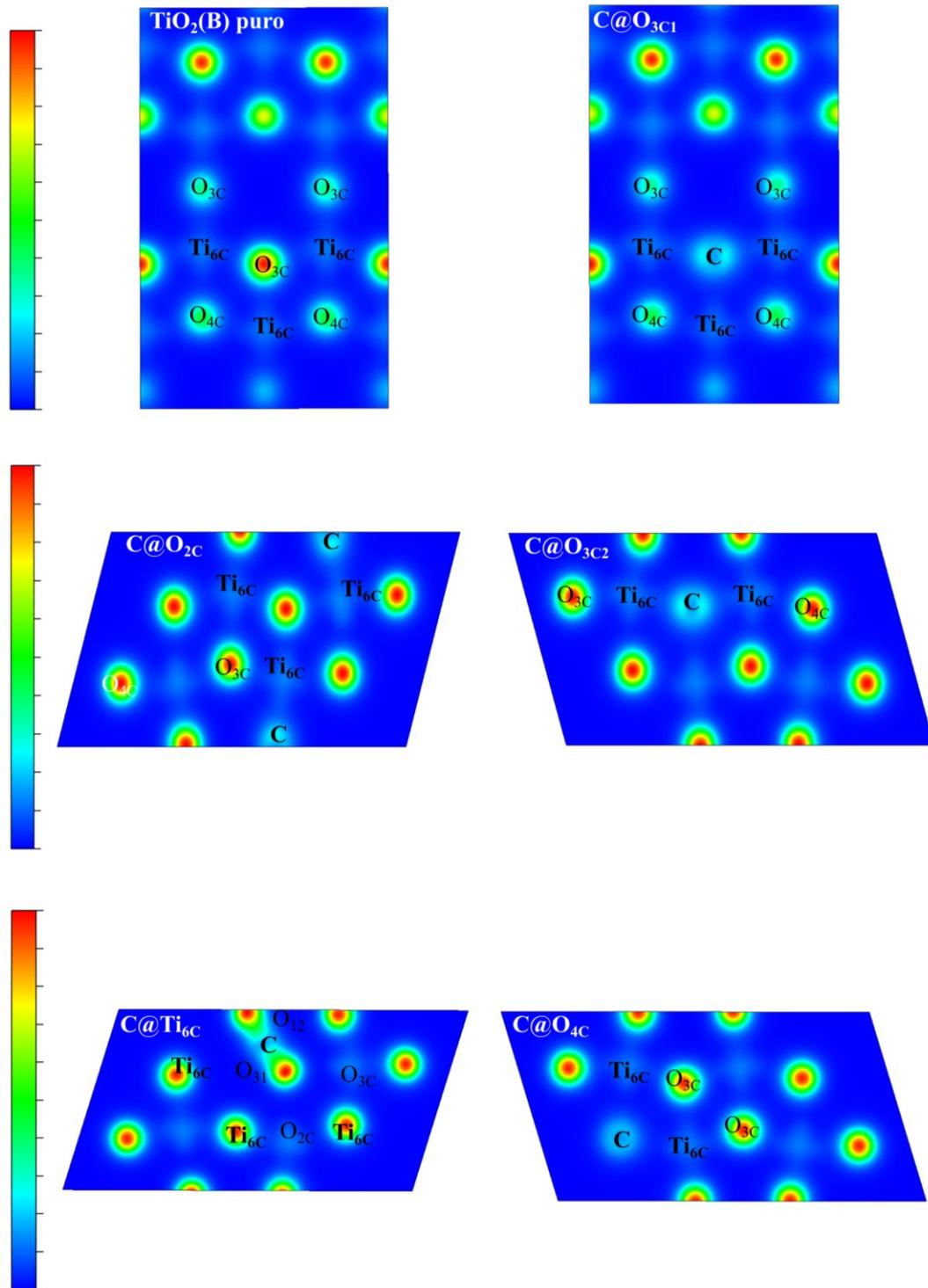


Figura 5.7: Diagramas de densidad de carga para los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con C.

**Tabla 5.6:** Carga atómica neta en átomos seleccionados de los modelos *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) puro y dopados con C. El etiquetado se muestra en la **Figura 5.3**.

Átomo	TiO <sub>2</sub> (B) puro	Sistemas de dopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)				
		C@O <sub>2c</sub>	C@O <sub>3c1</sub>	C@O <sub>3c2</sub>	C@O <sub>4c</sub>	C@Ti <sub>6c</sub>
C	—	-0,70	-0,92	-0,87	-1,09	0,95
Ti <sub>1</sub>	2,18	2,17	2,11	2,04	2,06	2,17
Ti <sub>1</sub> '	2,18	2,17	—	2,11	2,06	2,12
Ti <sub>2</sub>	2,18	1,98	2,06	2,03	2,14	2,09
Ti <sub>2</sub> '	2,18	2,02	2,06	2,18	2,13	—
O <sub>12</sub>	-0,95	-1,20	-0,92	-0,91	-0,93	-0,40
O <sub>31</sub>	-1,08	-1,05	-1,07	—	-1,05	-0,48
O <sub>4</sub>	-1,11	-0,09	-1,11	-1,10	-1,09	-0,99

### 5.1.3 TiO<sub>2</sub>(B) dopado con boro (B-TiO<sub>2</sub>(B))

Los sistemas dopados con B se construyeron a partir de una supercelda 1×2×1 relajada de TiO<sub>2</sub>(B) con 16 átomos de Ti y 32 átomos de O, sustituyendo un átomo de Ti o de O por un átomo de B, lo que equivale a dopar TiO<sub>2</sub>(B) con un 2,0% de boro. Este contenido del dopante se encuentra en concordancia con los procedimientos experimentales habituales, en los que el TiO<sub>2</sub> se dopa con una concentración del 1,5-4,0% [184]. En forma análoga a la ya realizada en el caso del dopado con C (ver Sección 5.1.2.1), se consideraron los dopados sustitucionales con B en los sitios de TiO<sub>2</sub>(B) correspondientes a los distintos tipos de átomos de oxígeno (O<sub>2C</sub>, O<sub>3C1</sub>, O<sub>3C2</sub> y O<sub>4C</sub>) y de titanio (Ti<sub>6C</sub>), obteniéndose cinco sistemas dopados con B: B@O<sub>2C</sub>, B@O<sub>3C1</sub>, B@O<sub>3C2</sub>, B@O<sub>4C</sub> y B@Ti<sub>6C</sub>.

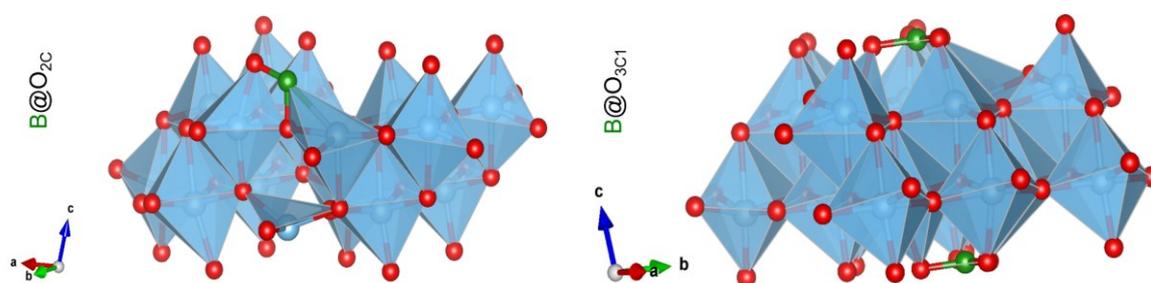
#### 5.1.3.1 Energías de dopado

En la **Tabla 5.7** se enumeran los valores de energía de formación  $E_f$  calculados a través de la **Ecuación (31)** para los cinco sistemas TiO<sub>2</sub>(B) dopados con B. Como en el caso del dopado con C (ver Sección 5.1.2.2), un menor valor de  $E_f$  puede asociarse con un aumento en la facilidad de incorporación del dopante B. Estos resultados sugieren que las sustituciones con B son energéticamente más favorables en sitios de O que en sitios de Ti, en condiciones de crecimiento tanto ricas en titanio como ricas en oxígeno, lo que concuerda con lo discutido en la sección anterior sobre el dopado con C. En particular, O<sub>3C1</sub> parece ser la posición más favorable para el dopante B, seguida del sitio O<sub>2C</sub>. Estos sistemas preferenciales dopados con B se muestran en la **Figura 5.8**. Además, comparando los valores de  $E_f$  obtenidos con aquellos presentados en la **Tabla 5.4**, podría decirse que para los sitios O<sub>2C</sub> y O<sub>3C1</sub> es energéticamente más favorable incorporar un átomo de boro que un átomo de carbono. Esto no implica que no puedan coexistir ambos dopantes, ya que existen estudios experimentales en los cuales anatasa se dopó con boro y carbono al mismo tiempo [185].

**Tabla 5.7:** Valores de energía de formación para los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopados con **B**.

Sitio de dopado	Energía de formación (eV)	
	Rico en O	Rico en Ti
$\text{B@O}_{3\text{C}1}$	4,24	0,95
$\text{B@O}_{2\text{C}}$	6,07	2,78
$\text{B@O}_{3\text{C}2}$	11,40	8,11
$\text{B@O}_{4\text{C}}$	11,53	8,24
$\text{B@Ti}_{6\text{C}}$	13,77	20,35

Puede observarse también en la **Tabla 5.7** que el sistema  $\text{B@Ti}_{6\text{C}}$   $\text{TiO}_2(\text{B})$  tiene asociado un alto valor de  $E_f$ , lo cual sugiere que es sumamente difícil sustituir al átomo de Ti por **B** en ambos entornos de crecimiento, en especial en condiciones ricas en titanio. Este comportamiento concuerda con anteriores estudios experimentales y teóricos para las fases anatasa y rutilo, los cuales proponen que la presencia de vacancias de O es energéticamente asequible, cualquiera sea el ambiente de síntesis, y por tanto son sitios adecuados para la dotación de **B** y **C** en comparación con los sitios de Ti [18, 109, 178-180]. Sin embargo, como se discutirá en la siguiente sección, un análisis estructural detallado sugiere que el boro ocupa posiciones cercanas a los huecos intersticiales en la titania B, lo que está en concordancia con estudios previos a nivel experimental y teórico sobre la incorporación de **B** en  $\text{TiO}_2$  [124, 186].

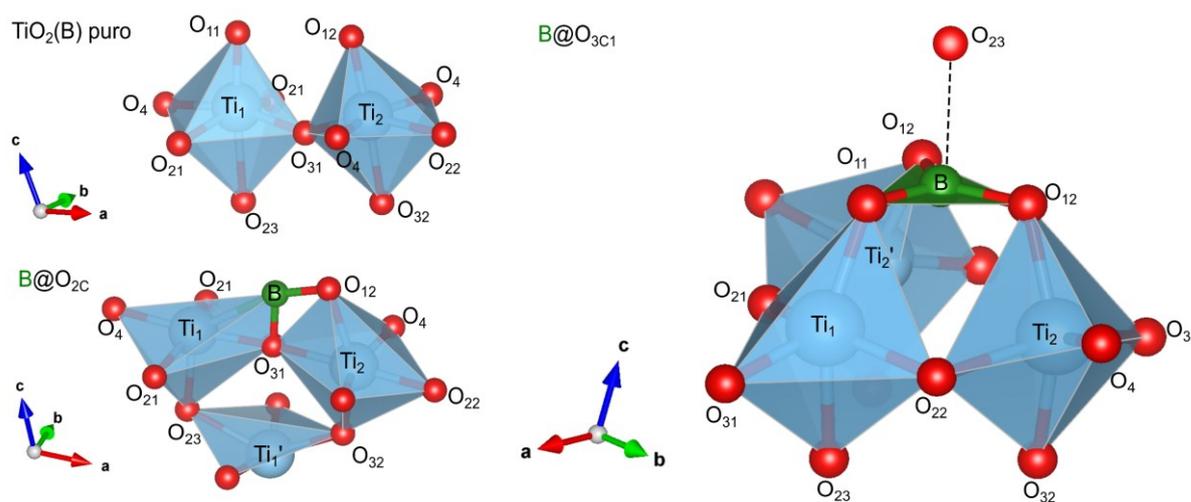
**Figura 5.8:** Modelos relajados preferenciales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopado con **B** en vista poliédrica.

### 5.1.3.2 Geometrías óptimas de dopado

En la **Tabla 5.8** se resumen los valores optimizados de los parámetros de celda de los sistemas *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopado con **B** más estables obtenidos tras la relajación. Para los diseños *bulk* optimizados dopados con **B**, prácticamente todos los parámetros estructurales experimentan un aumento en comparación con la titania B puro, lo que conduce a superceldas más grandes. Estas variaciones pueden atribuirse a los cambios generados por el dopado con **B** en las longitudes de enlace Ti–O, las cuales se presentan en la **Tabla 5.9**, de acuerdo al etiquetado de átomos ilustrado en la **Figura 5.9**.

**Tabla 5.8:** Parámetros estructurales para los modelos *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con **B**.

Parámetros	$\text{TiO}_2(\text{B})$ puro	Sistemas de dopado sustitucional $\text{TiO}_2(\text{B})$	
		<b>B@O<sub>2c</sub></b>	<b>B@O<sub>3c1</sub></b>
$a$ (Å)	12,40	12,49	12,62
$b$ (Å)	3,85	3,87	3,87
$c$ (Å)	6,57	6,55	6,60
$\beta$ (°)	107,1	106,6	107,4
$V$ (Å <sup>3</sup> )	600,1	607,1	614,8



**Figura 5.9:** Etiquetas de átomos seleccionados en los modelos *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con **B**.

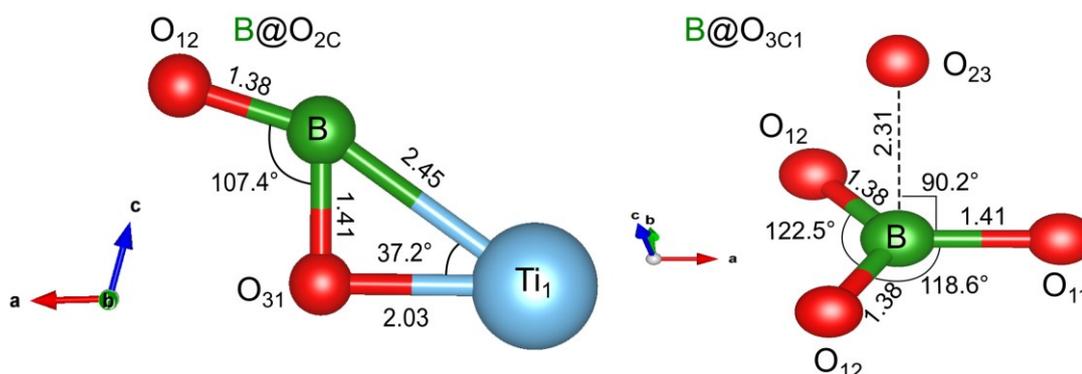
**Tabla 5.9:** Distancias de enlace optimizadas (Å) para los modelos *bulk* de TiO<sub>2</sub>(B) puro y dopados con B. Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 5.9**.

Enlace	TiO <sub>2</sub> (B) puro	Sistemas de dopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)	
		B@O <sub>2c</sub>	B@O <sub>3c1</sub>
Ti <sub>1</sub> -O <sub>11</sub>	1,81	—	1,98
Ti <sub>1</sub> -O <sub>21</sub>	2,00	2,04	2,04
Ti <sub>1</sub> -O <sub>23</sub>	2,26	2,17	2,15
Ti <sub>1</sub> -O <sub>31</sub>	1,95	1,99	1,97
Ti <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2,02	1,99	—
Ti <sub>2</sub> -O <sub>12</sub>	1,89	2,10	2,05
Ti <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	2,13	2,03	2,18
Ti <sub>2</sub> -O <sub>31</sub>	1,92	2,03	1,97
Ti <sub>2</sub> -O <sub>32</sub>	2,08	1,89	2,02
Ti <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1,98	1,96	1,98
B-Ti <sub>1</sub>	—	2,45	—
B-O <sub>11</sub>	—	—	1,41
B-O <sub>12</sub>	—	1,38	1,38
B-O <sub>23</sub>	—	—	2,31
B-O <sub>31</sub>	—	1,41	—

Tanto el sistema B@O<sub>2c</sub> como el B@O<sub>3c1</sub> presentan grandes variaciones en las longitudes de enlace en comparación con el modelo TiO<sub>2</sub>(B) puro, causados principalmente por la posición en la que se encuentra el átomo de boro tras el proceso de relajación: 2,08 frente a 1,89 Å para Ti<sub>2</sub>-O<sub>32</sub> en B@O<sub>2c</sub> y 1,89 frente a 2,05 Å para Ti<sub>2</sub>-O<sub>12</sub> en B@O<sub>3c1</sub>. Esto podría estar relacionado con el pequeño tamaño de los átomos de boro, que conlleva la posibilidad de ocupar los huecos intersticiales del material. Un comportamiento similar ha sido reportado por Finazzi *et al.* [124], quienes sugirieron que el boro intersticial tiene una energía de formación más baja que otros sitios en la anatasa. En la **Figura 5.10** se muestran las distancias y ángulos interatómicos de los átomos que rodean a los átomos de boro. En B@O<sub>2c</sub>, el boro está enlazado estrechamente con dos átomos de oxígeno (1,38 Å para B-O<sub>12</sub> y 1,41 Å para B-O<sub>31</sub>), y se observa una interacción relativamente débil con el átomo de titanio más cercano (2,45 Å para B-Ti<sub>1</sub>). Por lo tanto, en este caso podría originarse

una unidad  $\text{BO}_2$  predominante, en la que los átomos de oxígeno enlazados al boro forman un ángulo de  $107,4^\circ$ . Como resultado, el boro podría difundir desde una posición dicoordinada hacia una posición intersticial cerca del átomo  $\text{O}_{31}$ , cambiando su número de coordinación a tres.

Por otro lado, en el sistema  $\text{B@O}_{3\text{C}1}$  el átomo de boro también parece ser capaz de difundir, en este caso desde una posición tricoordinada a un sitio intersticial, aumentando su número de coordinación a cuatro. De esta forma, el boro en  $\text{B@O}_{3\text{C}1}$  ocupa finalmente un sitio pseudo-tetraédrico y produce una estructura  $\text{BO}_3$  que interacciona débilmente con el átomo  $\text{O}_{23}$ , en la cual los tres átomos de oxígeno de la base están separados casi  $120^\circ$  (ver **Figura 5.10**). Excepto para  $\text{B-O}_{23}$ , las cortas longitudes de enlace  $\text{B-O}$  resultantes sugerirían el desarrollo de un grado importante de interacción covalente. Además, es muy probable que estos cambios en la estructura atómica provoquen una variación en la distribución de la carga y en el comportamiento óptico del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , análisis que se presentará más adelante junto con la evaluación de la densidad de carga. Si bien hasta el momento no existen estudios experimentales o teóricos que permitan comprobar estos resultados, las conclusiones alcanzadas concuerdan con un trabajo teórico de Finazzi *et al.* [124], en el cual se propuso la formación preferente de estructuras  $\text{BO}_3$  en anatasa dopada con B. Además, Yang *et al.* [187] y Chen *et al.* [62] han sugerido el desarrollo de interacciones  $\text{Ti-O-B}$  en nanoestructuras de rutilo y anatasa dopadas con boro intersticial a partir de análisis basados en métodos DFT y en espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), respectivamente.

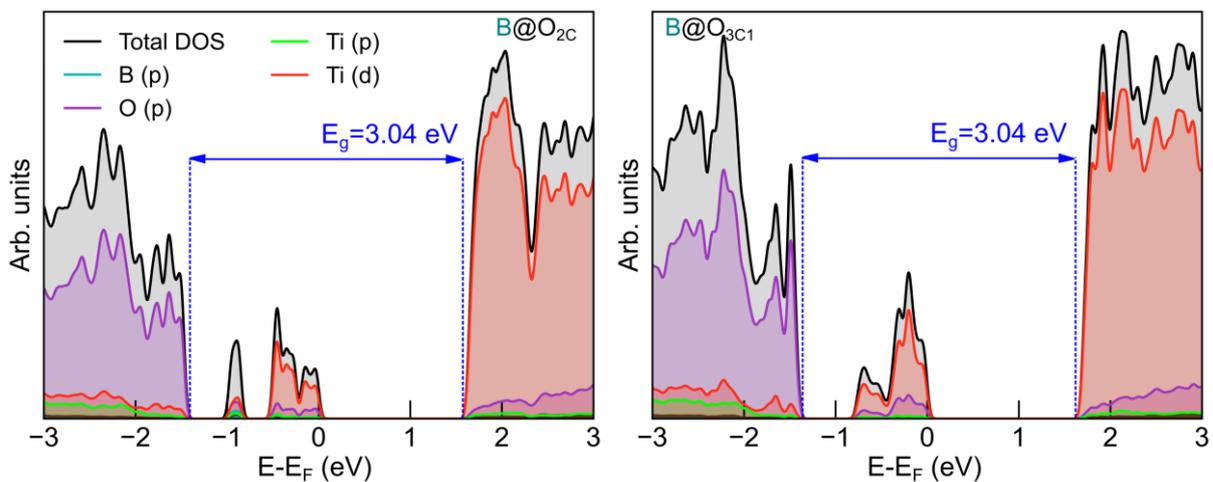


**Figura 5.10:** Distancias interatómicas y ángulos de enlace de los átomos que rodean al boro en modelos *bulk* preferenciales de  $\text{B-TiO}_2(\text{B})$ .

### 5.1.3.3 Estructura electrónica

De acuerdo al análisis realizado en la **Sección 5.1.2**, los estados electrónicos 2p del oxígeno predominan en la parte superior de la banda de valencia (VB) de la titania B pura, mientras que la parte inferior de la banda de conducción (CB) está dictada por los estados electrónicos 3d del titanio. El valor de la banda de energía prohibida  $E_g$  se estimó a partir de la estructura electrónica optimizada, dando como resultado 3,04 eV, de acuerdo con estudios experimentales y teóricos previos [38, 112].

En la **Figura 5.11** se muestra la densidad de estados total y proyectada (TDOS y PDOS) de los sistemas preferenciales B-TiO<sub>2</sub>(B) analizados en la sección precedente. Tanto B@O<sub>3C1</sub> como B@O<sub>2C</sub> presentan la parte superior de la VB dictada por estados O 2p (línea magenta) y la parte inferior de la CB predominada por estados Ti 3d (línea naranja). Asimismo, puede notarse que no se producen variaciones en  $E_g$  en comparación con la titania B pura, lo que concuerda con el estudio realizado por Yu *et al.* [188], quienes concluyeron que el dopado con boro de la anatasa (B@O) no afecta la energía de banda prohibida. No obstante, se obtienen niveles de impureza de espín-up 1,65 eV por debajo de la CB para ambos sistemas.



**Figura 5.11:** Densidad de estados total y proyectada para los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) dopados con B.

Los estados de impureza en B@O<sub>3C1</sub> están compuestos principalmente por estados de electrones Ti 3d y O 2p, siendo prácticamente nulo el aporte que puede asignarse al dopante. Por otro lado, los niveles de impurezas del B@O<sub>2C</sub> tienen una composición similar, con la adición de estados de electrones B 2p (línea azul claro). Por otro lado, el nivel de

Fermi del  $\text{TiO}_2$  puro se encuentra justo en la parte superior de la VB, lo que indica la ausencia de electrones en la banda de conducción (ver **Figura 5.5**). En este caso, el nivel de Fermi se acerca más a la parte inferior de la CB justo por encima de los niveles de impureza, lo que podría asumirse como un indicio de dos fenómenos: en primer lugar, los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se reducen a iones  $\text{Ti}^{3+}$  ya que el boro puede oxidarse y transferir a la red tres electrones, interpretación que se encuentra en concordancia con estudios experimentales realizados en nanopartículas de anatasa [62, 189]; y en segundo lugar, el semiconductor cambia sus características de tipo *p* a tipo *n*. Además, estos estados de impureza podrían implicar un desplazamiento de la absorbancia hacia la región visible (1,65 eV  $\sim$  750 nm), pero también podría favorecer los inconvenientes asociados con la posibilidad de un aumento en la recombinación de portadores (ver **Sección 5.1.2.3**), lo cual conduciría a una limitación en la actividad fotocatalítica. Esto dependerá de cómo se comporten los estados de impureza, es decir, si dichos estados actúan preferentemente como centro de recombinación o como trampa de huecos. En caso que favorezcan la recombinación, podría asumirse que el dopado con carbono presenta una ligera ventaja, ya que además de introducir niveles de impurezas en el *bandgap* condujo a una disminución en el valor de  $E_g$ .

#### 5.1.3.4 Análisis de enlace

En la **Tabla 5.10** se pueden observar los valores de OP que pertenecen a enlaces seleccionados entre átomos de Ti, O y B en la vecindad del dopante antes y después del proceso de dopado. Las poblaciones de casi todos los enlaces de los modelos  $\text{B@O}_{3\text{C}1}$  y  $\text{B@O}_{2\text{C}}$  presentan variaciones superiores al 5,0%, lo que podría estar relacionado con la gran distorsión geométrica que provoca el dopado con este elemento. En particular, el enlace  $\text{Ti}_2\text{-O}_{32}$  experimenta aumentos en los valores de OP cercanos al 44 y al 61% en los sistemas  $\text{B@O}_{3\text{C}1}$  y  $\text{B@O}_{2\text{C}}$ , respectivamente, lo cual podría asignarse a la redistribución de carga originada por la eliminación del respectivo átomo de oxígeno, cercano a ese enlace. Simultáneamente, el enlace  $\text{B-O}_{23}$  en  $\text{B@O}_{3\text{C}1}$  alcanza un valor de OP (0,12) menor que los OP de los enlaces  $\text{B-O}_{11}$  y  $\text{B-O}_{12}$ , lo que concuerda con su considerable distancia interatómica (2,31 Å, ver la **Tabla 5.9**). Por otro lado, en el sistema  $\text{B@O}_{2\text{C}}$  la mayor variación de OP tras el dopado se observa en el enlace  $\text{Ti}_2\text{-O}_{12}$ , cuyo valor de OP disminuye casi un 50% indicando una migración masiva de carga desde  $\text{O}_{12}$  hacia la impureza de boro. Por último, el pequeño valor de OP obtenido para  $\text{B-Ti}_1$  (0,19) está en consonancia con la notoria distancia interatómica que posee este enlace (2,45 Å) en  $\text{B@O}_{2\text{C}}$ .

**Tabla 5.10:** Población de solapamiento (OP) para enlaces seleccionados en los modelos *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopado con **B**. Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 5.9**.

Enlace	$\text{TiO}_2(\text{B})$ puro	Sistemas de dopado sustitucional $\text{TiO}_2(\text{B})$	
		<b>B@O<sub>3c1</sub></b>	<b>B@O<sub>2c</sub></b>
Ti <sub>1</sub> -O <sub>11</sub>	0,45	0,34	-
Ti <sub>1</sub> -O <sub>21</sub>	0,31	0,33	0,38
Ti <sub>1</sub> -O <sub>23</sub>	0,16	0,25	0,26
Ti <sub>1</sub> -O <sub>31</sub>	0,33	0,36	0,32
Ti <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	0,28	-	0,39
Ti <sub>2</sub> -O <sub>12</sub>	0,37	0,30	0,19
Ti <sub>2</sub> -O <sub>22</sub>	0,22	0,26	0,28
Ti <sub>2</sub> -O <sub>31</sub>	0,36	0,38	0,22
Ti <sub>2</sub> -O <sub>32</sub>	0,23	0,33	0,37
Ti <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	0,31	0,38	0,33
<b>B-Ti<sub>1</sub></b>	—	—	0,19
<b>B-O<sub>11</sub></b>	—	0,73	—
<b>B-O<sub>12</sub></b>	—	0,68	0,94
<b>B-O<sub>23</sub></b>	—	0,12	—
<b>B-O<sub>31</sub></b>	—	—	0,87

Para completar el anterior análisis de enlace basado en poblaciones de solapamiento, se evaluaron las densidades de carga en los sistemas dopados con **B** preferenciales. Puede notarse en los diagramas presentados en la **Figura 5.12** que el boro se encuentra desprovisto de densidad de carga, tanto en **B@O<sub>3c1</sub>** como en **B@O<sub>2c</sub>**, lo que implica una importante migración de carga hacia los átomos de oxígeno circundantes. Asimismo, puede observarse que en el sistema **B@O<sub>3c1</sub>** el dopante origina tres interacciones intensas (**B-O<sub>11</sub>**, **B-O<sub>12</sub>** y **B-O<sub>12'</sub>**) y una débil (**B-O<sub>23</sub>**), mientras que en **B@O<sub>2c</sub>** se desarrollan dos interacciones fuertes (**B-O<sub>12</sub>** y **B-O<sub>31</sub>**) y una débil (**B-Ti<sub>1</sub>**). Finalmente se computaron las cargas atómicas netas correspondientes a átomos significativos en los modelos  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con **B**, las cuales se presentan en la

**Tabla 5.11.** Puede notarse en ambos sistemas que el átomo de **B** casi no introduce variaciones en las cargas atómicas netas para los átomos alejados de él. No obstante, puede

apreciarse un cierto grado de covalencia en  $B@O_{2c}$  al considerar el pequeño valor de carga neta del boro en comparación con el valor presente en  $B@O_{3c1}$  (0,02 frente a 0,89). Por consiguiente, el análisis basado en valores de OP y cargas atómicas netas también sugiere la presencia preponderante de una unidad  $BO_2$  en el sistema  $B@O_{2c}$ , en concordancia con las conclusiones del estudio geométrico.

**Tabla 5.11:** Carga atómica neta en átomos seleccionados de los modelos *bulk* de  $TiO_2(B)$  puro y dopado con B. El etiquetado se muestra en la **Figura 5.9**.

Átomo	$TiO_2(B)$ puro	Sistemas de dopado sustitucional $TiO_2(B)$	
		$B@O_{3c1}$	$B@O_{2c}$
B	—	0,89	0,02
Ti <sub>1</sub>	2,18	1,93	1,64
Ti <sub>1</sub> '	2,18	2,28	2,31
Ti <sub>2</sub>	2,18	1,86	2,25
Ti <sub>2</sub> '	2,18	1,86	2,31
O <sub>11</sub>	-0,95	-1,00	—
O <sub>12</sub>	-0,95	-0,94	-0,76
O <sub>23</sub>	-1,21	-1,28	-1,18
O <sub>31</sub>	-1,08	-1,15	-0,73

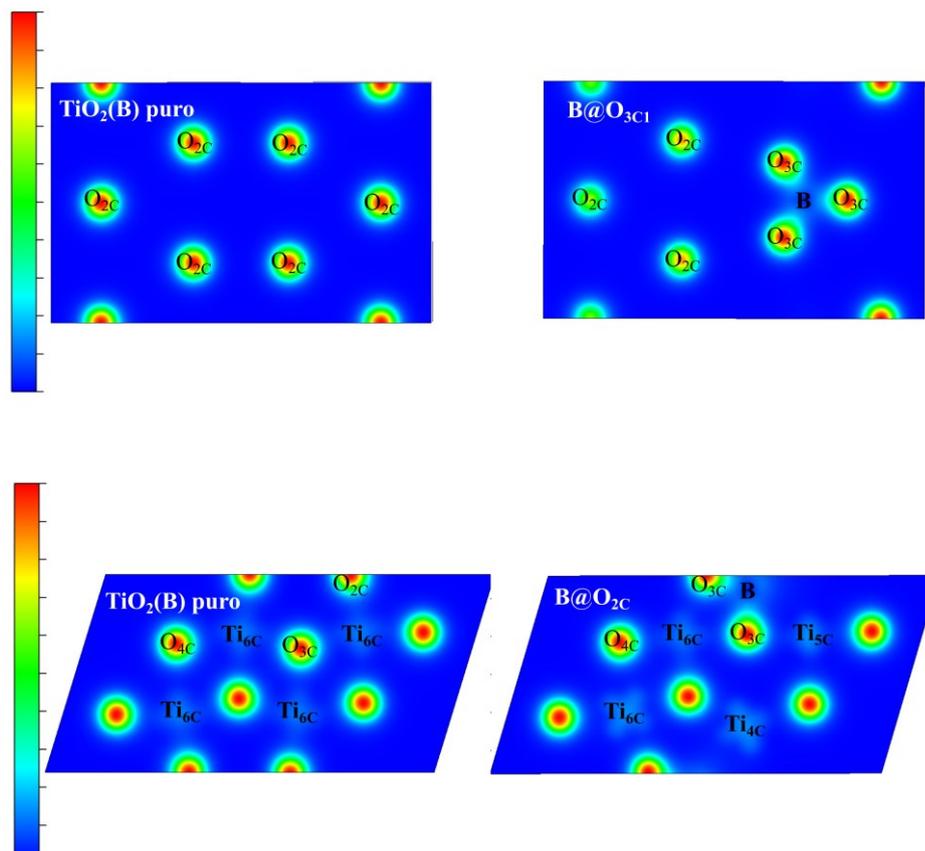


Figura 5.12: Diagramas de densidad de carga para los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro y dopados con B.

#### 5.1.4 $\text{TiO}_2(\text{B})$ codopado con carbono y boro (C+B- $\text{TiO}_2(\text{B})$ )

Los sistemas codopados con C+B se construyeron a partir de una supercelda  $1 \times 2 \times 1$  relacionada de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con 16 átomos de Ti y 32 átomos de O, sustituyendo un átomo de Ti o de O por un átomo de C o de B, lo que equivale a dopar  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con un 2,0% de carbono y boro. Esto coincide con los procedimientos experimentales que dopan el  $\text{TiO}_2$  con una concentración del 1,5-4,0% [176, 184]. Teniendo en cuenta los resultados precedentes, se consideraron los dopados sustitucionales C+B en los sitios preferenciales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  tanto para el dopado con C ( $\text{O}_{2c}$ ,  $\text{O}_{3c1}$  y  $\text{O}_{4c}$ , ver Sección 5.1.2.2) y con B ( $\text{O}_{2c}$  y  $\text{O}_{3c1}$ , ver Sección 5.1.3.1), obteniéndose siete sistemas codopados con C+B: C@ $\text{O}_{4c}$  & B@ $\text{O}_{3c1}$ ; C@ $\text{O}_{3c1}$  & B@ $\text{O}_{3c1}$ ; C@ $\text{O}_{2c}$  & B@ $\text{O}_{3c1}$ ; C@ $\text{O}_{3c1}$  & B@ $\text{O}_{2c}$ ; C@ $\text{O}_{2c}$  & B@ $\text{O}_{2c}$ ; C@ $\text{O}_{4c}$  & B@ $\text{O}_{4c}$ ; y C@ $\text{O}_{3c1}$  & B@ $\text{O}_{4c}$ ).

### 5.1.4.1 Energías de dopado

En la **Tabla 5.12** se presentan las energías de formación obtenidas con la **Ecuación (31)** para los siete sistemas codopados C+B-TiO<sub>2</sub>(B) indicados. Dado que un menor valor de  $E_f$  indica una mayor facilidad para incorporar al dopante, los resultados revelan que C@O<sub>4C</sub> & B@O<sub>3C1</sub> y C@O<sub>3C1</sub> & B@O<sub>3C1</sub> podrían ser la combinación de sitios más ventajosa para el codopado, mientras que C@O<sub>4C</sub> & B@O<sub>4C</sub> y C@O<sub>3C1</sub> & B@O<sub>4C</sub> resultan los arreglos menos favorables. Los sistemas codopados C+B más estables se presentan en la **Figura 5.13**. Además, los valores de  $E_f$  de la **Tabla 5.12** sugieren que el codopado C+B en un sitio O podría ser más asequible en un ambiente rico en titanio que en una condición rica en oxígeno.

**Tabla 5.12:** Valores de energía de formación para los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) dopados con C+B.

Sitios de dopado	Energía de formación (eV)	
	Rico en O	Rico en Ti
C@O <sub>4C</sub> & B@O <sub>3C1</sub>	11,89	5,31
C@O <sub>3C1</sub> & B@O <sub>3C1</sub>	12,24	5,66
C@O <sub>2C</sub> & B@O <sub>3C1</sub>	12,89	6,31
C@O <sub>3C1</sub> & B@O <sub>2C</sub>	13,16	6,58
C@O <sub>2C</sub> & B@O <sub>2C</sub>	13,76	7,18
C@O <sub>4C</sub> & B@O <sub>4C</sub>	19,72	13,14
C@O <sub>3C1</sub> & B@O <sub>4C</sub>	19,93	13,35

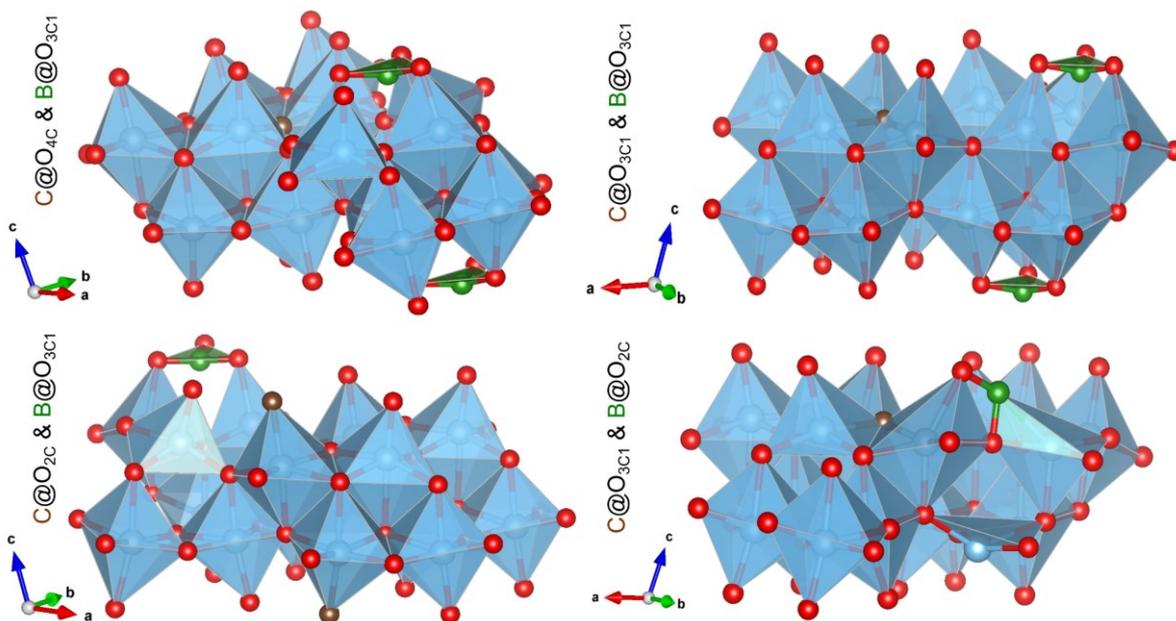


Figura 5.13: Modelos relajados preferenciales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopado con  $\text{C}+\text{B}$  en vista poliédrica.

#### 5.1.4.2 Geometrías óptimas de dopado

La **Tabla 5.13** resume los parámetros estructurales optimizados de los sistemas *bulk* $\text{C}+\text{B}-\text{TiO}_2(\text{B})$  más favorables. Como en el caso del dopado con  $\text{C}$  o con  $\text{B}$ , los modelos codopados también dan lugar a superceldas más grandes en comparación con el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  no dopado (ver **Tabla 5.8**). El mayor aumento de volumen corresponde al sistema  $\text{C@O}_{2\text{c}} \& \text{B@O}_{3\text{c}1}$ , lo cual podría deberse a la migración del átomo de boro de un sitio sustitucional a un sitio intersticial, junto con el aumento de los enlaces asociados al dopado con carbono. Por otro lado, el menor aumento de volumen se observa en el sistema  $\text{C@O}_{3\text{c}1} \& \text{B@O}_{2\text{c}}$ , donde el átomo de boro se encuentra en un sitio intersticial, pero en una disposición diferente en comparación con el boro en los sistemas  $\text{B@O}_{3\text{c}1}$ .

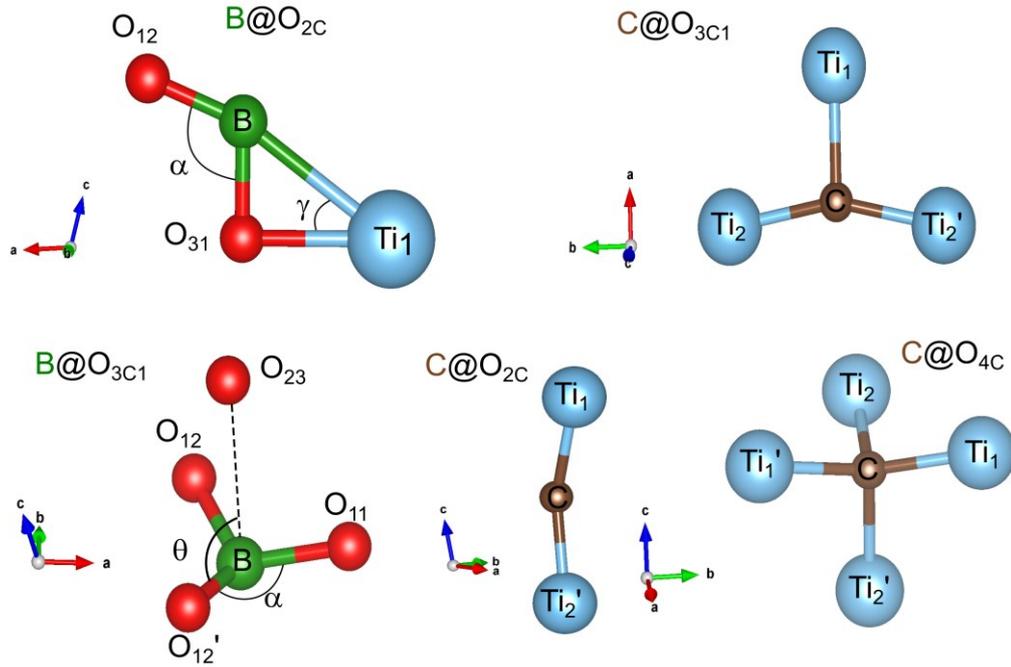
**Tabla 5.13:** Parámetros estructurales para los modelos *bulk* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopados con  $\text{C}+\text{B}$ .

Parámetros	Sistemas de codopado sustitucional $\text{TiO}_2(\text{B})$			
	$\text{C@O}_{4\text{c}} \& \text{B@O}_{3\text{c}1}$	$\text{C} \& \text{B@O}_{3\text{c}1}$	$\text{C@O}_{2\text{c}} \& \text{B@O}_{3\text{c}1}$	$\text{C@O}_{3\text{c}1} \& \text{B@O}_{2\text{c}}$
$a$ (Å)	12,48	12,49	12,47	12,47
$b$ (Å)	3,88	3,88	3,85	3,86
$c$ (Å)	6,58	6,59	6,68	6,60
$\beta$ (°)	107,4	106,9	107,1	108,0
$V$ (Å <sup>3</sup> )	608,1	611,3	613,9	605,3

En la **Figura 5.14** se muestran diferentes distribuciones de átomos cerca del sitio dopante, mientras que en la **Tabla 5.14** se enumeran las distancias interatómicas para los diferentes sistemas dopados con **C+B**. De forma similar a los modelos dopados con **B**, en los sistemas **C+B** la impureza de boro ocupa un sitio intersticial, aunque pueden apreciarse algunas diferencias. En efecto, en comparación con el sistema monodopado **B@O<sub>2c</sub>**, se obtiene para **C@O<sub>3c1</sub>** & **B@O<sub>2c</sub>** un aumento de los valores de ángulo  $\alpha$  (107° a 111°) y una ligera disminución de  $\gamma$  (37° a 35°). Por otro lado, los otros tres sistemas **C+B**-dopados con **B@O<sub>3c1</sub>** muestran una gran distorsión en la estructura pseudotetraédrica que origina el átomo de boro en el sistema **B**-monodopado. En primer lugar, los valores de los ángulos entre enlaces experimentan una gran disminución:  $\theta$  disminuye de 90° a menos de 80° (-11%) en dos de los tres sistemas, mientras que  $\alpha$  se contrae de 118° a 114-117°. En segundo lugar, la distancia interatómica **B-O<sub>23</sub>** en estos sistemas codopados es superior a 2,5 Å, lo que indica tanto una interacción más débil entre estos átomos, como así también que las estructuras complejas resultantes tras el codopado podrían asumirse como unidades **BO<sub>3</sub>**. Por último, para los enlaces **C-Ti** se verifica una disminución de la distancia interatómica de hasta el 15%, que podría estar causada por la distorsión geométrica y la redistribución de la carga provocadas por la sustitución del oxígeno por boro.

**Tabla 5.14:** Distancias interatómicas optimizadas (Å) de enlaces cercanos al dopante para los modelos *bulk* dopados con **C+B**. Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 5.14**.

Parámetros	Sistemas de codopado sustitucional TiO <sub>2</sub> (B)			
	<b>C@O<sub>4c</sub>&amp;B@O<sub>3c1</sub></b>	<b>C&amp;B@O<sub>3c1</sub></b>	<b>C@O<sub>2c</sub>&amp;B@O<sub>3c1</sub></b>	<b>C@O<sub>3c1</sub>&amp;B@O<sub>2c</sub></b>
<b>C-Ti<sub>1</sub></b>	2,06	2,07	1,99	2,00
<b>C-Ti<sub>1</sub>'</b>	—	—	—	—
<b>C-Ti<sub>2</sub></b>	1,97	1,99	—	1,92
<b>C-Ti<sub>2</sub>'</b>	1,97	2,00	2,02	1,98
<b>B-Ti<sub>1</sub></b>	—	2,45	—	—
<b>B-O<sub>11</sub></b>	—	—	1,41	—
<b>B-O<sub>12</sub></b>	—	1,38	1,38	—
<b>B-O<sub>23</sub></b>	—	—	2,31	—
<b>B-O<sub>31</sub></b>	—	1,41	—	—

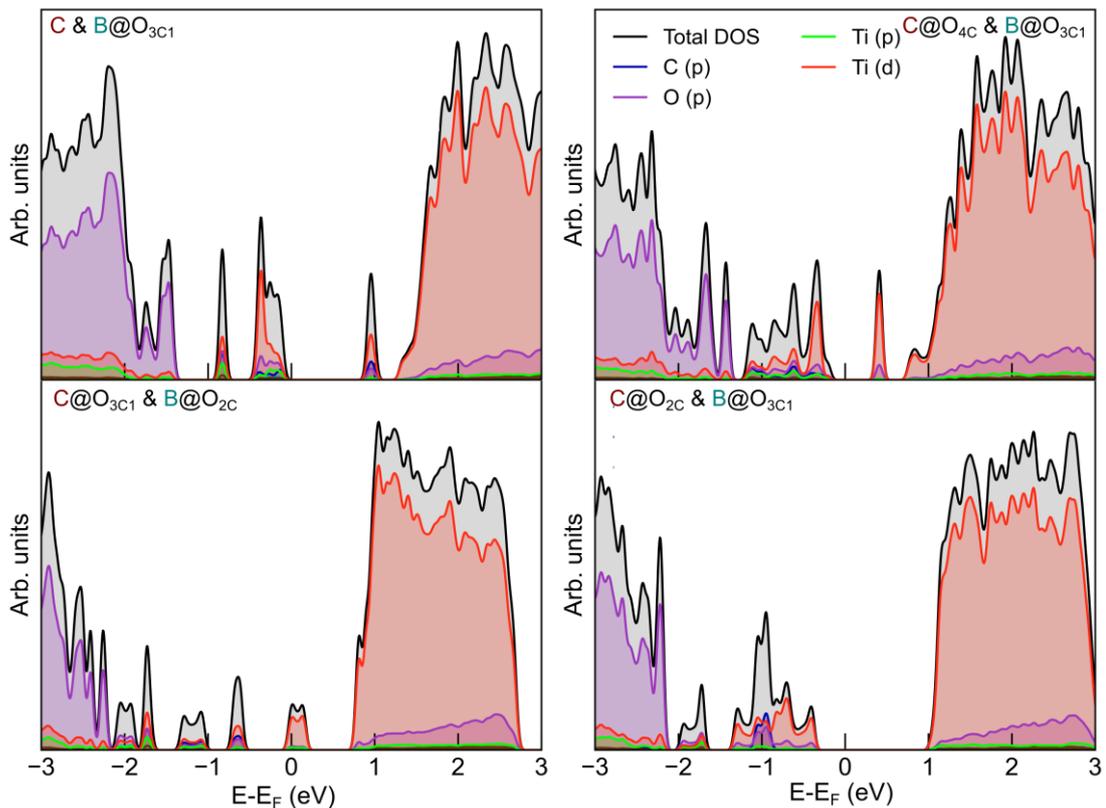


**Figura 5.14:** Etiquetas de los átomos que rodean a los dopantes en modelos *bulk* preferenciales de C+B-TiO<sub>2</sub>(B).

### 5.1.4.3 Estructura electrónica

En la **Figura 5.15** se muestran las DOS totales y proyectadas de TiO<sub>2</sub>(B) codopado con C+B. Para cada sistema, la VB está dictada principalmente por estados electrónicos O 2p mientras que la CB está predominada por estados Ti 3d. Tras el codopado, se observa una gran disminución del valor de la energía de banda prohibida para dos de los cuatro sistemas: 21% para C@O<sub>4C</sub> & B@O<sub>3C1</sub> (de 3,04 a 2,40 eV) y 14% para C & B@O<sub>3C1</sub> (de 3,04 a 2,60 eV). Ambos sistemas presentan también niveles de impurezas por encima de la VB, unos 0,20 eV por debajo de la CB. Este significativo estrechamiento del ancho de banda prohibida podría compensar el coste energético que implica el codopado. Por otro lado, se midió un aumento del 2% en  $E_g$  en los otros dos sistemas (C@O<sub>2C</sub> & B@O<sub>3C1</sub> y C@O<sub>3C1</sub> & B@O<sub>2C</sub>) y se obtuvo un estado de impureza 0,5 eV por debajo de la CB en C@O<sub>3C1</sub> & B@O<sub>2C</sub>. No obstante, ambos sistemas presentan una gran cantidad de niveles de impurezas, la mayoría por debajo del nivel de Fermi. Estos estados se componen principalmente de estados Ti 3d, lo que podría sugerir la existencia de iones Ti<sup>3+</sup>, y parcialmente de niveles electrónicos C 2p y B 2p. Podríamos clasificar esos estados de impureza en función de la posición que ocupan entre la banda de conducción y la banda de valencia, como se indicó previamente en la **Figura 5.6**, los estados más cercanos a la CB se comportarán pro-

bablemente como trampas de electrones, los cercanos a la VB serán probablemente trampas de huecos y los situados en el medio participarán en el proceso de recombinación. Esta afirmación sólo es posible si las secciones eficaces de captura de electrones y huecos son iguales ( $\sigma_n = \sigma_h$ ), lo que sólo puede aproximarse experimentalmente. Además, podría producirse un desplazamiento de la absorbancia desde la región UV hacia la porción Vis-NIR del espectro, ya que los fotones de menor energía podrían entrar en la CB atravesando todos los estados de impureza. Por último, la presencia de niveles de impureza por encima de VB y por debajo de CB, compuestos principalmente por Ti 3d, C 2p y B 2p, también fue propuesta por Lin *et al.* [109], quienes modelaron anatasa y rutilo dopados con C+B incorporando átomos de carbono y boro en sitios de oxígeno. Sin embargo, es evidente que la cantidad de estados de impureza resulta demasiado elevada como para que este material pueda utilizarse con éxito en dispositivos optoelectrónicos.



**Figura 5.15:** Densidad de estados total y proyectada para los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dopados con C+B.

### 5.1.5 Conclusiones

En este capítulo se modeló la fase *bulk* del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a través de cálculos DFT-GGA corregidos con el parámetro de Hubbard, comparando los resultados obtenidos con información experimental y con cálculos realizados mediante el funcional híbrido HSE06. Los parámetros estructurales, electrónicos y ópticos obtenidos sugieren que un valor efectivo de 4 eV para el parámetro  $U_{\text{eff}}$  es aceptable para obtener una descripción cercana al comportamiento experimental.

Además, se realizaron estudios de dopado utilizando carbono y boro como impurezas tanto por separado (monodopado) como en simultáneo (codopado). Los resultados sugieren que los sitios correspondientes a átomos de oxígeno son más favorables energéticamente que los sitios de titanio. Además, el dopado con carbono induce estados intermedios inmediatos a la banda de valencia, lo cual permite reducir la banda de energía prohibida. Sin embargo, el dopado con boro y el codopado con boro y carbono no permitieron alcanzar mejoras sustanciales en términos de las propiedades electrónicas, ya sea por no haberse reducido  $E_g$  ( $\text{B-TiO}_2(\text{B})$ ) o por presentar una excesiva cantidad de estados de impureza ( $\text{C+B-TiO}_2(\text{B})$ ).

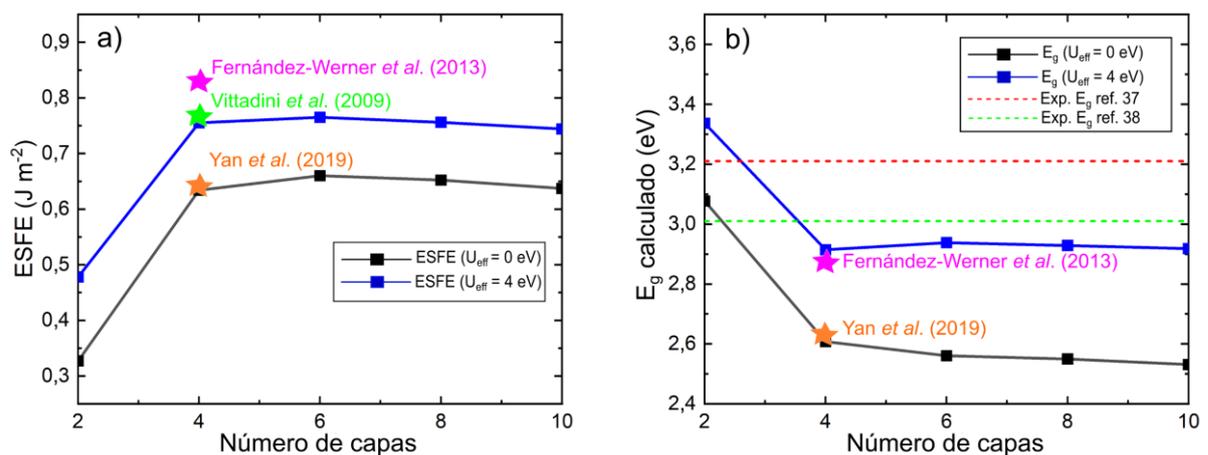
Por otro lado, de acuerdo con los análisis de densidad de carga, OP y PDOS, puede concluirse que cabe esperar la formación de una unidad  $\text{BO}_2$  predominante cuando un átomo de oxígeno dicoordinado ( $\text{O}_{2c}$ ) es sustituido por boro, mientras que podría presumirse una unidad  $\text{BO}_3$  cuando la impureza de boro sustituye a un átomo de oxígeno tricoordinado ( $\text{O}_{3c1}$ ). De esta manera, el dopante boro tiene una clara afinidad hacia los sitios intersticiales, de forma tal que no sólo resulta una importante distorsión geométrica, sino que además se introducen estados de impureza que alteran las propiedades electrónicas del material.

## 5.2 Evaluación de la sensibilización con catecol de superficies ultrafinas de C-TiO<sub>2</sub>(B)

El objetivo principal de esta sección es investigar mediante DFT las modificaciones electrónicas y estructurales que tienen lugar al incorporar impurezas de carbono en láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100). Completado ese primer objetivo, a continuación, se evalúa cómo el dopado de C afecta la capacidad de adsorción, las propiedades electrónicas y la respuesta óptica de estas superficies sensibilizadas con un colorante modelo, el catecol, a fin de valorar el potencial de este material para su aplicación en celdas solares.

### 5.2.1 Superficies ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (1 0 0) prístinas: ajuste del modelo

En primer lugar, se establecieron dos modelos diferentes para evaluar las láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas, los cuales se compararon en términos de descripción de propiedades fisicoquímicas y costes computacionales. Uno de los modelos se obtuvo utilizando el funcional GGA ( $U_{\text{eff}} = 0$ ), mientras que en el otro se hizo uso del método GGA + U con  $U_{\text{eff}} = 4$  eV ( $J = 0$ ) para lograr una corrección por la fuerte localización de electrones de los estados Ti 3d. En ambos modelos, el número de capas se modificó de 2 a 10, y se evaluaron la energía de formación superficial equivalente (ESFE) junto con la energía de *bandgap* ( $E_g$ ). Los resultados obtenidos se grafican en la **Figura 5.16**.



**Figura 5.16:** ESFE (a) y  $E_g$  calculada (b) en función del número de capas de la lámina de TiO<sub>2</sub>(B) (100).

La **Figura 5.16a** muestra cómo cambia el valor de ESFE de las láminas (100) a medida que aumenta el número de capas para las dos metodologías consideradas. El valor que corresponde a una cantidad de 4 capas coincide estrechamente con los obtenidos por Yan *et al.*

[190] ( $U_{\text{eff}} = 0$  eV) y Vittadini *et al.* [58] ( $U_{\text{eff}} = 4$  eV). No se observaron cambios significativos tras aumentar el número de capas de 4 a 10. Teniendo en cuenta el error relativo y los costes computacionales que implica un incremento en el número de átomos [88], se puede sugerir que 4 es una cantidad adecuada de capas para obtener una estimación fiable de la ESFE.

A modo de comparación, Vittadini *et al.* [58] han calculado un valor de ESFE de  $0,40 \text{ J m}^{-2}$  para la superficie (001)  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ( $U_{\text{eff}} = 4$  eV), por lo que cabe esperar que este plano resulte mucho más estable (y por tanto menos reactivo) que la superficie (100). Por consiguiente, tal y como fue propuesto por Fernández-Werner *et al.* [143], en estudios de adsorción también debería considerarse la contribución de las caras (100) a la reactividad de las nanopartículas del polimorfo B debería ser considerada a efectos de adsorción. Además, el valor de ESFE para la superficie (001) de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  es casi tan excepcionalmente bajo como el calculado para la superficie (101) de anatasa ( $0,36 \text{ J m}^{-2}$ ) [191], mientras que se obtiene un valor de ESFE algo superior ( $0,50 \text{ J m}^{-2}$ ) para el plano (110) rutilo [192], lo que sugiere que la titanía B podría competir con estas fases en la nanoescala. El valor de ESFE calculado para la superficie (100) de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  es similar a los comunicados para otras caras de  $\text{TiO}_2$  de bajo índice:  $0,63 \text{ J m}^{-2}$  para anatasa (100) [191] y  $0,69 \text{ J m}^{-2}$  para rutilo (100) [192]; se calcularon valores más altos para anatasa (001) ( $0,91 \text{ J m}^{-2}$ ) [191] y rutilo (101) ( $1,03 \text{ J m}^{-2}$ ) [192].

Además, en la **Figura 5.16b** se muestra la curva de variación del valor de  $E_g$  obtenido para los *slabs* de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) a partir de diferentes funcionales y números de capas, donde las líneas discontinuas denotan los valores experimentales de las energías de *gap* según ref. [37,38]. Se puede observar que cuanto mayor es el espesor del sistema, mejor es la aproximación del valor de la energía de *gap*; sin embargo, después de obtener 4 capas de espesor,  $E_g$  se mantiene relativamente estable para ambos funcionales. Así, puede asumirse que el método GGA + U con  $U_{\text{eff}} = 4$  eV es más preciso que GGA ( $U_{\text{eff}} = 0$ ) para describir la estructura electrónica del sistema, dando como resultado un valor de *bandgap* de  $2,93$  eV y un error relativo que se sitúa entre el 2,0-8,0%. A partir de la información obtenida mediante estos cálculos, podemos concluir que el procedimiento ensayado más adecuado para describir una lámina ultrafina de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) consiste en construir un *slab* de 4 capas y llevar a cabo su optimización empleando la corrección de Hubbard con  $U_{\text{eff}} = 4$  eV. De esta forma se logra minimizar el error asociado a la descripción de ESFE y de las propiedades electrónicas sin aumentar notoriamente los costes computacionales.

## 5.2.2 Superficies ultrafinas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ (100) dopadas con carbono

Como se ha indicado anteriormente, en los modelos de láminas ultradelgadas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) dopadas con carbono se consideraron diferentes sitios de oxígeno: cuatro de ellos son superficiales mientras que los otros cuatro son subsuperficiales. Por lo tanto, se construyeron ocho láminas ultrafinas dopadas, provistas de 4 capas y una concentración de **C** del 1,5%, las cuales se relajaron empleando el método GGA + U con  $U_{\text{eff}} = 4$  eV.

### 5.2.2.1 Geometrías óptimas y energías de dopado

En primer término, se determinaron los sitios de O más convenientes para sustituir por una impureza de **C** en la superficie de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) en términos de energía y estabilidad, para lo cual se calcularon la energía superficial de formación equivalente y la energía de formación según las **Ecuaciones (32) y (33)**, respectivamente. Los valores resultantes de ambos parámetros para cada sitio se muestran en la **Tabla 5.15**. Los valores más bajos de  $E_f$  denotan una mayor facilidad para incorporar una impureza **C** en un sitio de O, mientras que para ESFE indican una superficie más estable. Así, los sitios  $\text{O}_{3\text{C}2}$  y  $\text{O}_{4\text{C}_{\text{sub}}}$ , que están unidos a dos y tres átomos de Ti, respectivamente, parecen constituir las posiciones preferenciales para el dopaje con **C**, mientras que los sitios  $\text{O}_{3\text{C}1_{\text{sub}}}$  y  $\text{O}_{4\text{C}}$ , que están unidos a tres y cuatro átomos de Ti, respectivamente, parecen resultar los sitios con menor probabilidad para incorporar dicha impureza. Además, los valores de ESFE obtenidos sugieren que el dopado con **C** origina láminas ultrafinas de **C**- $\text{TiO}_2(\text{B})$  estables en todos los casos, siendo  $\text{O}_{3\text{C}2}$  y  $\text{O}_{4\text{C}_{\text{sub}}}$  los sitios que parecen conducir a una mayor estabilidad.

**Tabla 5.15:** Parámetros seleccionados para diferentes sitios de dopado con carbono.

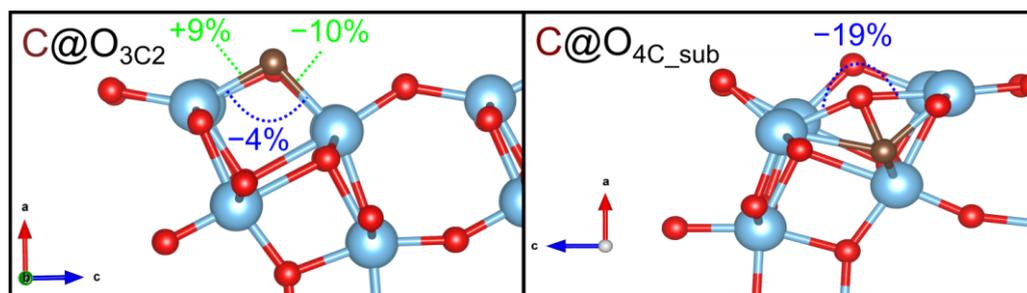
Parámetros	$\text{TiO}_2(\text{B})$ (100) puro	Sitio de la impureza de carbono en $\text{TiO}_2(\text{B})$ (100)							
		$\text{O}_{2\text{C}}$	$\text{O}_{3\text{C}1}$	$\text{O}_{3\text{C}2}$	$\text{O}_{4\text{C}}$	$\text{O}_{2\text{C}_{\text{sub}}}$	$\text{O}_{3\text{C}1_{\text{sub}}}$	$\text{O}_{3\text{C}2_{\text{sub}}}$	$\text{O}_{4\text{C}_{\text{sub}}}$
$E_f$ (eV)	—	7,70	7,75	7,60	8,15	7,90	8,20	7,90	7,00
ESFE ( $\text{J m}^{-2}$ )	—	0,42	0,42	0,41	0,46	0,44	0,46	0,44	0,36
Diferencia en la carga de Ti ( $e$ )	—	0,17	0,12	0,16	0,07	0,13	0,10	0,10	0,11
$E_g$ (eV)	2,91	2,94	2,95	2,94	2,89	2,95	2,91	2,93	2,74
$E_U$ (eV)	0,47	0,52	0,55	0,53	0,53	0,51	0,54	0,52	0,54

Como segundo criterio para establecer los sitios de dopado más adecuados se llevó a cabo un análisis de la diferencia de carga atómica en los alrededores del átomo dopante. Cabe esperar que un cambio importante en la distribución de carga tras el dopado con **C** provoque una alteración significativa de las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , lo que podría afectar la respuesta óptica del semiconductor. De este modo, se evaluó la carga atómica en átomos de Ti vecinos para cada impureza de **C** mediante el método de Bader y, a continuación, se comparó con la carga en átomos de Ti en el sistema  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) sin dopar. Por ejemplo, el valor medio de la carga en los átomos de Ti próximos a **C** es de  $2,16e$  para  $\text{C}@O_{4\text{C\_sub}}$  y de  $2,27e$  para la lámina sin dopar, siendo la diferencia de carga de aproximadamente  $0,11e$ . Como se observa en la **Tabla 5.15**, los valores de carga de los átomos de Ti alrededor del dopante disminuyen para todos los sistemas respecto a la superficie pura, por lo que puede concluirse que estos átomos donan densidad electrónica y el átomo de **C** tiene un comportamiento aniónico cuando sustituye a un átomo de O, en concordancia con los resultados obtenidos sobre láminas reducidas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100), provistas de vacancias (ver **Apéndice 6.1**). En particular, la **Tabla 5.15** revela que en todos los casos se obtuvo una pequeña variación en los valores de carga atómica, entre  $0,07e$  y  $0,17e$ , con respecto a los átomos de Ti en el modelo prístino, lo que podría corroborar el desarrollo de enlaces Ti–O mixtos iónico-covalentes [133]. La menor variación en la ocupación electrónica corresponde al sistema  $\text{C}@O_{4\text{C}}$ , mientras que las sustituciones de **C** en los sitios  $O_{2\text{C}}$  y  $O_{3\text{C}2}$  parecen inducir las mayores transferencias de carga desde los átomos de Ti hacia el dopante. Dado que el sistema  $\text{C}@O_{3\text{C}2}$  resulta conveniente en cuanto a su energía de formación, también será analizado en términos de desempeño como adsorbente y potencial para aplicaciones DSSC.

Además, para apoyar la elección respecto al sitio preferencial de dopaje, se determinaron las energías de *gap* y de Urbach (aproximada extrapolando la **Ecuación (30)**), ya que la primera es un parámetro clave en las DSSCs para generar un transporte efectivo de electrones desde el colorante a la capa de  $\text{TiO}_2$  [100, 193] mientras que la segunda está relacionada con el número de transiciones potenciales entre estados intermedios [194]. Por lo tanto, valores más bajos de  $E_g$  y más altos de  $E_U$  podrían ser potencialmente beneficiosos para las celdas solares basadas en **C**- $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Como se observa en la **Tabla 5.15**, el sistema  $\text{C}@O_{4\text{C\_sub}}$  conduce a una disminución notoria de  $E_g$  del 6% (relativo) en comparación con el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  prístino, mientras que en los demás sistemas no se obtuvieron variaciones con-

siderables para los demás sistemas. Además, la energía de Urbach estimada para el modelo no dopado fue de 0,47 eV, lo que concuerda con los resultados experimentales en anatasa que sitúan  $E_U$  entre 0,43 y 0,50 eV [195], y se aproxima al valor experimental de 0,36 eV obtenido para nanohilos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [196]. Puede observarse un aumento generalizado en el valor de este parámetro en todos los sistemas dopados con **C**, lo que significa que la posición específica de la impureza no es relevante en cuanto al desorden estructural originado. Así pues, teniendo en cuenta los cuatro criterios diferentes presentados en la **Tabla 5.15**, puede asumirse que el sistema  $\text{C}@O_{4C\_sub}$  es el que presenta mayor potencial para aplicarse en celdas solares sensibilizadas. Además, el sistema  $\text{C}@O_{3C2}$ , que tiene un mayor cambio de carga atómica y el segundo mejor valor de energía de formación, también se considerará en el análisis posterior como adsorbente de colorantes, ya que en este caso el sitio dopante se encuentra en la superficie de la lámina, mientras que  $\text{C}@O_{4C\_sub}$  corresponde a un dopado de **C** subsuperficial.

La **Figura 5.17** muestra los cambios estructurales resultantes tras la incorporación de un átomo de **C** en los sitios preferenciales  $O_{3C2}$  y  $O_{4C\_sub}$ , junto con los cambios porcentuales para longitudes de enlace seleccionadas (línea punteada verde) y ángulos de enlace (línea punteada azul) en comparación con la lámina prístina. Puede observarse ligeros cambios en la longitud de enlace en los alrededores del dopante del sistema  $\text{C}@O_{3C2}$ ; sin embargo, en este caso no se obtuvo ninguna deformación geométrica significativa. Por el contrario, se observa una gran distorsión en el área local próxima al átomo de **C** en el sistema  $\text{C}@O_{4C\_sub}$ . Aunque se obtuvo una pequeña variación, del 5%, en las distancias interatómicas, la alteración más evidente se observa en la posición del átomo de O cercano a la superficie, ya que su ángulo de enlace Ti–O–Ti cambia casi un 19% al introducir el dopante. Cabe esperar que esta distorsión pueda optimizar la separación de cargas del sistema [197, 198], aspecto que se analizará en profundidad en la última sección de este estudio.



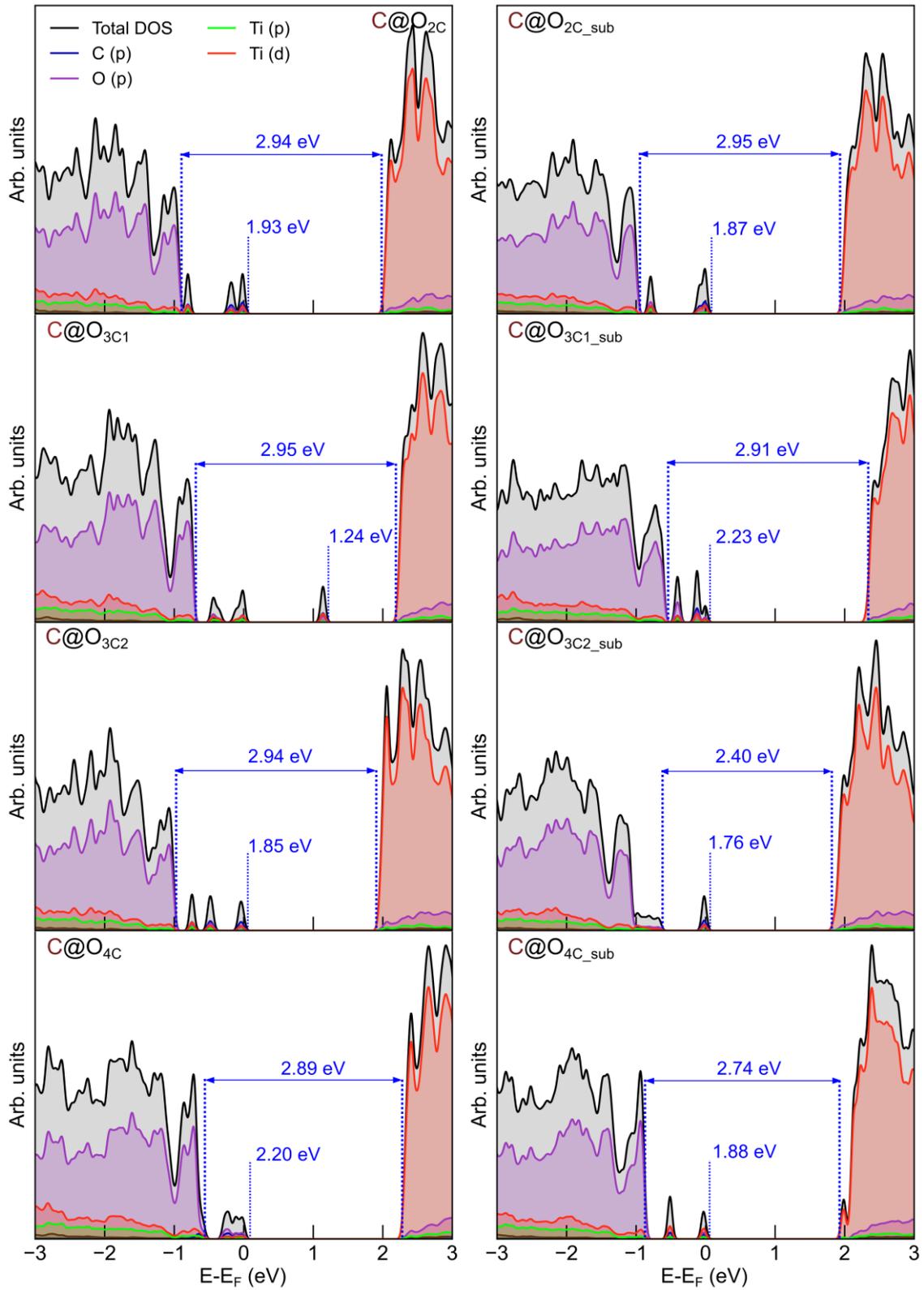
**Figura 5.17:** Alrededores del dopante en láminas de  $\text{C}@O_{3C2}$  y  $\text{C}@O_{4C\_sub}$  de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100).

### 5.2.2.2 Estructura electrónica

A continuación, se evaluó la densidad de estados total y proyectada (TDOS y PDOS) para los ocho sistemas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) dopados con carbono considerados en la sección anterior. Las curvas obtenidas se presentan en la **Figura 5.18**. Puede observarse que todas las capas ultrafinas dopadas con C muestran una composición de elementos electrónicos similar a la estructura obtenida para los sistemas *bulk* C- $\text{TiO}_2(\text{B})$  (ver **Sección 5.1.2.3**): la parte inferior de la VB está constituida mayoritariamente por estados electrónicos O 2p, mientras que los estados electrónicos Ti 3d dictan la parte superior de la CB. Como se ha mencionado, la mayor reducción de  $E_g$  se obtuvo cuando la impureza de carbono se localiza en el sitio  $\text{O}_{4\text{C}_{\text{sub}}}$  ( $\sim 6\%$  relativo, comparado con el prístino). Esta contracción concuerda con el trabajo experimental realizado por Zhu *et al.* [199], en el que se doparon películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  anatasa depositadas sobre vidrio mediante pulverización catódica de grafito; y por Nor *et al.* [200], en el que se empleó glucosa como precursor de carbono para sintetizar heterojunturas de anatasa dopadas con C utilizando un método hidrotermal. En ambos estudios se consiguió una disminución de  $\sim 8\%$  (relativa) de la energía de banda prohibida en comparación con los materiales no dopados. Además, se podrían obtener valores de *gap* más pequeños al introducir un mayor contenido de carbono. Por ejemplo, Taziwa *et al.* [201] produjeron nanopartículas de anatasa dopadas con C utilizando una técnica de pirólisis por pulverización y Tetra Butil Amonio (TBA) como fuente de carbono, lo que dio lugar a una mayor absorción de la luz; a medida que la cantidad de TBA empleada pasaba de 9 a 45 mM la brecha de banda disminuía de 2,49 a 2,25 eV respectivamente. No obstante, los altos niveles de concentración de defectos introducidos por los dopantes podrían ser perjudiciales para el semiconductor, ya que su migración hacia la fase masiva del material podría inducir la recombinación de los portadores fotogenerados, causando un deterioro de las capacidades fotoelectroquímicas.

Además, al analizar la PDOS ilustrada en la **Figura 5.18** se observa que el nivel de Fermi está desplazado hacia la CB, lo que sugiere que los iones  $\text{Ti}^{3+}$  se generan por la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  inducida por los electrones libres que aportan las impurezas de carbono. Esto concuerda con un estudio experimental anterior realizado por Han *et al.* [202], en el que se observó la presencia de iones  $\text{Ti}^{3+}$  tras dopar  $\text{TiO}_2$  anatasa con átomos de carbono. Varios estudios han señalado los considerables efectos que los centros de  $\text{Ti}^{3+}$  inducen (tanto positiva como negativamente) en los dispositivos fotoelectroquímicos, en particular, en el rendimiento global de las DSSCs [203-207].

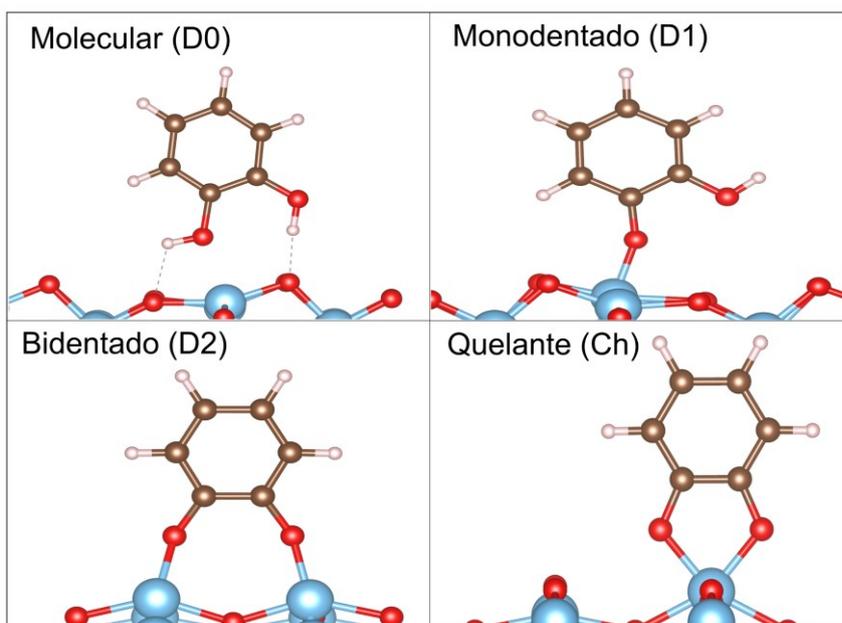
La presencia de centros de  $Ti^{3+}$  induce un aumento de la absorción de luz como resultado de la reducción de la energía de banda prohibida, como así también un aumento de la recombinación de los portadores fotogenerados como consecuencia del desarrollo de estados de impureza. Particularmente en este trabajo, la existencia de estados en la banda prohibida, inducidos por la introducción de impurezas de carbono entre 1,2 y 2,2 eV por debajo de la CB, podría dar lugar a los dos efectos mencionados, por lo que se debe prestar especial atención al momento de realizar el diseño de un dispositivo fotoelectroquímico con este material para evitar las pérdidas eléctricas relacionadas con la recombinación radiativa. Por ejemplo, Pan *et al.* [206] diseñaron un semiconductor amorfo de  $TiO_2$  dopado con  $Ti^{3+}$  utilizando una técnica de irradiación con láser pulsado ultravioleta, con el fin de aumentar la eficiencia global de conversión fotovoltaica de una DSSC híbrida disminuyendo la recombinación que produce la presencia de centros de  $Ti^{3+}$ .



**Figura 5.18:** Densidad de estados total y proyectada para los sistemas C-TiO<sub>2</sub>(B) (100).

### 5.2.3 Sensibilización con catecol

Como se ha mencionado anteriormente, se adsorbieron moléculas de catecol en las dos superficies dopadas con carbono más estables ( $C@O_{3C2}$  y  $C@O_{4C\_sub}$ ) para estudiar las propiedades electrónicas y ópticas del  $C$ - $TiO_2(B)$  (100) en comparación con el prístino. Los principales modos de adsorción del catecol sobre una superficie de  $TiO_2(B)$  se presentan en la **Figura 5.19**: D0, D1 y D2 denotan adsorción molecular, monodentada y bidentada sobre átomos de titanio, respectivamente, en las que 0, 1 y 2 indica el número de grupos hidroxilo disociados. Por otra parte, Ch corresponde a una interacción de tipo quelante en la que ambos grupos  $O-H$  del catecol se disocian y los átomos de O se unen al mismo átomo de Ti, mientras que en el modo D2 la adsorción ocurre sobre diferentes átomos de Ti de la superficie. Asimismo, cabe mencionar que los átomos de Ti pentacoordinados ( $Ti_{5C}$ ) más expuestos constituyen los puntos de anclaje preferenciales para los grupos hidroxilo en la capa superior de la superficie  $TiO_2(B)$  (100).



**Figura 5.19:** Principales modos de adsorción de la molécula de catecol sobre  $TiO_2(B)$ .

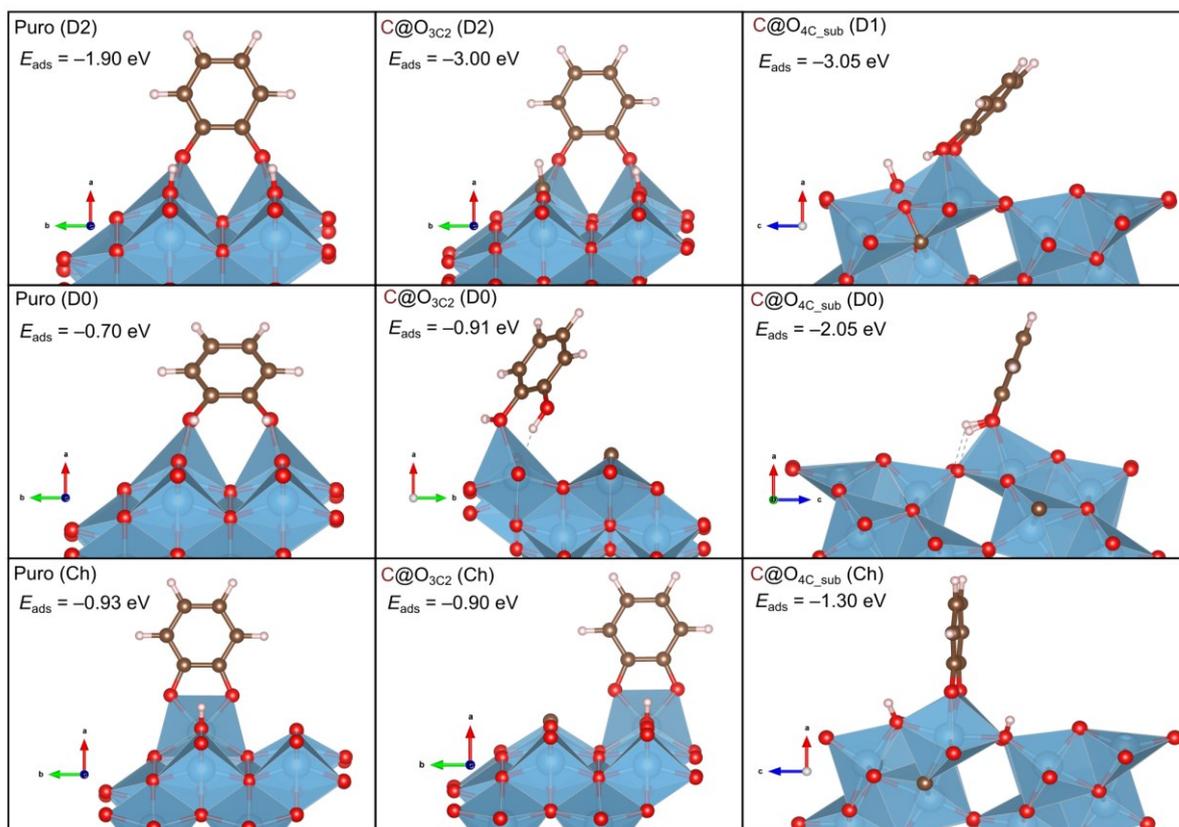
De acuerdo con un estudio realizado sobre superficies reducidas (ver **Apéndice 6.1**), la configuración más estable para el catecol adsorbido en la superficie no dopada de  $TiO_2(B)$  (100) es el modo bidentado (D2), en el que los dos grupos hidroxilo se disocian después de la adsorción y los dos átomos de O del catecol se unen a diferentes átomos de la superficie de Ti. Principalmente, para el modo D2, se obtiene una energía de adsorción de  $E_{ads} = -1,90$  eV. Otros modos de adsorción de interés son el molecular (D0), con grupos

hidroxilo no disociados, y el quelante (Ch), en el que tras la disociación O–H ambos átomos O de catecol se unen al mismo átomo de Ti.

### 5.2.3.1 Geometrías óptimas y energías de adsorción

Los modos de adsorción seleccionados para sistemas prístinos y dopados con C junto con sus energías de adsorción se ilustran en la **Figura 5.20**, mientras que las distancias interatómicas Ti–O y O–H para el catecol se presentan en la **Tabla 5.16**. Respecto a las superficies dopadas con C, la ubicación de la molécula de catecol se eligió para que estuviera lo más cerca posible del dopante, pero sin forzar una repulsión de carga excesiva. En la **Tabla 5.16** puede observarse que la distancia Ti–O en las configuraciones D2 y Ch para el sistema C@O<sub>4C\_sub</sub> fue la que experimentó un mayor aumento (~14% relativo) en comparación con el sistema prístino, mientras que el resto de interacciones permanecieron relativamente inalteradas. Puede observarse asimismo en la **Figura 5.20** que los sistemas dopados en los que el catecol adoptó una configuración D2 experimentaron una mayor energía de adsorción, al igual que en el caso de la lámina prístina.

En particular, para el sistema D2 C@O<sub>3C2</sub> TiO<sub>2</sub>(B) (100) se obtuvo una geometría de adsorción similar a aquella observada en la superficie no dopada, con una pequeña diferencia en el ángulo que adopta la molécula de catecol. En este caso se obtuvo una energía de adsorción  $E_{\text{ads}} = -3,00$  eV, lo cual supone un incremento del 58% (relativo) respecto al material prístino. Por otra parte, en el sistema C@O<sub>4C\_sub</sub> la molécula de catecol experimenta una gran desviación en su ángulo de adsorción, debido a la distorsión superficial inducida por la impureza de carbono. Además, se observa que en la geometría resultante un átomo de H permanece unido a la molécula de catecol, siendo esta configuración cuasimonodentada (D1) más estable que aquella en la que ambos átomos de H están totalmente unidos a la superficie (D2). No obstante, se obtuvo un aumento (relativo) del 60% en la energía de adsorción, resultando un valor de  $E_{\text{ads}} = -3,05$  eV.



**Figura 5.20:** Modo de adsorción D2, D0 y Ch de moléculas de catecol sobre los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístino, C@O<sub>3C2</sub> y C@O<sub>4C\_sub</sub>.

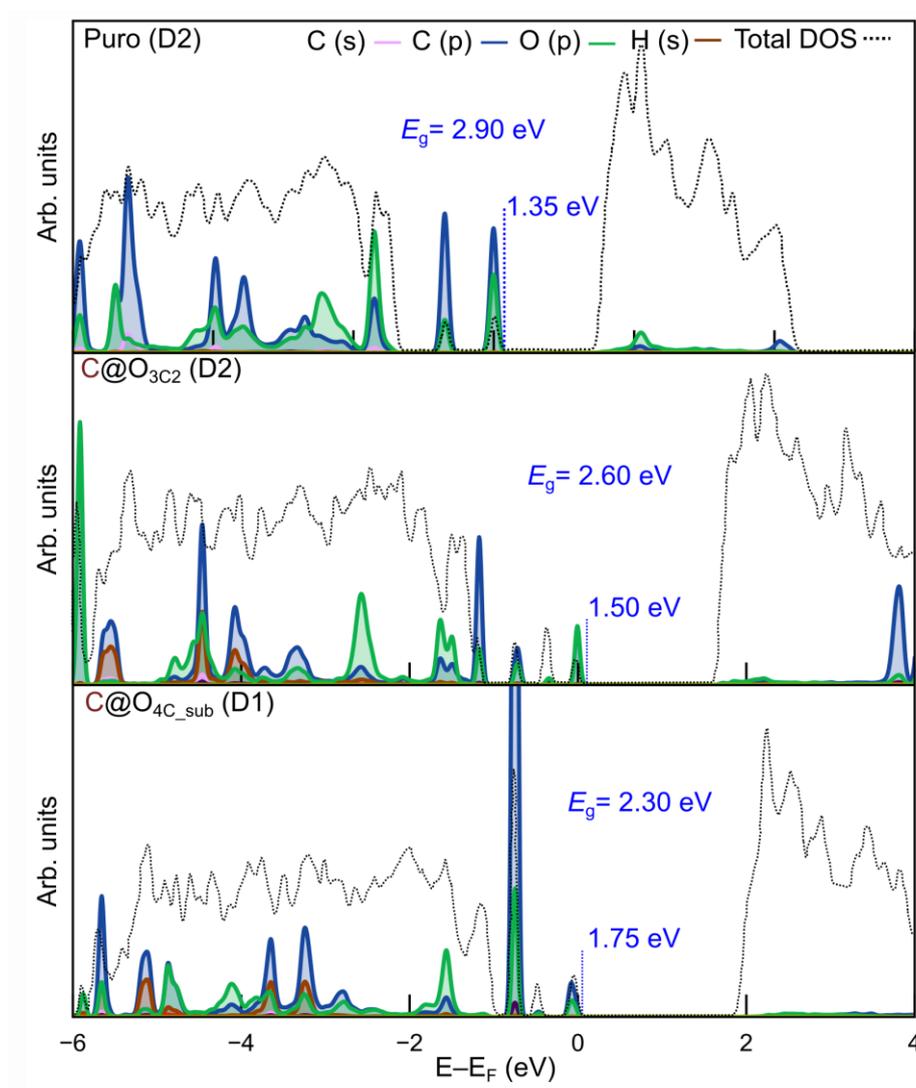
**Tabla 5.16:** Distancias interatómicas Ti–O y O–H en los distintos modelos de catecol adsorbido sobre láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas y dopadas con carbono.

Sistema	TiO <sub>2</sub> (B) puro + catecol		C-TiO <sub>2</sub> (B) + catecol			
	Ti–O (Å)	O–H (Å)	C@O <sub>3C2</sub>		C@O <sub>4C_sub</sub>	
			Ti–O (Å)	O–H/C (Å)	Ti–O (Å)	O–H (Å)
D2	1,91	0,98	1,97	0,97	1,95	0,97
	1,91	0,98	2,03	1,10	2,23	0,99
D0	2,25	—	2,28	—	2,25	—
	2,25	—	—	—	2,26	—
Ch	1,98	0,98	1,98	0,98	2,26	0,98
	1,98	0,97	1,98	0,97	2,29	0,97

### 5.2.3.2 Estructura electrónica

En la **Figura 5.21** se ilustran las curvas TDOS y las principales contribuciones atómicas orbitales del catecol (PDOS) para la adsorción sobre las superficies TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístina y dopadas con C, considerando sólo los sistemas más estables: puro (D2), C@O<sub>3C2</sub> (D2) y C@O<sub>4C\_sub</sub> (D1). Obsérvese que los estados de impureza se componen principalmente de estados C 2p (línea azul) junto con estados O 2p (línea magenta). Para obtener una disminución de la energía de banda prohibida, estos estados deberían estar, idealmente, dentro de la VB, mientras que, para obtener eficiencias superiores en una DSSC de tipo-II, estos estados deberían estar lo más cerca posible de la CB. Debido a la introducción de estados de impureza en la VB,  $E_g$  experimenta una reducción de casi el 11% (relativa) para la adsorción bidentada de catecol sobre la superficie C@O<sub>3C2</sub> (100), en comparación con el mismo modo de interacción del colorante en la lámina prístina, mientras que se obtuvo una reducción de casi el 21% (relativa) para la adsorción en el sistema C@O<sub>4C\_sub</sub>. Además, se desarrollaron estados de impureza por debajo de la CB a 1,35; 1,50 y 1,75 eV para el catecol adsorbido en láminas prístinas, C@O<sub>3C2</sub> y C@O<sub>4C\_sub</sub>, respectivamente. De este modo, cabe esperar que el dopaje con C no sólo facilite la transición directa en las DSSCs de tipo-II, sino que también podría desplazar el espectro de absorción hacia la región NIR. Sin embargo, es probable que simultáneamente los estados de impureza aumenten la re-

combinación radiante de los portadores de carga fotogenerados, por lo que debería tenerse especial cuidado al realizar el diseño optoelectrónico del dispositivo para facilitar la extracción de los portadores antes de que se produzca la recombinación.



**Figura 5.21:** Densidad de estados total (escalada 1:10) y proyectada para catecol adsorbido en una configuración D2 sobre los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístino y dopados con C.

A fin de completar el análisis de la evolución de la estructura electrónica una vez efectuada la sensibilización, se computaron mediante el método de Bader las cargas atómicas netas de la molécula de catecol adsorbida en la configuración D2 sobre las láminas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas y dopadas (C@O<sub>3C2</sub> y C@O<sub>4C\_sub</sub>). La **Tabla 5.17** muestra las cargas atómicas obtenidas. Puede observarse que los dos átomos de O son los átomos de catecol que experimentan el mayor cambio de carga neta tras la interacción con la superficie dopada con carbono. Asimismo, se obtuvo una transferencia de carga total de aproximadamente

$-0,1e$  para ambos sistemas dopados, lo que sugiere que se desarrollan transferencias de carga similares desde la molécula de colorante al semiconductor durante la adsorción preferencial de catecol sobre estas láminas de  $C\text{-TiO}_2(\text{B})$  (100).

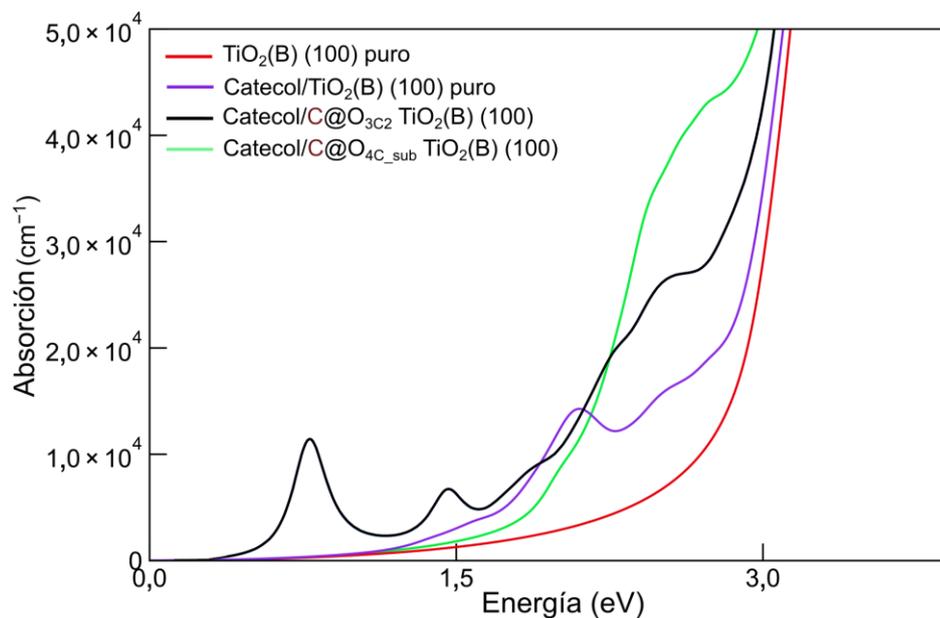
**Tabla 5.17:** Carga atómica neta en los átomos de catecol aislado y adsorbido (D2) sobre la lámina de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) puro y dopado con  $C$ , junto con la transferencia de carga ( $Q$ ).

Átomos	Carga atómica neta ( $e$ )			
	Catecol aislado	$\text{TiO}_2(\text{B})$ puro	$C@O_{3C2}$ $\text{TiO}_2(\text{B})$	$C@O_{4C\_sub}$ $\text{TiO}_2(\text{B})$
C1	0,17	0,25	0,30	0,25
C2	0,21	0,25	0,31	0,18
H1	0,37	0,45	0,24	0,45
H2	0,37	0,45	0,45	0,39
O1	-0,47	-0,62	-0,52	-0,67
O2	-0,45	-0,62	-0,60	-0,52
Transferencia de carga ( $Q$ )	—	0,00	-0,10	-0,08

### 5.2.3.3 Propiedades ópticas

Finalmente se evaluaron los espectros de absorción para la configuración D2 de los sistemas “ $C\text{-TiO}_2(\text{B})$  (100) + catecol” seleccionados, junto con el  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puro sensibilizado. En la **Figura 5.22** se ilustran los espectros obtenidos al emplear la transformación de Kramers-Kronig (ver **Sección 2.9.4**). Puede observarse un claro aumento general de la absorción para todos los sistemas con catecol adsorbido en comparación con la superficie prístina no sensibilizada, como consecuencia de la disminución de  $E_g$  y la introducción de estados intermedios en el ancho de banda prohibida. En particular, se observan tres picos por debajo de 2,5 eV en el espectro de adsorción del sistema  $C@O_{3C2}$  (línea negra), que corresponden a transiciones por debajo del nivel de Fermi para los tres estados locales en la banda prohibida (véase la línea de puntos de la **Figura 5.21**). Por otro lado, se observa un gran aumento de la absorción para ambos sistemas dopados con carbono y sensibilizados con catecol en el rango de energía de 2,0 a 3,0 eV, en particular para la lámina

$C@O_{4C\_sub}$ . Estudios previos tanto teóricos como experimentales sugieren que las estructuras que contienen octaedros metal-oxígeno ( $M-O_6$ ) distorsionados podrían dar lugar a una eficiente fotoexcitación y separación de cargas, ya que mostraron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con arreglos no distorsionados [197,198]. De esta manera, la posición  $O_{4C\_sub}$  podría ser un sitio adecuado para el dopaje de carbono, induciendo suficiente distorsión estructural para introducir un campo eléctrico interno local, que a su vez produzca momentos dipolares de mayor magnitud en los octaedros  $Ti-O_6$ . Como resultado, se podría promover la separación de los portadores de carga fotogenerados, inhibiendo la recombinación electrón-hueco y aumentando así la eficiencia de conversión cuántica del semiconductor  $C-TiO_2(B)$ .



**Figura 5.22:** Espectros de absorción calculados para sistemas  $TiO_2(B)$  (100) seleccionados puros y dopados con C.

Por último, cabe señalar que, bajo irradiación continua de luz solar, el material semiconductor puede funcionar como fotocatalizador induciendo la descomposición del colorante sensibilizador. Se han propuesto diversas técnicas, como filtros UV, para evitar la degradación del colorante por irradiación UV y aumentar así la integridad a largo plazo en exteriores de las DSSCs. Un filtro UV puede dificultar la excitación directa del semiconductor, pero también afecta a la eficiencia de fotoconversión de la celda como consecuencia de la gran pérdida de luz incidente. Para mejorar tanto la estabilidad fotoquímica como la efi-

ciencia cuántica de la celda, se han probado diversas alternativas como materiales de conversión espectral para recubrir el sustrato de vidrio frontal o posterior, el dopado del semiconductor o la dispersión en un electrolito líquido [208–212]. Dado que los resultados obtenidos sugieren que el dopado con **C** contribuye a la absorción de luz en la región visible e IR, cabe esperar que las superficies de **C**-TiO<sub>2</sub>(B) conduzcan a una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica en comparación con el material no dopado, incluso cuando se utiliza un filtro UV para evitar la degradación del colorante.

#### 5.2.4 Conclusiones

En esta sección se evaluaron utilizando métodos de DFT la capacidad de adsorción, la estructura electrónica y las propiedades ópticas de láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) puras y dopadas con **C** para aplicaciones en celdas solares. Los cálculos realizados muestran que el aumento del número de capas por encima de cuatro no implica una mejora significativa de los parámetros seleccionados, lo que sugiere que el modelo de láminas propuesto es coherente y fiable.

Se observó asimismo que la introducción de átomos de carbono en la superficie disminuye la energía de banda prohibida en un 6% (relativo) en el sistema **C**@O<sub>4C\_sub</sub>, lo que sugiere que las impurezas de carbono podrían optimizar las propiedades electrónicas del polimorfo TiO<sub>2</sub>(B). Por otra parte, al efectuar la sensibilización con catecol se obtuvo una interacción más intensa entre este colorante y la superficie dopada con carbono, computándose un aumento de hasta el 60% (relativo) en la energía de adsorción en comparación con el sistema puro sensibilizado. Además, el análisis DOS sugiere el desarrollo de estados intermedios dentro de la banda de valencia y cerca de la banda de conducción, principalmente una vez producida la adsorción bidentada de catecol en todos los sistemas considerados. Por otra parte, cabe esperar que la distorsión superficial inducida por la impureza de carbono en el sitio O<sub>4C\_sub</sub> origine una mejora en las propiedades electrónicas del semiconductor al disminuir la recombinación de los portadores de carga fotogenerados, lo que podría conducir a un aumento en la eficiencia fotocatalítica.

## 5.3 Estudio de la sensibilización con N719 de superficies ultrafinas de C-TiO<sub>2</sub>(B)

En esta sección se plantea como objetivo principal investigar mediante DFT la adsorción del colorante organometálico N719 sobre láminas ultrafinas de titania B, tanto prístinas como dopadas con C. Para ello, en primer lugar, se estudia la interacción entre este colorante y superficies puras de TiO<sub>2</sub>(B) (100), considerando diferentes orientaciones y configuraciones de anclaje de la molécula, de modo de establecer las energías de adsorción involucradas y los principales cambios provocados en la estructura electrónica del semiconductor. A continuación, se determinan las modificaciones producidas en las configuraciones preferenciales de adsorción al introducir impurezas de carbono, con énfasis en las propiedades electrónicas y la respuesta óptica, a fin de evaluar el posible uso de las superficies ultrafinas dopadas con C en DSSCs de tipo-I.

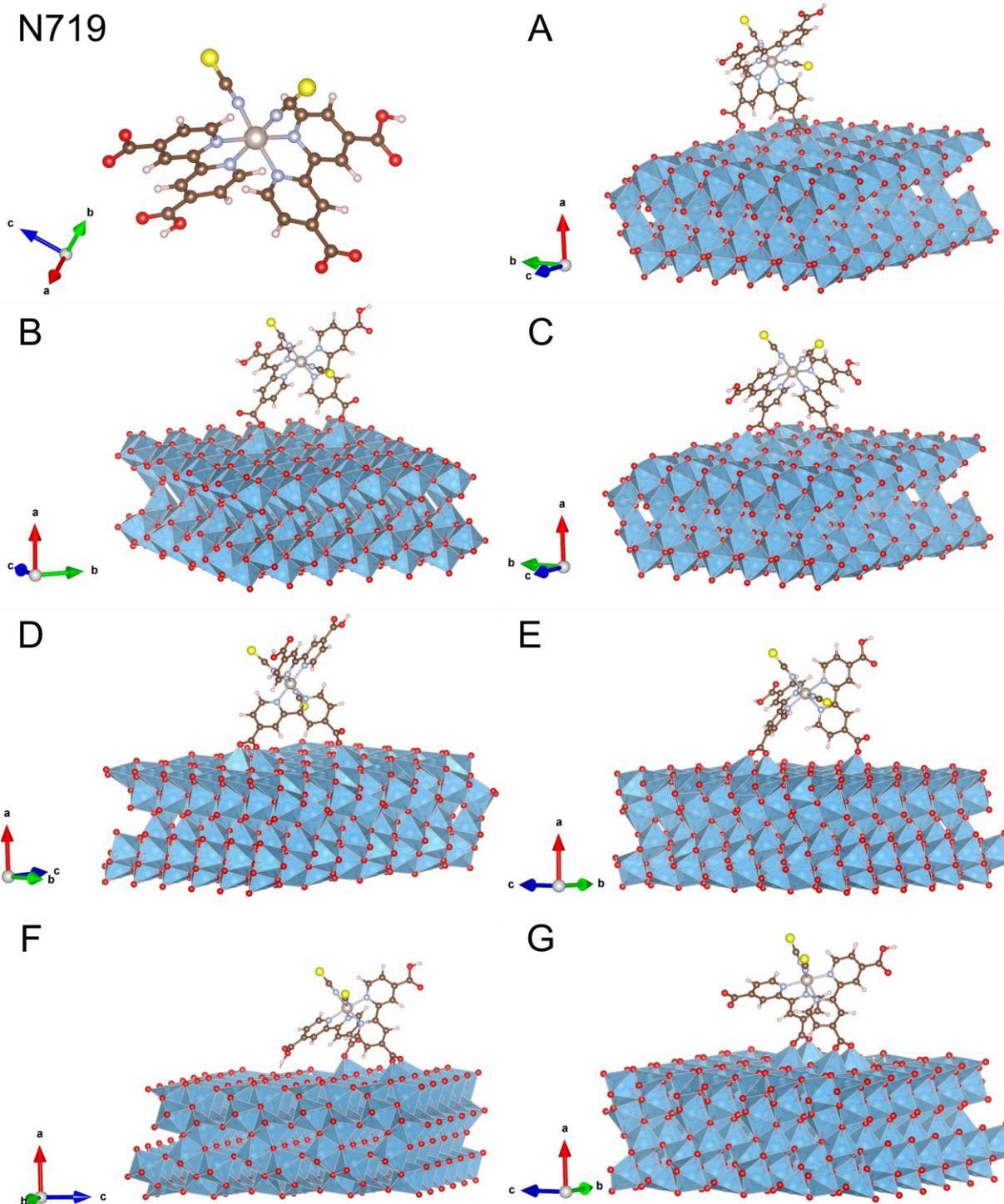
### 5.3.1 N719 adsorbido sobre TiO<sub>2</sub>(B) (100)

#### 5.3.1.1 Geometrías óptimas y energías de adsorción

Como ya se ha señalado en la **Sección 5.2.3**, al modelar la adsorción del colorante catecol, los puntos de anclaje más favorables en la superficie TiO<sub>2</sub>(B) (100) corresponden a átomos de Ti pentacoordinados (Ti<sub>5c</sub>). Es de esperar entonces que colorantes organometálicos como el N719 utilicen sus grupos carboxilato para unirse a sitios Ti<sub>5c</sub> de la superficie de TiO<sub>2</sub>(B). Asimismo, pueden diferenciarse cuatro tipos de coordinación diferentes para un grupo carboxilato con un óxido metálico: molecular, monodentado, bidentado y tipo quelante, análogos a los modos de adsorción ya estudiados en el caso de la molécula de catecol (ver **Figura 5.19**). Sin embargo, la molécula de N719 presenta cuatro grupos carboxilato disponibles para la unión, dos de ellos protonados, como puede apreciarse en la **Figura 5.23**, y a su vez estos grupos carboxilato pueden encontrarse en configuraciones trans o cis respecto a los ligandos tiocianato (SCN), lo cual proporciona dos orientaciones potenciales para el colorante incluso con un mismo grupo de anclaje. Por tanto, en principio puede considerarse una muy amplia gama de geometrías de adsorción. No obstante, a partir de cálculos sistemáticos de las energías relativas de esas posibles configuraciones realizados en trabajos previos sobre superficies (101) de anatasa [148, 213] cabe esperar que las geometrías más estables involucren al menos dos grupos de anclaje, a través de

coordinaciones mono o bidentadas. Por lo tanto, es posible identificar un subconjunto limitado de configuraciones más probables para la interacción de N719 sobre titania B, las cuales se ilustran en la **Figura 5.23** y se describen a continuación:

- La configuración A presenta una interacción bidentada y otra monodentada sobre tres átomos de Ti que se encuentran alineados en un mismo plano.
- La configuración B corresponde a dos interacciones monodentadas sobre átomos de Ti alineados en un mismo plano.
- La configuración C se compone de dos interacciones bidentadas sobre átomos de Ti alineados.
- La configuración D presenta una interacción bidentada y otra monodentada, de forma tal que los anclajes no ocurren sobre átomos de Ti alineados.
- La configuración E está formada por una interacción bidentada sobre átomos de Ti alineados y una interacción monodentada sobre un Ti que se encuentra en otro plano.
- La configuración F presenta tres interacciones: una bidentada sobre átomos de Ti alineados, una monodentada sobre Ti en otro plano y una interacción de tipo molecular entre un átomo de H de un grupo carboxilato no disociado y un átomo de O superficial.
- Finalmente, la configuración G está compuesta por dos interacciones bidentadas con dos pares de átomos de Ti que no se encuentran alineados.



**Figura 5.23:** Vistas 3D de los sistemas relajados de la molécula organometálica N719 sobre las superficies ultradelgadas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) con diferentes orientaciones (A-G).

Una vez optimizados los sistemas considerados, se calcularon las energías de adsorción del colorante utilizando la **Ecuación (34)** haciendo uso de la energía de la molécula N719. Los valores obtenidos pueden observarse en la **Tabla 5.18**. El análisis revela que las configuraciones F y G son las más estables, aunque vale la pena mencionar que todas las geo-

metrías examinadas son posibles, ya que en todos los casos se obtuvieron valores de energía de adsorción menores a  $-2,00$  eV. Esto confirma que la superficie (100) de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  prístino es sumamente reactiva, tal y como ha sido sugerido en estudios realizados con anterioridad [58, 59]. Además, ninguna de las estructuras optimizadas condujo una unión de tipo quelante, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la **Sección 5.2.3.1**.

Por último, cabe destacar que la configuración que conduce a la mayor estabilidad del colorante sobre la superficie (F) es la única que implica la adsorción de tres de los cuatro grupos carboxilato de la molécula N719, dado que el resto de las configuraciones involucra interacciones a través de sólo dos de estos grupos.

**Tabla 5.18:** Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y energías de adsorción en las distintas configuraciones de interacción entre el colorante N719 y láminas ultrafinas prístinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100).

Enlaces	Sistemas $\text{TiO}_2(\text{B})$ (100) +N719						
	A (D2+D1)	B (2D1)	C (2D2)	D (D2+D1)	E (D2+D1)	F (D2+D1+D0)	G (2D2)
Ti-O <sub>1</sub>	2,21	2,03	2,26	2,18	2,18	2,12	2,17
Ti-O <sub>2</sub>	2,05	—	2,06	2,10	2,09	2,14	2,18
Ti-O <sub>3</sub>	2,00	1,99	2,05	2,05	2,00	2,02	2,06
Ti-O <sub>4</sub>	—	—	2,29	—	—	—	2,22
O-H	—	—	—	—	—	1,48	—
$E_{\text{ads}}$ (eV)	-2,58	-2,38	-3,00	-2,83	-3,00	-3,57	-3,30

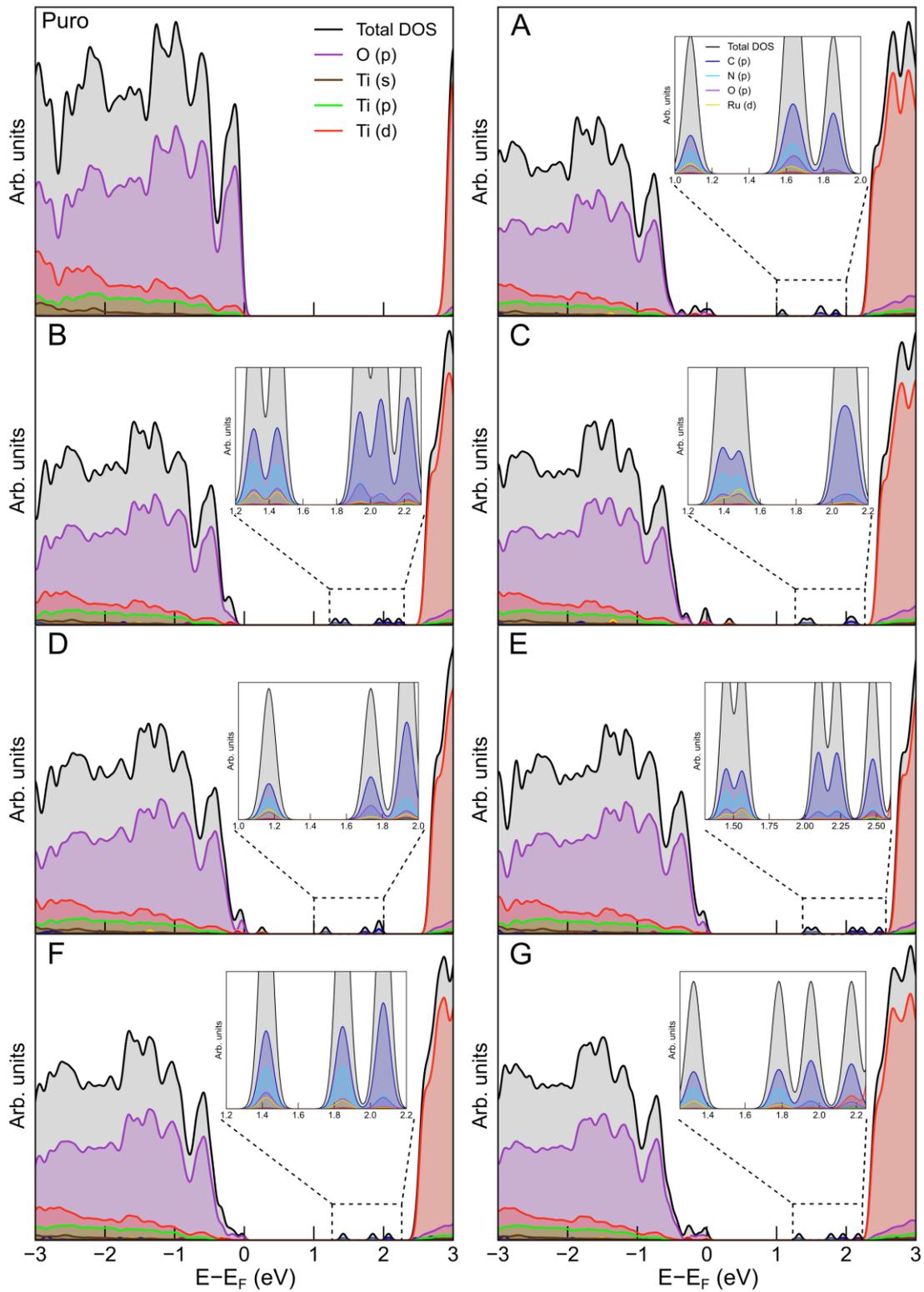
### 5.3.1.2 Estructura electrónica

A continuación, se analizan las modificaciones que introduce la sensibilización con N719 en la estructura electrónica de las superficies ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100), a partir del cómputo de las densidades de estados totales y parciales (ver **Figura 5.24**). Tal y como se ha comentado en secciones anteriores, la VB está constituida principalmente por estados O 2p (línea magenta), mientras que la CB se compone por estados Ti 3d (línea naranja). También se observa en las curvas obtenidas la presencia de estados intermedios en el ancho de banda prohibida, consecuencia de la sensibilización del semiconductor con el colorante N719. Aquellos estados más cercanos a la VB, que podrían actuar como trampas de huecos, están compuestos principalmente por los estados O 2p de los átomos de oxígeno del N719. En algunos sistemas, principalmente en las configuraciones F y G, estas trampas de huecos se unen con la VB, lo cual conduce a una disminución del ancho de banda prohibida. Por otro lado, también pueden detectarse estados intermedios cercanos a la CB, los cuales actuarían como trampas de electrones. Estos estados presentan diferente composición, como puede apreciarse en las inserciones de la **Figura 5.24**. En efecto, estas trampas de electrones están compuestas por estados vinculados con varios de los átomos del N719, esto es, Ru 4d (amarillo), O 2p (magenta), N 2p (celeste) y C 2p (azul). Además de la energía de banda prohibida, resulta de interés el análisis de otros parámetros, tales como la energía de Fermi y el “radio del colorante”, medido como la distancia desde el centro metálico hasta la superficie del semiconductor. Los valores obtenidos para estos parámetros se presentan en la **Tabla 5.19**. Respecto a la superficie prístina, puede observarse una clara disminución de  $E_g$  para todos los sistemas sensibilizados con N719, siendo en particular los sistemas F y G los que experimentan las mayores reducciones (14 y 16%, respectivamente), como consecuencia principalmente de la introducción de estados intermedios cercanos a la VB. Por otro lado, el nivel de Fermi del semiconductor generalmente se encuentra relacionado con la tensión de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) en una DSSC y, por lo tanto, con la eficiencia de la celda (ver **Sección 2.1**). Específicamente, se estima que por cada eV que disminuye la energía de Fermi,  $V_{OC}$  se incrementa en 1 mV [152]. Por consiguiente, podría utilizarse este criterio para seleccionar los sistemas modelados de mejor rendimiento, ya que un menor valor de  $E_F$  podría conducir a una mayor eficiencia. En particular, los sistemas A, C y G son aquellos que presentan los menores valores de energías de Fermi, por lo que puede esperarse un mayor desempeño cuando el colorante adopta esas configuraciones de adsorción. Finalmente, un estudio realizado por Klein *et*

*al.* [150], en el cual analizan mediante técnicas magnéticas la dinámica de los portadores de carga fotogenerados en DSSCs, sugiere que el radio del colorante (desde el centro metálico hasta la superficie) puede asumirse como un indicador del tiempo de vida del par electrón–hueco. Esto es, a menor radio, mayor será la probabilidad de pérdidas energéticas debido a la recombinación. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos cabe esperar que una celda DSSC en la que la molécula de N719 adopta una orientación F, en la que la distancia colorante–TiO<sub>2</sub>(B) es 642 pm, podría presentar un diseño más conveniente para favorecer el proceso de extracción de electrones y reducir así al mínimo las pérdidas por recombinación.

**Tabla 5.19:** Parámetros seleccionados para los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) (100) + N719.

Parámetros	TiO <sub>2</sub> (B) (100) puro	Sistemas TiO <sub>2</sub> (B) (100) + N719						
		A	B	C	D	E	F	G
$E_g$ (eV)	2,85	2,68	2,64	2,63	2,61	2,65	2,44	2,31
$E_F$ (eV)	—	-4,05	-4,31	-4,20	-4,36	-4,45	-4,34	-4,22
Radio N719 (pm)	—	853	767	798	726	885	642	788



**Figura 5.24:** Densidad de estados total y parcial para N719 adsorbido sobre  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) puro en distintas configuraciones de interacción (A-G). Las inserciones corresponden a vistas ampliadas de estados intermedios.

### 5.3.2 N719 sobre C-TiO<sub>2</sub>(B) (100)

Como se discutió previamente en la **Sección 5.2.3**, el dopado con carbono no sólo puede promover una mejora de las características optoelectrónicas del TiO<sub>2</sub>(B), sino también aumentar la reactividad de la superficie expuesta del material e incrementar así la adsorción del sensibilizante. Una mayor interacción colorante–semiconductor se relaciona directamente con una mayor estabilidad y un mayor cubrimiento, que pueden conducir a una menor recombinación electrón–hueco y a una mayor absorción de luz, por lo que un incremento de las interacciones con el sensibilizador a través del dopado con carbono del semiconductor constituye una estrategia atractiva para aumentar la eficiencia de celdas DSSCs [214–217].

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados alcanzados en sección anterior con respecto a las energías de adsorción, energía de banda prohibida y energía de Fermi obtenidas en distintas configuraciones de interacción entre la molécula de N719 y las láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100), en este apartado se estudia el efecto de la incorporación de impurezas de carbono en los sitios de mayor estabilidad (O<sub>3C2</sub> y O<sub>4C\_sub</sub>, ver **Sección 5.2.2**), enfocando el análisis en las configuraciones preferenciales F y G del colorante

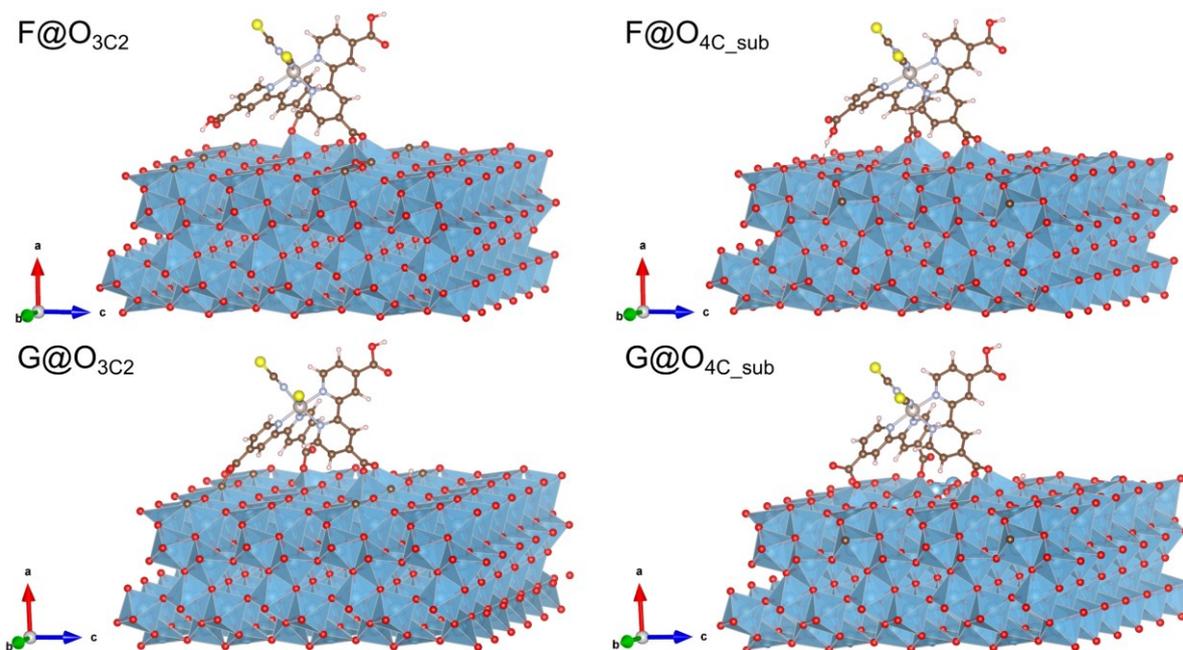
#### 5.3.2.1 Geometrías óptimas y energías de adsorción

En forma análoga a la llevada a cabo en la **Sección 5.3.1.1**, en la **Tabla 5.20** se presentan las distancias interatómicas y las energías de adsorción computadas para sistemas seleccionados de interacción entre el colorante N719 y la superficie dopada C-TiO<sub>2</sub>(B) (100), los cuales se ilustran en la **Figura 5.25**. Notablemente, se observa que los cuatro sistemas considerados presentan anclajes sobre la superficie a través de tres de los cuatro grupos carboxilato. Este comportamiento ya se había verificado para la configuración F (anclajes D2+D1+D0), siendo el tipo de interacción más estable del N719 adsorbido sobre la superficie prístina (ver **Sección 5.3.1.1**). Sin embargo, en el caso de los sistemas dopados C@O<sub>3C2</sub> y C@O<sub>4C\_sub</sub> puede observarse que el colorante abandona la configuración G original (2 anclajes D2) para asumir una nueva configuración derivada de la anterior, con anclajes D2+D1+D1; es decir, en las superficies dopadas un anclaje D2 cambia a D1, posibilitando un nuevo anclaje D1 mediante otro grupo carboxilato. Como puede observarse asimismo en la **Tabla 5.20**, esta modificación conduce a un incremento significativo en el valor de energía de adsorción cuando la impureza de carbono es superficial, por lo que G+C@O<sub>3C2</sub> resulta el sistema preferencial. Cabe destacar además que todos los sistemas

presentan magnitudes de  $E_{ads}$  similares o bien mayores en comparación con los valores obtenidos en la superficie sin dopar (ver **Tabla 5.18**). Los resultados obtenidos sugieren que la incorporación de este dopante permite aumentar la reactividad de las superficies de  $TiO_2(B)$ , por lo que podría esperarse un mejor desempeño de DSSCs basadas en titania B dopada con carbono, en particular con respecto a la estabilidad a largo plazo.

**Tabla 5.20:** Distancias interatómicas (Å) y energía de adsorción entre el colorante N719 y la superficie C- $TiO_2(B)$  (100).

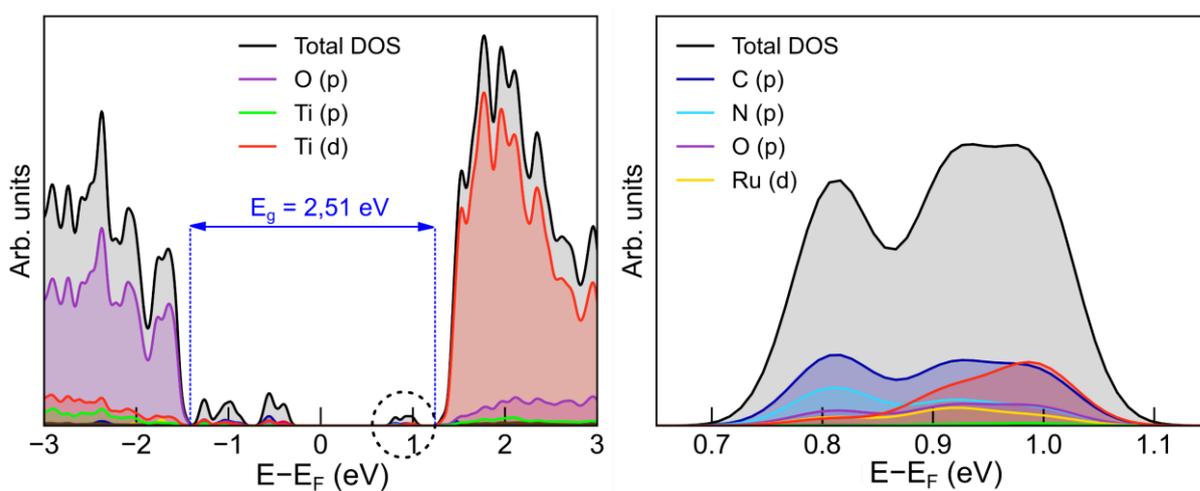
Enlaces	Sistemas C- $TiO_2(B)$ + N719			
	F+C @O <sub>3C2</sub>	F+C @O <sub>4C_sub</sub>	G+C @O <sub>3C2</sub>	G+C @O <sub>4C_sub</sub>
Ti-O <sub>1</sub>	2,02	2,11	2,13	2,12
Ti-O <sub>2</sub>	2,17	2,16	2,11	2,14
Ti-O <sub>3</sub>	2,00	2,04	2,20	2,07
Ti-O <sub>4</sub>	—	2,15	—	2,12
O-H	—	1,59	—	—
C-O	—	—	1,33	—
C-H	2,17	—	—	—
$E_{ads}(eV)$	-5,59	-4,53	-6,19	-2,87



**Figura 5.25:** Vistas 3D de los sistemas relajados de la molécula organometálica N719 sobre las superficies ultradelgadas C-TiO<sub>2</sub>(B) (100) (sitios O<sub>3C2</sub> y O<sub>4C\_sub</sub>) con diferentes orientaciones (F y G).

### 5.3.2.2 Estructura electrónica

Finalmente se analizó la estructura electrónica de la configuración más estable del colorante N719 adsorbido sobre C-TiO<sub>2</sub>(B) (100), correspondiente al sistema G+C@O<sub>3C2</sub>. La **Figura 5.26** muestra la densidad de estados total y parcial, junto con una vista ampliada de los estados intermedios de este sistema. Puede observarse cómo los estados de impureza generados en el ancho de banda prohibida son el resultado de la hibridación de estados Ru 4d, O 2p, N 2p y C 2p del colorante con estados Ti 4d y O 2p de la superficie. Como resultado de estos cambios en la estructura electrónica, tiene lugar una disminución en el valor de  $E_g$  (2,51 vs. 2,94 eV en el sistema C@O<sub>3C2</sub> no sensibilizado, **Tabla 5.15**), lo cual podría contribuir con un potencial incremento en la cantidad de luz absorbida. Además, en el sistema G+C@O<sub>3C2</sub> el radio del colorante disminuye aproximadamente 100 nm (680 nm vs. 788 nm en el sistema prístino sensibilizado con N719 en configuración G), comportamiento que implicaría una extracción más eficiente de electrones fotogenerados.



**Figura 5.26:** Densidad de estados total y parcial para el sistema C-TiO<sub>2</sub>(B) (100) dopado en el sitio O<sub>3C2</sub> y sensibilizado con el colorante N719 bajo la configuración G (izquierda), junto con una vista ampliada del estado intermedio seleccionado (derecha).

### 5.3.3 Conclusiones

En esta sección se evaluó utilizando métodos DFT+U el proceso de adsorción del colorante N719 sobre láminas ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) puras y dopadas con C, a fin de verificar si la introducción del dopante aumenta la aplicabilidad de este semiconductor en sistemas DSSC. Los cálculos realizados permitieron determinar 7 configuraciones estables de anclaje del N719 en la superficie prístina, siendo la más estable aquella en la que la interacción ocurre a través de tres de los cuatro grupos carboxilato. Por otro lado, se comprobó asimismo que el dopado de carbono en sitios superficiales incrementa significativamente la interacción del sensibilizante con el semiconductor (hasta un 100%), implicando una potencial mejora en la estabilidad a largo plazo de las celdas DSSCs.

Adicionalmente, las curvas de densidad de estados permitieron verificar que la incorporación de impurezas de carbono reduce el ancho de banda prohibida, como así también la distancia del colorante con la superficie, lo que podría optimizar las propiedades del material tanto de capacidad de absorción de luz como de transporte de portadores fotogenerados.

# Conclusiones y perspectivas

## Conclusiones

En la presente tesis se aplicaron métodos *ab initio* basados en la Teoría del Funcional de la Densidad con el objeto de estudiar las propiedades estructurales y electrónicas del semiconductor  $\text{TiO}_2(\text{B})$  tanto en su fase pura como también dopado con átomos de carbono y boro, y valorar así su posible utilización en sistemas fotoquímicos, particularmente en celdas solares sensibilizadas por colorante.

En primer término, se llevó a cabo la optimización del método teórico, para lo cual se ensayaron distintos funcionales y se efectuaron las correcciones necesarias a fin de obtener una adecuada descripción de las propiedades fundamentales del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  prístino, en su forma *bulk*. El estudio realizado sugiere que la corrección DFT+U de Dudarev permite corregir adecuadamente la subestimación del *bandgap* propia del método DFT-GGA al aplicar un valor de 4 eV para el parámetro U de Hubbard, con lo cual se obtiene una aproximación apropiada tanto de los parámetros estructurales como de las propiedades optoelectrónicas de este material.

A continuación, se introdujeron átomos de carbono y boro en distintos sitios del modelo *bulk* optimizado anteriormente para evaluar el efecto que ejerce este dopado sustitucional sobre el comportamiento electrónico del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Los resultados obtenidos indicaron que la sustitución de un átomo de oxígeno por impurezas de carbono o boro es más favorable energéticamente que la sustitución de un átomo de titanio, en ambientes ricos tanto en oxígeno como en titanio. Se verificó asimismo que el dopado con carbono permite reducir el ancho de banda prohibida, a diferencia de la incorporación de boro, de manera que la modificación con impurezas de carbono podría ser favorable para aplicaciones optoelectrónicas. Por otra parte, el codopado simultáneo con carbono y boro induce demasiados estados electrónicos en el ancho de banda prohibida, lo cual podría resultar perjudicial en el caso de celdas solares debido a la mayor posibilidad de recombinación de portadores fotogenerados.

Una vez seleccionado el dopante de carbono, seguidamente se construyeron sistemas superficiales ultrafinos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  con orientación (100) y se seleccionaron los parámetros óptimos para su modelado. Se determinó que un número de 4 capas permite equilibrar tanto los costos computacionales como las estimaciones de las propiedades físicas del semiconductor al aplicar métodos DFT+U con un parámetro de Hubbard de 4 eV. Luego

estas láminas ultrafinas se doparon con carbono y se sensibilizaron a través de la adsorción de moléculas del colorante catecol, con el objeto de analizar su desempeño electrónico y óptico antes y después del dopado. Los resultados obtenidos permiten concluir que la incorporación de impurezas de carbono no sólo aumenta considerablemente la energía de adsorción del catecol sobre la superficie (100) del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , sino que también induce un notorio aumento en la capacidad de absorción de radiación UV-Vis.

Finalmente, se modeló el proceso de sensibilización de la superficie (100) de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , prístina y dopada con carbono, utilizando como colorante la molécula organometálica N719 en diferentes configuraciones de anclaje. De manera similar a lo ocurrido con el catecol, se verificó que la energía de adsorción de la molécula de N719 experimenta un sustancial incremento al comparar superficies prístinas y dopadas con carbono, y que al mismo tiempo la introducción del dopante permite disminuir la energía de banda prohibida del semiconductor. Estos resultados sugieren que los sistemas DSSC que contengan dióxido de titanio B dopado con carbono podrían presentar no sólo un incremento significativo en la estabilidad a largo plazo, debido a la fuerte interacción semiconductor-colorante, sino también una mayor capacidad de absorción de luz.

Por último, cabe destacar que la robustez de los métodos teóricos aplicados en esta Tesis, como asimismo la considerable extensión de los modelos empleados, ha permitido obtener resultados que se encuentran en concordancia con trabajos previos, de naturaleza tanto teórica como experimental, lo cual permite convalidar al carácter predictivo del estudio realizado y podría habilitar su utilización como punto de partida de futuras investigaciones.

## Perspectivas

Como se ha mencionado, los estudios realizados en esta Tesis pueden alentar nuevos trabajos de investigación referidos al polimorfo B del dióxido de titanio y su aplicación en celdas solares sensibilizadas. Una de las vías de exploración consiste en ahondar la comprensión de los efectos que produce la introducción de diversos dopantes en las propiedades del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , especialmente a nivel atómico. Con este fin, el uso de técnicas computacionales avanzadas, como las simulaciones de dinámica molecular *ab initio*, podría proporcionar una descripción más profunda del comportamiento dinámico de los átomos dopantes dentro de la red de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , aportando información valiosa sobre sus mecanismos de difusión y estabilidad en escalas de tiempo prolongadas.

Asimismo, el estudio de la química superficial del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  también resulta de interés, especialmente a fines de perfeccionar la adsorción de colorantes y los procesos de transferencia de carga en las DSSCs. Los estudios futuros podrían centrarse en la optimización de estrategias de dopaje superficial que permitan conseguir una mayor funcionalidad, de modo de promover un anclaje eficiente del colorante y al mismo tiempo minimizar la recombinación de cargas.

Por otra parte, la integración del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en tecnologías fotovoltaicas emergentes, más allá de las DSSCs, presenta una alternativa de investigación futura sumamente interesante. En este sentido, el estudio de su compatibilidad con sistemas alternativos, como colorantes orgánicos o perovskitas, podría allanar el camino para el desarrollo de arquitecturas de celdas solares híbridas dotadas de mayor estabilidad y eficiencia. Además, la exploración del uso de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  como fotocatalizador en distintos procesos fotoquímicos, como por ejemplo la descomposición del agua, ofrece oportunidades para aprovechar la energía solar en la producción sostenible de combustibles alternativos.

En este contexto, la validación experimental de las predicciones surgidas a partir de estudios teóricos es de vital importancia para avanzar en la comprensión y aplicación práctica de los materiales basados en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La integración del modelado computacional con la síntesis de materiales y la fabricación de dispositivos presenta un enorme potencial para acelerar el desarrollo de tecnologías de energía solar de próxima generación.

En resumen, cabe esperar que la trayectoria futura de la investigación en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  y su aplicación en celdas fotovoltaicas se caracterice por un enfoque polifacético, que integre el modelado computacional avanzado, la validación experimental y la colaboración interdisciplinar. Al abordar los retos clave y aprovechar las tecnologías emergentes, el trabajo futuro en este campo tiene el potencial de impulsar la innovación y propulsar la transición hacia soluciones de energía solar sostenibles y eficientes.

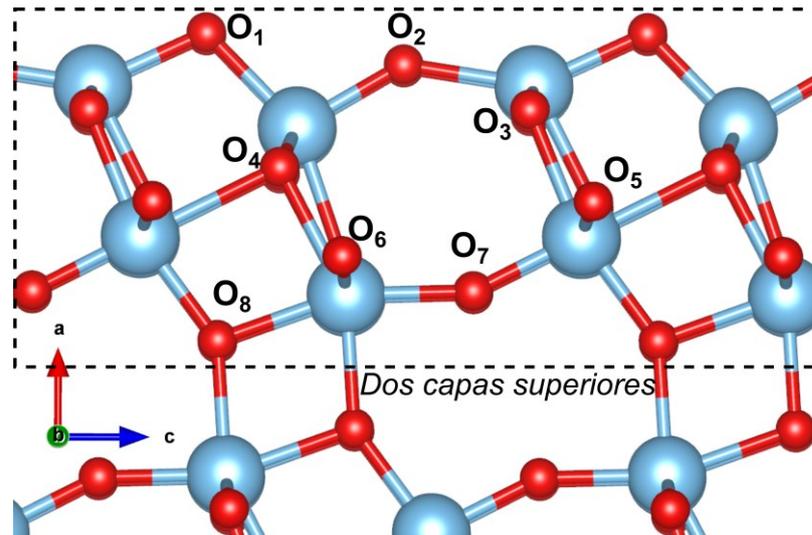
## 6 Apéndice

### 6.1 Evaluación de la sensibilización con catecol de superficies ultrafinas de $\text{TiO}_2\text{-x(B)}$

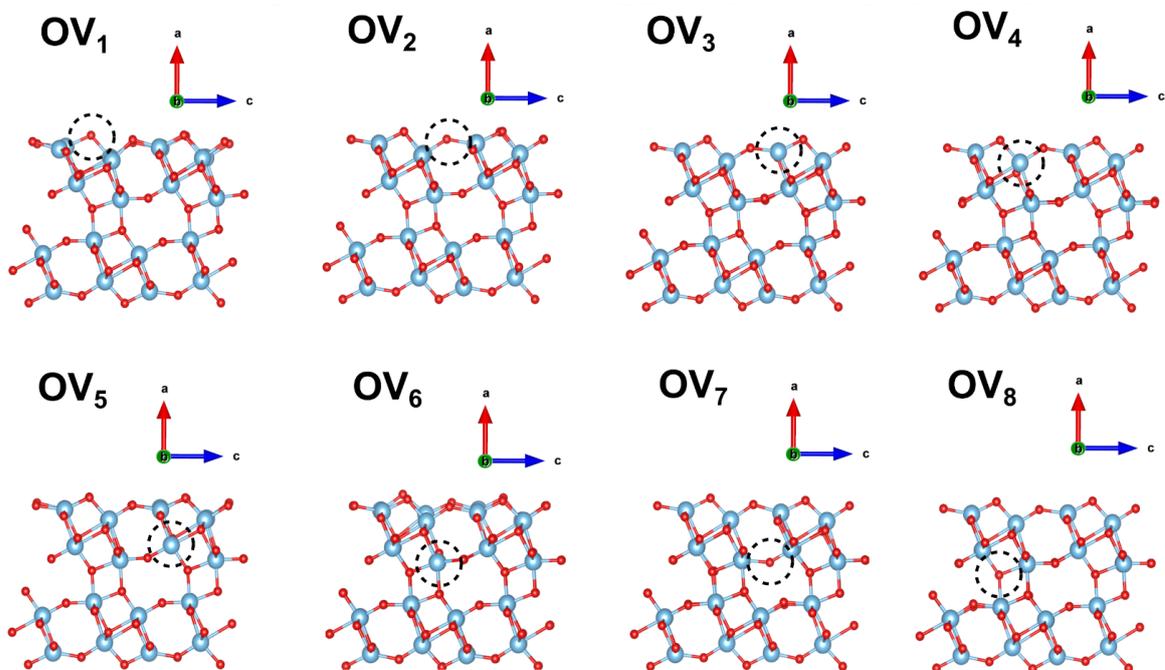
El objetivo principal de este apéndice es investigar, en el marco del formalismo DFT, los cambios en las propiedades estructurales y electrónicas que se producen al introducir vacancias de oxígeno (OVs) en diferentes sitios superficiales y subsuperficiales en un modelo de *slab* ultradelgado de  $\text{TiO}_2\text{(B)}$  (100). Posteriormente, se adsorbió una molécula de catecol en sitios preferenciales de las superficies prístina y defectuosa a fin de estudiar las modificaciones en la reactividad superficial y el desempeño electrónico inducidas por la presencia de OVs. Como se ha mencionado anteriormente (ver **Secciones 2.1.1, 2.1.2 y 3.3**), el catecol y otros colorantes orgánicos relacionados pueden fijarse a la superficie del semiconductor utilizando grupos hidroxilo, lo que da lugar a un modelo de adsorción que ha demostrado ser adecuado para evaluar el rendimiento de las superficies de dióxido de titanio en DSSCs de tipo-II [144–146].

#### 6.1.1 Detalles computacionales

En el presente análisis se consideraron ocho sitios correspondientes a diferentes átomos de O en el modelo de *slab* ultrafino de  $\text{TiO}_2\text{(B)}$  (100) prístino estudiado previamente (ver **Sección 5.2.1**), los cuales se muestran en la **Figura 6.1**: la mitad de ellos son superficiales ( $\text{O}_1\text{-O}_4$ ) mientras que la otra mitad son subsuperficiales ( $\text{O}_5\text{-O}_8$ ). Por lo tanto, se construyeron ocho láminas ultrafinas reducidas con 4 capas y una concentración del 1,5% de vacancias, y se relajaron empleando el método GGA + U con  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ ; cada sistema tiene 32 átomos de Ti, 63 átomos de O y un vacío de 20 Å. Las estructuras optimizadas obtenidas pueden verse en la **Figura 6.2**.



**Figura 6.1:** Etiquetas de los átomos de O considerados en las dos capas superiores del modelo  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100).



**Figura 6.2:** Vistas laterales de los modelos optimizados de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) con vacancias en diferentes sitios de átomos de O según las etiquetas de la **Figura 6.1** ( $\text{OV}_1$ - $\text{OV}_8$ ).

Las láminas ultrafinas reducidas obtenidas fueron evaluadas en términos de la energía de formación ( $E_{f(OV)}$ ) necesaria para introducir cada vacancia, calculada según la **Ecuación (36)**:

$$E_{f(OV)} = E_{TiO_{2-x}} + \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{TiO_2} \quad (36)$$

donde  $E_{TiO_{2-x}}$  es la energía total del sistema reducido,  $E_{O_2}$  es la energía de una molécula aislada de oxígeno en estado triplete, y  $E_{TiO_2}$  es la energía total del sistema puro.

A continuación, para evaluar la reactividad superficial y el comportamiento electrónico de los sistemas superficiales de  $TiO_2(B)$  (100) puro y reducido, se adsorbió una molécula de catecol y se obtuvo su energía de adsorción según las **Ecuaciones (37) y (38)**:

$$E_{ads} = E_{TiO_2+catecol} - E_{catecol} - E_{TiO_2} \quad (37)$$

$$E_{ads} = E_{TiO_{2-x}+catecol} - E_{catecol} - E_{TiO_{2-x}} \quad (38)$$

donde  $E_{TiO_2+catecol}$  y  $E_{TiO_{2-x}+catecol}$  son la energía total de los sistemas prístino y reducido con la molécula de catecol, respectivamente,  $E_{catecol}$  es la energía de una molécula aislada de catecol, y  $E_{TiO_2}$  y  $E_{TiO_{2-x}}$  son la energía total de los sistemas prístino y reducido, respectivamente. Según las **Ecuaciones (37) y (38)**, un valor negativo de  $E_{ads}$  implica un proceso energético favorable, en concordancia con el criterio aplicado en los capítulos anteriores.

## 6.1.2 Superficies ultrafinas de $\text{TiO}_{2-x}(\text{B}) (1\ 0\ 0)$

En la presente sección se analizan las modificaciones estructurales y electrónicas que resultan al introducir vacancias de oxígeno superficiales y subsuperficiales en el modelo de lámina ultradelgada de  $\text{TiO}_2(\text{B}) (100)$ . El estudio realizado contempla la evaluación de las energías de formación de OV<sub>s</sub>, como así también el análisis de las geometrías óptimas de los sistemas superficiales reducidos y de su estructura electrónica.

### 6.1.2.1 Energía de formación de vacancias

La **Tabla 6.1** muestra la energía de formación que corresponde a cada vacancia de oxígeno, calculada a través de la **Ecuación (36)**. Como puede observarse, OV<sub>1</sub> parece ser la vacancia energéticamente más favorable para introducir en la lámina ultrafina, lo que podría estar relacionado con el hecho de que el átomo O<sub>1</sub> constituye un sitio de oxígeno tricoordinado en la fase *bulk*, que posteriormente resulta un sitio dicoordinado en el modelo superficial. Como resultado se obtiene un entorno menos estable para esta posición, el cual implica una menor energía de formación. Además, los valores obtenidos de energía de formación sugieren que OV<sub>3</sub>, OV<sub>4</sub>, OV<sub>5</sub> y OV<sub>8</sub> corresponden a átomos de O superficiales con menor probabilidad de desprenderse, como es de esperar, ya que un mayor número de coordinación puede asociarse a un mayor valor de  $E_{f(\text{OV})}$ .

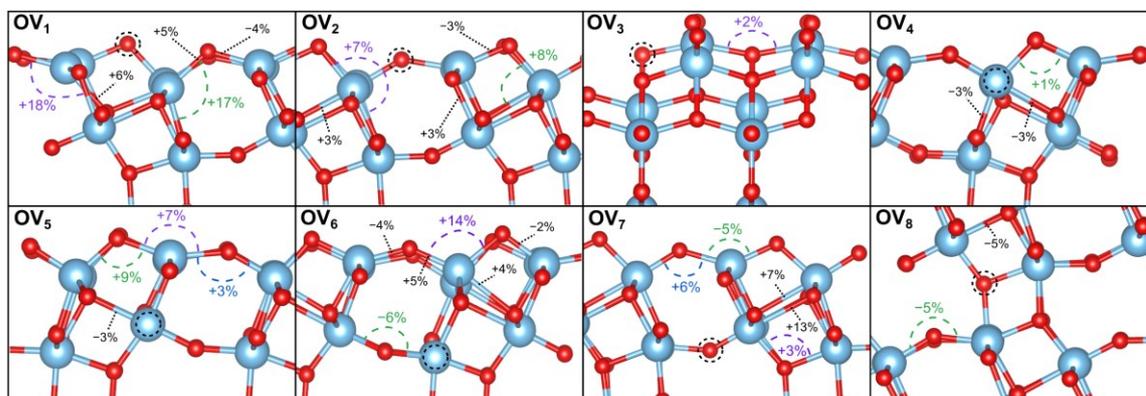
En la **Tabla 6.1** también se muestra la diferencia de carga atómica media que presentan los átomos de Ti vecinos a cada OV, con respecto a la carga de esos átomos de Ti en la lámina prístina de  $\text{TiO}_2(\text{B}) (100)$ , evaluadas mediante la metodología propuesta por Bader. Puede observarse que en todos los modelos se obtuvo una variación importante en la carga atómica media en los átomos de Ti, entre 0,3 y 0,5 *e* en comparación con la carga en el sistema sin defectos, lo que sugiere enlaces Ti–O de naturaleza iónica-covalente, como ha sido propuesto por Haa *et al.* [133] para la anatasa. Puede observarse además en la **Tabla 6.1** que la localización de la carga en los átomos de Ti próximos a los sitios de vacancia estudiados resulta muy similar en todos los casos excepto en la lámina OV<sub>6</sub>, en la que la variación en la ocupación electrónica resulta un poco menor.

**Tabla 6.1:** Energía de formación de vacancias de O junto con la diferencia de carga atómica media en átomos de Ti vecinos en comparación con la lámina prístina de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100). Las etiquetas de los átomos se muestran en la **Figura 6.1**.

Parámetros	Sitios de vacancia en $\text{TiO}_2(\text{B})$ (100)							
	OV <sub>1</sub>	OV <sub>2</sub>	OV <sub>3</sub>	OV <sub>4</sub>	OV <sub>5</sub>	OV <sub>6</sub>	OV <sub>7</sub>	OV <sub>8</sub>
Energía de formación (eV)	3,21	4,19	4,65	4,96	4,54	4,00	4,16	4,95
Diferencia de carga en Ti ( <i>e</i> )	0,45	0,50	0,50	0,43	0,43	0,27	0,40	0,47

### 6.1.2.2 Geometrías óptimas

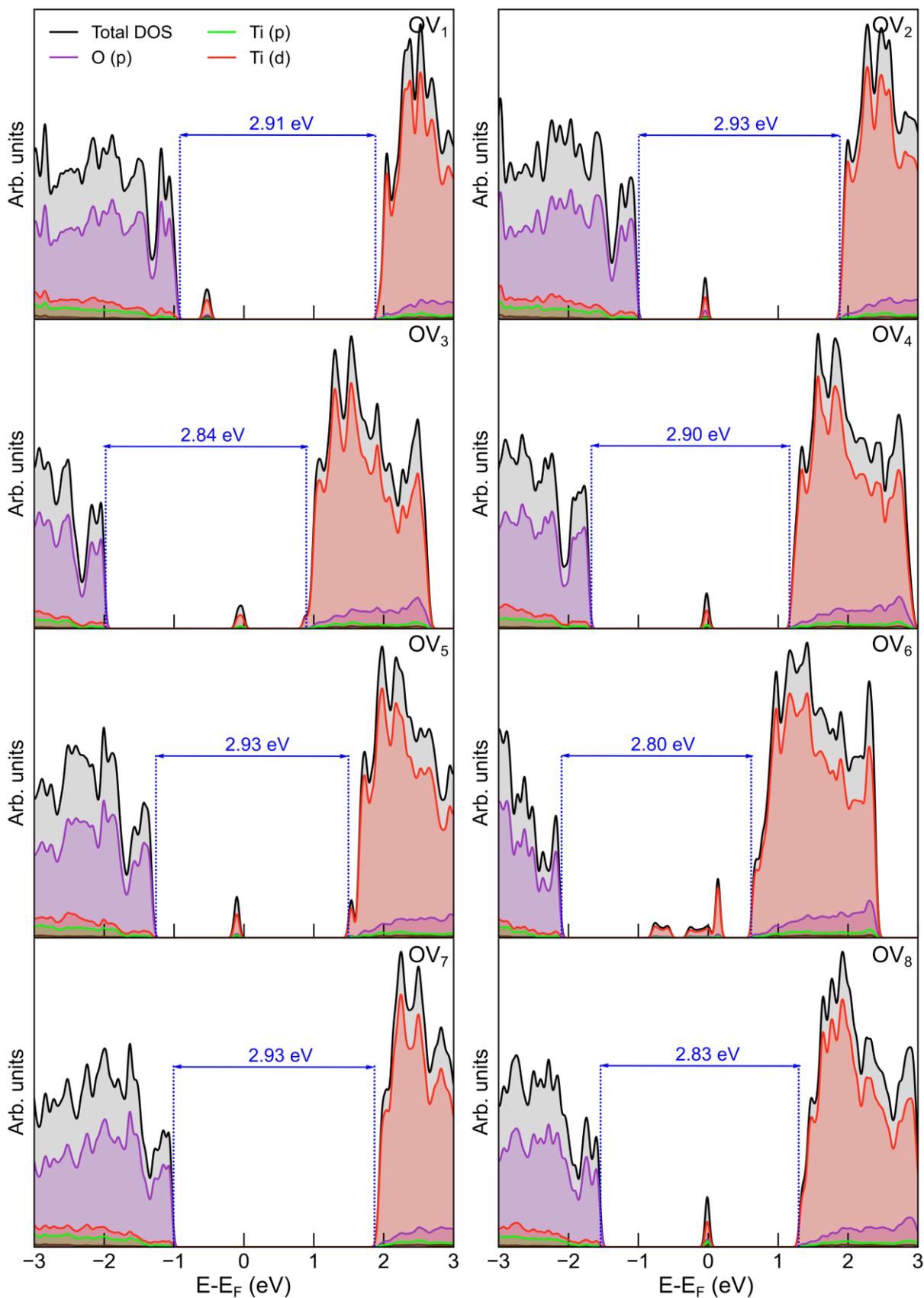
A continuación, se examinaron las modificaciones que los defectos OV inducen sobre las distancias y ángulos de enlace, como se muestra en la **Figura 6.3**. En la mayoría de los sistemas se obtuvieron variaciones leves, alrededor del 3,0%, tanto para las distancias interatómicas como para los ángulos de enlace. Sin embargo, en el caso de la superficie reducida OV<sub>1</sub> puede observarse una gran distorsión como consecuencia de la generación de la vacancia, ya que se obtuvo una diferencia de hasta +18% (de 125° en la lámina estequiométrica sin defectos a 147° en el sistema OV<sub>1</sub>) para los ángulos de enlace en la vecindad de la vacancia, así como un aumento de hasta el 6% para los enlaces Ti–O cercanos. La mayor variación en las longitudes de enlace se obtuvo en el sistema OV<sub>7</sub>, con una elongación del 13% (de 2,31 Å en la estructura estequiométrica a 2,62 Å) en un enlace Ti–O próximo a la vacancia, mientras que en el sistema OV<sub>8</sub> resultó una contracción significativa del 5% (de 2,31 Å en la estructura estequiométrica relajada a 2,19 Å). Cabe esperar que todas estas distorsiones geométricas influyan en las propiedades electrónicas, como así también en la reactividad superficial, aspectos que se analizarán en la siguiente sección.



**Figura 6.3:** Variación de distancias interatómicas y ángulos de enlace seleccionados al introducir OV en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100). Los círculos de línea negra discontinua indican la posición de los átomos de O eliminados.

### 6.1.2.3 Estructura electrónica

En la **Figura 6.4** se muestran la densidad de estados total y proyectada (TDOS y PDOS) para los ocho sistemas reducidos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) estudiados. La estructura general de la VB, así como de la CB, es similar al observado anteriormente en modelos *bulky* superficiales prístinos y dopados: la parte inferior de la VB está constituida principalmente por estados O 2p, mientras que los estados Ti 3d predominan en la parte superior de la CB. Las disminuciones más importantes en  $E_g$  se obtuvieron en los sistemas  $\text{OV}_3$ ,  $\text{OV}_8$ , y  $\text{OV}_6$ , con variaciones de 3,0; 3,4; y 4,4%, respectivamente, en comparación con la superficie prístina (100) ( $E_g = 2,91$  eV), lo que concuerda con el comportamiento del *gap* observado en varias nanoestructuras reducidas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . En efecto, Tian *et al.* [139] consiguieron mediante tratamiento con plasma de hidrógeno un aumento de la actividad fotocatalítica de nanohilos de titania B reducidos al disminuir la energía de banda prohibida hasta un 5,8% (de 3,09 a 2,91 eV), mientras que Kong *et al.* [138] obtuvieron una disminución de  $E_g$  del 8% (de 3,13 a 2,88 eV) al introducir defectos en nanoláminas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  mediante un método de grabado con plasma. Cabe mencionar que es posible obtener valores de ancho de banda prohibida aún más pequeños en nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  reducidos, para lo cual debe lograrse un significativo incremento de la concentración de vacancias de oxígeno. Así lo demostraron recientemente Bi *et al.* [66], quienes obtuvieron una disminución considerable en el valor del *gap*, de 3,10 eV a 1,99 eV, al aumentar la concentración de OV en nanopartículas de anatasa del 1,0% al 7,8%. Sin embargo, como consecuencia de una elevada concentración, las vacancias podrían alcanzar la fase masiva de la nanopartícula y se promovería así la recombinación de portadores de carga, lo que daría lugar a un menor rendimiento fotoelectroquímico.



**Figura 6.4:** Densidad de estados total y proyectada para los sistemas reducidos de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100).

Por otro lado, puede observarse en las curvas PDOS de la **Figura 6.4** que el nivel de Fermi de algunas láminas reducidas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) se desplaza más cerca de la CB, lo cual podría sugerir que los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se están reduciendo a iones  $\text{Ti}^{3+}$  debido al mayor número de electrones libres inducido por la introducción de OV. Este comportamiento se encuentra en concordancia con informes experimentales realizados a partir de muestras reducidas de titania B [137, 138, 141]. Además, el sistema  $\text{OV}_6$  presenta estados de defectos entre 0,6 y 0,7 eV situados por debajo de la banda de conducción, lo que concuerda con estudios experimentales previos en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [138, 139].

Por lo tanto, asumiendo que las secciones transversales de captura efectiva para huecos y electrones en estos sistemas poseen valores similares (ver **Sección 5.1.2.3**), a partir de las curvas TDOS de los modelos superficiales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  reducido se podría asumir que el sistema  $\text{OV}_1$  presenta mayoritariamente trampas de huecos, el sistema  $\text{OV}_6$  posee principalmente trampas de electrones y el resto de los sistemas (excepto  $\text{OV}_7$ ) incluyen centros de recombinación. Si estos atributos pueden confirmarse experimentalmente, será necesario considerar la posibilidad de pérdidas por recombinación durante el diseño del dispositivo fotoelectroquímico.

### 6.1.3 Sensibilización con catecol

En este apartado se examina la sensibilización espectral de superficies ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) reducido utilizando catecol como colorante modelo, en forma análoga a la ya realizada con el sistema  $\text{C-TiO}_2(\text{B})$  (100) (ver **Sección 5.2.3**). Teniendo en cuenta los resultados de la sección anterior, el análisis de reactividad superficial y potencial para aplicaciones DSSC se focalizó en la superficie reducida  $\text{OV}_1$ , ya que es el sistema que presenta una menor energía de formación de la vacancia de oxígeno y una estructura electrónica con pocos estados de defectos.

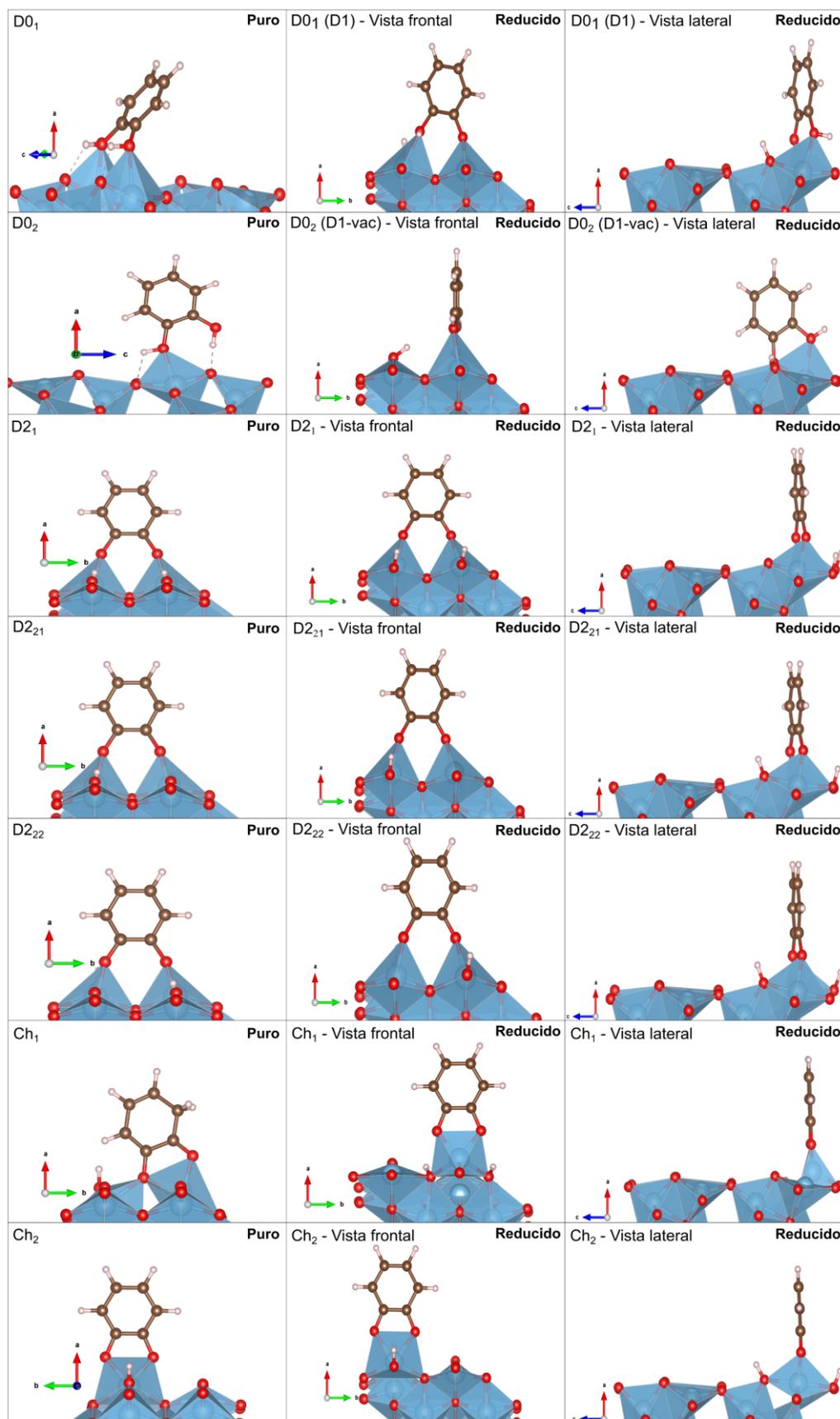
#### 6.1.3.1 Geometrías óptimas de adsorción

La **Figura 6.5** muestra las configuraciones optimizadas de adsorción del catecol sobre superficies ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) prístinas y reducidas. Los modos de adsorción principales D0, D1, D2 y Ch se presentaron en la **Figura 5.19** y corresponden a interacciones molecular, monodentada, bidentada y de tipo quelante, respectivamente. Los subíndices utilizados en la **Figura 6.5** indican diferentes átomos de O superficiales sobre los que ocurre la adsorción de los átomos de H tras la disociación de los grupos hidroxilo del catecol.

Las distancias interatómicas entre los átomos de catecol y la superficie pura/reducida para las diferentes configuraciones consideradas se presentan en la **Tabla 6.2**. Comparando las distancias Ti–O y O–H obtenidas en este trabajo con el estudio presentado por German *et al.* [144] puede observarse que, las diferencias entre la mayoría de ellas, es inferior al 2,0%, lo que significa que el método aquí propuesto es fiable. Las pequeñas diferencias observadas podrían estar relacionadas con el hecho de que estos sistemas fueron relajados sin introducir ninguna restricción geométrica, mientras que los modelos del estudio de referencia poseían sus dos capas inferiores fijas. Además, la zona de Brillouin se muestreó utilizando una distinta malla de Monkhorst-Pack [144].

**Tabla 6.2:** Distancias interatómicas Ti–O y O–H en los distintos modelos de catecol adsorbido sobre láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas y reducidas.

Sistemas	TiO <sub>2</sub> (B) (100) + catecol				TiO <sub>1,97</sub> (B) (100) + catecol	
	Ti–O (Å)		O–H (Å)		Ti–O (Å)	O–H (Å)
	Este estudio	Ref. [144]	Este estudio	Ref. [144]		
D0 <sub>1</sub> (D1)	2,25	2,46	—	—	2,29	0,97
	2,25	2,23	—	—	1,90	—
D0 <sub>2</sub> (D1-vac)	2,20	—	—	—	2,21	0,98
	—	—	—	—	2,13	—
D2 <sub>1</sub>	1,91	1,88	0,98	0,98	1,92	0,98
	1,91	1,88	0,98	0,98	1,91	0,98
D2 <sub>21</sub>	1,90	—	0,98	—	1,93	0,98
	1,89	—	0,97	—	1,89	0,97
D2 <sub>22</sub>	1,91	—	0,98	—	1,94	0,98
	1,88	—	0,97	—	1,88	0,97
Ch <sub>1</sub>	1,97	1,94	0,98	0,98	1,95	0,99
	1,97	1,97	0,98	0,98	1,95	0,99
Ch <sub>2</sub>	1,98	1,96	0,98	0,98	2,11	0,98
	1,98	1,96	0,97	0,97	2,10	0,97



**Figura 6.5:** Modos de adsorción D0, D2 y Ch de moléculas de catecol sobre los sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) prístino y reducido. Los modos de adsorción corresponden a aquellos presentados en la **Figura 5.19**.

### 6.1.3.2 Energías de adsorción

Seguidamente se analizó la reactividad relativa de las superficies prístinas y reducidas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100), para lo cual se calcularon los valores de energía de adsorción del catecol correspondientes a las diferentes configuraciones presentadas en la **Figura 6.5**, haciendo uso de las **Ecuaciones (37)** y **(38)**. Como puede observarse en la **Tabla 6.3**, todos los modos de adsorción considerados son posibles en las láminas prístinas: los valores de  $E_{\text{ads}}$  obtenidos sugieren que la configuración de adsorción más probable para la molécula de catecol es D2, seguida de  $\text{Ch}_2$ , D0 y, por último,  $\text{Ch}_1$ . Las energías de adsorción calculadas para los sistemas prístinos presentan valores similares a los reportados por German *et al.* [144] excepto para el sistema D0, en cuyo caso se obtiene una mayor interacción a partir del modelo aquí presentado. Por otro lado, puede observarse en la **Tabla 6.3** que la mayoría de los modos de adsorción presentan una disminución en los valores de  $E_{\text{ads}}$  cuando se genera la vacancia de oxígeno, en comparación con las superficies prístinas. En particular, las geometrías de adsorción molecular  $\text{D0}_1$  y  $\text{D0}_2$  evolucionan hacia un anclaje monodentado D1 tras la introducción de  $\text{OV}_1$ , lo que resulta en una disminución de más de 1 eV en el valor de  $E_{\text{ads}}$ . De este modo, esta geometría se convierte en el modo de adsorción más probable, seguida de las configuraciones bidentada D2 y quelante  $\text{Ch}_2$ , mientras que  $\text{Ch}_1$  parece ser la interacción menos favorable. Finalmente, cabe mencionar que se obtuvieron configuraciones optimizadas D1 muy similares a partir de geometrías de adsorción iniciales D0 y D1 en la superficie reducida.

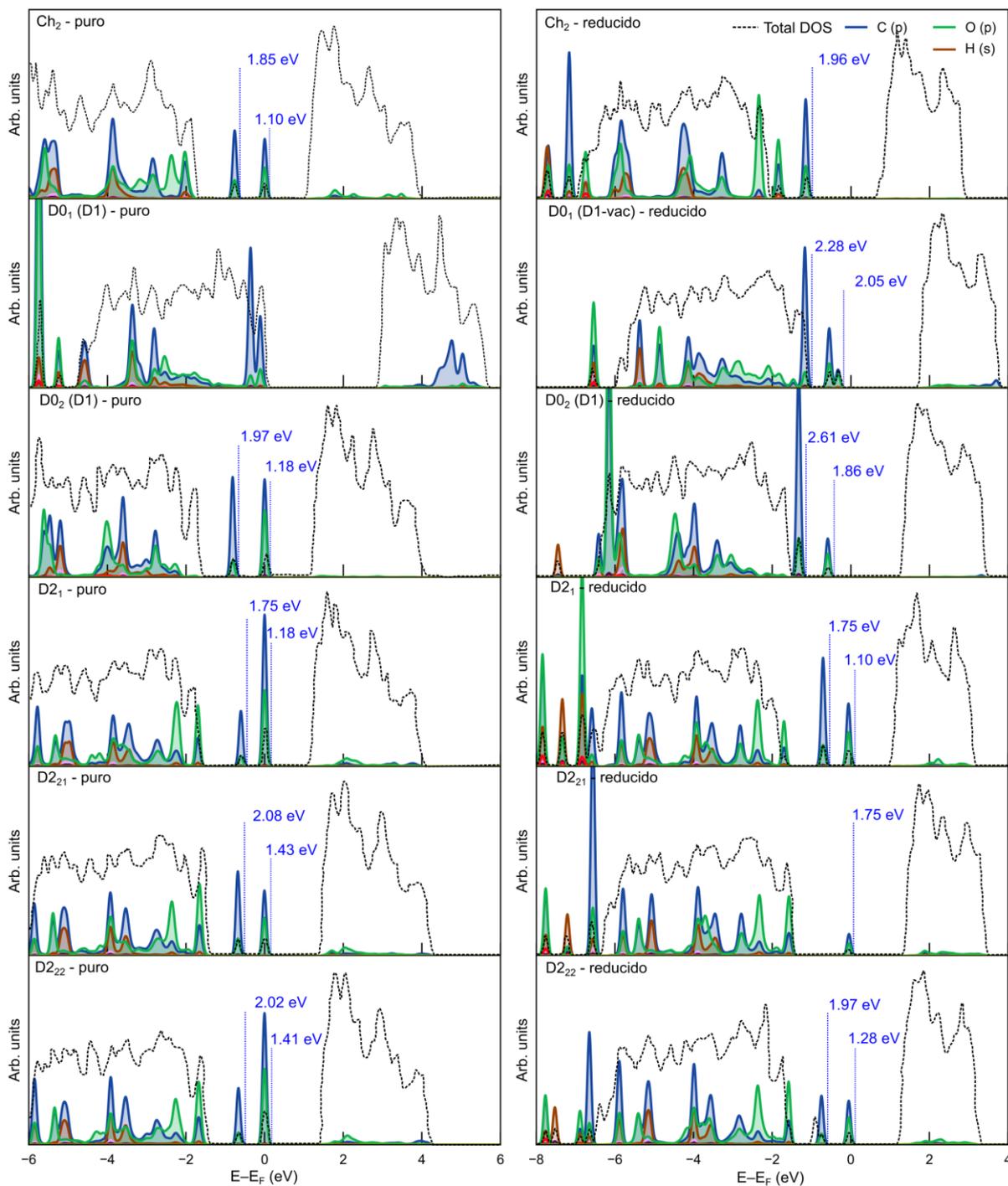
**Tabla 6.3:** Energía de adsorción de catecol ( $E_{\text{ads}}$ ) para láminas ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) puras y reducidas junto con su diferencia ( $\Delta E_{\text{ads}}$ ), según los modos de adsorción mostrados en la **Figura 6.5**.

Sistemas	$E_{\text{ads}} \text{ TiO}_2(\text{B})$ (eV)		$E_{\text{ads}} \text{ TiO}_{1,97}(\text{B})$ (eV)	$\Delta E_{\text{ads}}$ (eV)
	Este estudio	Ref. [144]		
$\text{D0}_1$ (D1)	-0,70	-0,40	-1,80	-1,10
$\text{D0}_2$ (D1-vac)	-0,67	—	-1,99	-1,32
$\text{D2}_1$	-1,33	-1,07	-1,33	+0,00
$\text{D2}_{21}$	-1,49	—	-1,63	-0,14
$\text{D2}_{22}$	-1,70	—	-1,67	+0,03
$\text{Ch}_1$	-0,45	-0,29	-0,29	+0,16
$\text{Ch}_2$	-0,93	-0,80	-1,11	-0,18

### 6.1.3.3 Estructura electrónica

Como se muestra en la **Figura 6.5**, la configuración D0<sub>2</sub> permite una disposición atómica final D1 particular en la que el átomo de O de la molécula de catecol ocupa el sitio de vacancia, hecho al que puede atribuirse su particular estabilidad. Por lo tanto, considerando los resultados obtenidos en la sección anterior, las siguientes configuraciones se analizarán con más detalle respecto a su posible uso en celdas solares: D0<sub>1</sub> (D1), D0<sub>2</sub> (D1-vac), D2<sub>1</sub>, D2<sub>21</sub>, D2<sub>22</sub> y Ch<sub>2</sub>.

En la **Figura 6.6** se ilustran las curvas TDOS y las principales contribuciones atómicas de los orbitales de catecol (PDOS) para los distintos modos de adsorción sobre las láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas y reducidas. Puede observarse claramente el desarrollo de estados intermedios constituidos principalmente por estados C 2p (líneas azules) y O 2p (líneas verdes). Como ya se ha mencionado anteriormente (ver **Sección 5.2.3.2**), estos estados intermedios deberían estar lo más cerca posible de la CB para lograr una mayor eficiencia en una DSSC de tipo-II. A pesar de que D0<sub>2</sub> presenta el menor valor de  $E_{\text{ads}}$  de todos los sistemas, puede observarse en la **Figura 6.6** que D2<sub>1</sub> y D2<sub>22</sub> poseen niveles de energía más adecuados (1,10 y 1,28 eV por debajo de la CB) para este tipo de aplicación, ya que podrían dar lugar a la absorción potencial de todo el espectro visible hasta la región del infrarrojo cercano (aproximadamente 1100 nm).



**Figura 6.6:** Densidad de estados total (escalada 1:10) y proyectada para catecol adsorbido en configuraciones seleccionadas sobre los sistemas TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístino y reducido.

El análisis de la estructura electrónica de las láminas reducidas sensibilizadas se completó mediante el cálculo de las cargas atómicas netas en la molécula de catecol adsorbido en las configuraciones preferenciales D2<sub>1</sub> y D2<sub>22</sub>, utilizando la aproximación de Bader (ver **Sección 2.9.2**). Los resultados, presentados en la **Tabla 6.4**, indican que los dos átomos de O que interactúan con la superficie reducida son los átomos que experimentan mayor variación de carga atómica neta. En conjunto, ambos sistemas presentan una transferencia de carga total de aproximadamente  $-0.3e$ , por lo que puede concluirse que la interacción del catecol con la superficie TiO<sub>1.97</sub>(B) (100) a través de estos modos de adsorción implica una transferencia de carga muy similar desde la molécula de colorante al semiconductor.

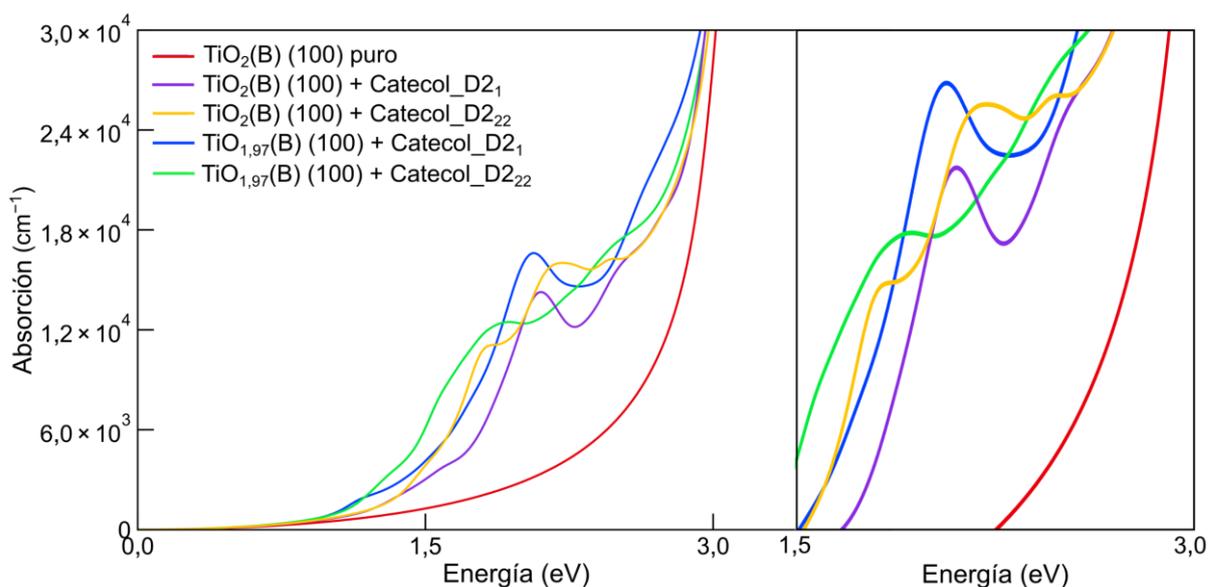
**Tabla 6.4:** Carga atómica neta en los átomos de catecol aislado y adsorbido (D2) sobre la lámina de TiO<sub>2</sub>(B) (100) puro y reducido, junto con la transferencia de carga ( $Q$ ).

Átomos de catecol	Carga neta atómica ( $e$ )		
	Molécula aislada	Modo de adsorción	
		D2 <sub>1</sub>	D2 <sub>22</sub>
C1	0,17	0,26	0,26
C2	0,21	0,25	0,24
H1	0,37	0,45	0,46
H2	0,37	0,43	0,46
O1	-0,47	-0,70	-0,70
O2	-0,45	-0,64	-0,62
Transferencia de carga ( $Q$ )	—	-0,27	-0,31

#### 6.1.3.4 Propiedades ópticas

Por último, se modelaron los espectros de absorción correspondientes a la molécula de catecol adsorbida mediante configuraciones D2 sobre láminas ultrafinas de TiO<sub>2</sub>(B) (100) prístinas y reducidas, para lo cual se hizo uso de la transformación de Kramers-Kronig (ver **Sección 2.9.4**). Puede observarse en la **Figura 6.7** un aumento de la absorción para los sistemas no reducidos sensibilizados, en comparación con el prístino sin colorante, como consecuencia del desarrollo de estados intermedios. Sin embargo, también se observa una mejora de la absorción en los sistemas reducidos sensibilizados, no sólo como

resultado de los estados OV sino también por la reducción de  $E_g$  inducida por las vacancias de oxígeno, estando esto último de acuerdo con estudios experimentales realizados en nanoláminas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [138, 141]. Sin embargo, al analizar el área ampliada de la **Figura 6.7**, no resulta trivial decidir cuál de las configuraciones propuestas podría proporcionar un mejor rendimiento fotoelectroquímico. En cualquier caso, puede aseverarse que en presencia de catecol ambos sistemas reducidos (líneas continuas azul y verde) experimentan un ligero incremento de la absorción en comparación con las superficies no reducidas.



**Figura 6.7:** Espectros de absorción calculados para sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) seleccionados puros y reducidos (lado izquierdo). Área ampliada entre  $1,5$  y  $3,0$  eV (lado derecho).

### 6.1.4 Conclusiones

En este capítulo se evaluaron mediante DFT + U la reactividad superficial, la estructura electrónica y las propiedades ópticas de láminas ultrafinas de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100) reducidas, a efectos de considerar su posible aplicación en celdas solares. Se observó que la introducción de vacancias superficiales de oxígeno no sólo disminuye la energía de *bandgap* en la mayoría de los modelos considerados, sino que también aumenta la reactividad superficial, ya que la molécula de catecol experimenta una disminución de su energía de adsorción en comparación con el sistema prístino. Las configuraciones de adsorción más probables sobre los átomos de Ti de las láminas reducidas parecen implicar modos monos y bidentados a través de los átomos de O del catecol, seguidos de un anclaje de tipo quelante. Además, el análisis DOS realizado sugiere el desarrollo de estados cercanos a la banda de valencia cuando se indujo una vacancia superficial de oxígeno ( $\text{OV}_1$ ) en la superficie de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (100), mientras que se generaron estados intermedios más cercanos a la banda de conducción principalmente tras la adsorción bidentada de catecol en la lámina con vacancias  $\text{OV}_1$ . Esta modificación de la estructura electrónica conduce a una mejora de las propiedades ópticas del  $\text{TiO}_2(\text{B})$  tras la reducción, resultando así más adecuado para su uso en DSSCs de tipo-II. No obstante, estos nuevos estados intermedios también podrían aumentar la recombinación radiante de los portadores de carga fotogenerados, por lo que debería tenerse especial cuidado al realizar el diseño optoelectrónico del dispositivo.

# Bibliografija

- [1] World electricity consumption <https://www.statista.com/statistics/280704/world-power-consumption/> (accessed Dec 20, 2022). 1
- [2] Electricity – World Energy Outlook – Analysis <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/electricity> (accessed Dec 20, 2022). 1
- [3] Widén, J.; Carpman, N.; Castellucci, V.; Lingfors, D.; Olauson, J.; Remouit, F.; Bergkvist, M.; Grabbe, M.; Waters, R. Variability Assessment and Forecasting of Renewables: A Review for Solar, Wind, Wave and Tidal Resources. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2015**, *44*, 356–375. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.019>. 1
- [4] Sueyoshi, T.; Mo, F.; Wang, D. D. Sustainable Development of Countries All over the World and the Impact of Renewable Energy. *Renewable Energy*, **2022**, *184*, 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.015>. 1
- [5] Renewables in Electricity Production | Statistics Map by Region | Enerdata <https://year-book.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html> (accessed Dec 20, 2022). 1
- [6] IRENA (2020). Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050. *International Renewable Energy Agency*, **2020**. 1
- [7] Share of electricity production from solar <https://ourworldindata.org/grapher/share-electricity-solar> (accessed Dec 20, 2022). 1
- [8] IRENA (2020). Scenarios for the Energy Transition: Global Experience and Best Practices. *International Renewable Energy Agency*, **2020**. 2
- [9] Roser, M. Solar (photovoltaic) panel prices vs. cumulative capacity <https://ourworldindata.org/grapher/solar-pv-prices-vs-cumulative-capacity> (accessed Jul 10, 2023). 2
- [10] Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, **1961**, *32* (3), 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>. 2
- [11] Skandalos, N.; Karamanis, D. PV Glazing Technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, *49*, 306–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.145>. 2
- [12] Aftabuzzaman, M.; Sarker, S.; Lu, C.; Kim, H. K. In-Depth Understanding of the Energy Loss and Efficiency Limit of Dye-Sensitized Solar Cells under Outdoor and Indoor Conditions. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9* (44), 24830–24848. <https://doi.org/10.1039/D1TA03309C>. 2, 12
- [13] Kato, T.; Yoshiie, R.; Uemiya, S.; Yoshida, T.; Tahara, K. Evaluation of CO<sub>2</sub> Reduction Effect of Dye-Sensitized Solar Cell by LCA. *J. Jpn. Inst. Energy.*, **2007**, *86* (12), 978–986. <https://doi.org/10.3775/jie.86.978>. 3
- [14] Yu, H.; Zhang, S.; Zhao, H.; Will, G.; Liu, P. An Efficient and Low-Cost TiO<sub>2</sub> Compact Layer for Performance Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54* (4), 1319–1324. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.025>. 3, 12
- [15] Zeljko, M.; Ocelić Bulatović, V.; Špada, V.; Blagojević, S. L. Environmentally Friendly UV-Protective Polyacrylate/TiO<sub>2</sub> Nanocoatings. *Polymers*, **2021**, *13* (16), 2609. <https://doi.org/10.3390/polym13162609>. 3
- [16] Nowotny, M. K.; Bak, T.; Nowotny, J. Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO<sub>2</sub> Single Crystal. I. Electrical Conductivity. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110* (33), 16270–16282. <https://doi.org/10.1021/jp0606210>. 3
- [17] Duan, Y.; Fu, N.; Liu, Q.; Fang, Y.; Zhou, X.; Zhang, J.; Lin, Y. Sn-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanode for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (16), 8888–8893. <https://doi.org/10.1021/jp212517k>. 3
- [18] Huang, Y.; Ho, W.; Lee, S.; Zhang, L.; Li, G.; Yu, J. C. Effect of Carbon Doping on the Mesoporous Structure of Nanocrystalline Titanium Dioxide and Its Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of NO<sub>x</sub>. *Langmuir*, **2008**, *24* (7), 3510–3516. <https://doi.org/10.1021/la703333z>. 3, 59, 69

- [19] Green, M. A.; Dunlop, E. D.; Yoshita, M.; Kopidakis, N.; Bothe, K.; Siefert, G.; Hao, X. Solar Cell Efficiency Tables (Version 63). *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **2024**, *32* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1002/pip.3750>. 4
- [20] Rohde, R. Solar Spectrum [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar\\_Spectrum.png](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png) (accessed Jan 16, 2023). 7
- [21] Kato, K.; Murata, A.; Sakuta, K. Energy Pay-Back Time and Life-Cycle CO<sub>2</sub> Emission of Residential PV Power System with Silicon PV Module. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **1998**, *6* (2), 105–115. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(199803/04\)6:2<105::AID-PIP212>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(199803/04)6:2<105::AID-PIP212>3.0.CO;2-C). 8
- [22] Mohamed, N. M.; Zaine, S. N. A.; Ramli, R. M. Evaluation of CO<sub>2</sub> Emission from Dye Solar Cell Panel Production Process. *AIP Conf. Proc.*, **2016**, *1778* (1), 020001. <https://doi.org/10.1063/1.4965731>. 8
- [23] O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature*, **1991**, *353* (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>. 8
- [24] Ren, Y.; Zhang, D.; Suo, J.; Cao, Y.; Eickemeyer, F. T.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Hydroxamic Acid Pre-Adsorption Raises the Efficiency of Cosensitized Solar Cells. *Nature*, **2023**, *613* (7942), 60–65. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z>. 9, 11
- [25] Tae, E. L.; Lee, S. H.; Lee, J. K.; Yoo, S. S.; Kang, E. J.; Yoon, K. B. A Strategy To Increase the Efficiency of the Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells Operated by Photoexcitation of Dye-to-TiO<sub>2</sub> Charge-Transfer Bands. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (47), 22513–22522. <https://doi.org/10.1021/jp0537411>. 9
- [26] Faccio, R.; Fernández-Werner, L.; Pardo, H.; Mombré, A. W. Current Trends in Materials for Dye Sensitized Solar Cells. *Recent Pat. Nanotechnol.*, **2011**, *5* (1), 46–61. <https://doi.org/10.2174/187221011794474930>. 9
- [27] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Graetzel, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* (14), 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/ja00067a063>. 10
- [28] Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; et al. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123* (8), 1613–1624. <https://doi.org/10.1021/ja003299u>. 10
- [29] Park, N.-G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104* (38), 8989–8994. <https://doi.org/10.1021/jp994365l>. 11
- [30] Lademann, J.; Weigmann, H.-J.; Rickmeyer, C.; Barthelmes, H.; Schaefer, H.; Mueller, G.; Sterry, W. Penetration of Titanium Dioxide Microparticles in a Sunscreen Formulation into the Horny Layer and the Follicular Orifice. *Skin Pharmacol. Physiol.*, **1999**, *12* (5), 247–256. <https://doi.org/10.1159/000066249>. 12
- [31] Gopinath, K.; Kumaraguru, S.; Bhakayaraj, K.; Thirumal, S.; Arumugam, A. Eco-Friendly Synthesis of TiO<sub>2</sub>, Au and Pt Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye Sensitized Solar Cell Applications and Evaluation of Toxicity. *Superlattices Microstruct.*, **2016**, *92*, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.02.012>. 12
- [32] Narayan, M. R. Review: Dye Sensitized Solar Cells Based on Natural Photosensitizers. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2012**, *16* (1), 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>.
- [33] Suhaimi, S.; Shahimin, M. M.; Alahmed, Z. A.; Chyský, J.; Reshak, A. H. Materials for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application. *Int. J. Electrochem.*, **2015**, *10* (4), 2859–2871. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06503-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06503-3). 12
- [34] Tang, H.; Prasad, K.; Sanjinès, R.; Schmid, P. E.; Lévy, F. Electrical and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Anatase Thin Films. *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75* (4), 2042–2047. <https://doi.org/10.1063/1.356306>. 12, 14

- [35] Cronemeyer, D. C. Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals. *Phys. Rev.*, **1952**, *87*(5), 876–886. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.876>. 12, 14
- [36] Hu, W.; Li, L.; Li, G.; Tang, C.; Sun, L. High-Quality Brookite TiO<sub>2</sub> Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9* (8), 3676–3682. <https://doi.org/10.1021/cg9004032>. 12, 14
- [37] Qi, L.; Liu, Y.; Li, C. Controlled Synthesis of TiO<sub>2</sub>-B Nanowires and Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *257* (5), 1660–1665. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.118>. 12, 14, 85
- [38] Wan, N.; Xing, Z.; Kuang, J.; Li, Z.; Yin, J.; Zhu, Q.; Zhou, W. Oxygen Vacancy-Mediated Efficient Electron-Hole Separation for C-N-S-Tridoped Single Crystal Black TiO<sub>2</sub>(B) Nanorods as Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *457*, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.265>. 12, 14, 73, 85
- [39] Day, R. E. The Role of Titanium Dioxide Pigments in the Degradation and Stabilisation of Polymers in the Plastics Industry. *Polym. Degrad. Stab.*, **1990**, *29* (1), 73–92. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90023-Z](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90023-Z). 12
- [40] Taleb, A.; Mesguich, F.; Hérisson, A.; Colbeau-Justin, C.; Yanpeng, X.; Dubot, P. Optimized TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Packing for DSSC Photovoltaic Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, *148*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.010>. 12
- [41] Pavasupree, S.; Ngamsinlapasathian, S.; Nakajima, M.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity and Dye-Sensitized Solar Cell Performance of Nanorods/Nanoparticles TiO<sub>2</sub> with Mesoporous Structure. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, *184*(1), 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.010>. 12
- [42] Hu, Y.-S.; Kienle, L.; Guo, Y.-G.; Maier, J. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO<sub>2</sub>. *Adv. Mater.*, **2006**, *18* (11), 1421–1426. <https://doi.org/10.1002/adma.200502723>. 12
- [43] Kim, J.; Cho, J. Rate Characteristics of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Nanorods for Lithium Battery Anode Materials at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154* (6), A542–A546. <https://doi.org/10.1149/1.2724756>. 12
- [44] Reddy, M. A.; Pralong, V.; Varadaraju, U. V.; Raveau, B. Crystallite Size Constraints on Lithium Insertion into Brookite TiO<sub>2</sub>. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, *11* (8), A132–A134. <https://doi.org/10.1149/1.2931973>. 12
- [45] Furuya, Y.; Zhao, W.; Unno, M.; Noguchi, H. The Electrochemical Properties of Low-Crystallinity TiO<sub>2</sub>(B)-Carbon Composite as an Anode Material in Lithium Ion Battery. *Electrochim. Acta*, **2014**, *136*, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.107>. 12
- [46] Wang, G.; Liu, Z. Y.; Wu, J. N.; Lu, Q. Preparation and Electrochemical Capacitance Behavior of TiO<sub>2</sub>-B Nanotubes for Hybrid Supercapacitor. *Mater. Lett.*, **2012**, *71*, 120–122. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.036>. 12
- [47] Pan, K.; Dong, Y.; Tian, C.; Zhou, W.; Tian, G.; Zhao, B.; Fu, H. TiO<sub>2</sub>-B Narrow Nanobelt/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite Photoelectrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54* (28), 7350–7356. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.065>. 12
- [48] Qi, L.; Li, C.; Chen, Y. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>-B Nanowire/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Composite Photoelectrode. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, *539–540*, 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.05.027>. 12
- [49] Pan, K.; Dong, Y.; Zhou, W.; Wang, G.; Pan, Q.; Yuan, Y.; Miao, X.; Tian, G. TiO<sub>2</sub>-B Nanobelt/Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Heterophase Nanostructure Fabricated by Layer-by-Layer Assembly for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta*, **2013**, *88*, 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.066>. 12
- [50] Marchand, R.; Brohan, L.; Tournoux, M. TiO<sub>2</sub>(B) a New Form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>. *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15* (8), 1129–1133. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90076-8). 12
- [51] Tournoux, M.; Marchand, R.; Brohan, L. Layered K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and the Open Metastable TiO<sub>2</sub>(B) Structure. *Prog. Solid. State Ch.*, **1986**, *17* (1), 33–52. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(86\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(86)90003-8). 12

- [52] Feist, T. P.; Mocarski, S. J.; Davies, P. K.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T. Formation of TiO<sub>2</sub>(B) by Proton Exchange and Thermolysis of Several Alkali Metal Titanate Structures. *Solid State Ion.*, **1988**, *28–30*, 1338–1343. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90383-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90383-9). 13
- [53] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, **1998**, *14* (12), 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [54] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv. Mater.*, **1999**, *11* (15), 1307–1311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H). 13
- [55] Wang, Q.; Wen, Z. H.; Li, J. H. A Hybrid Supercapacitor Fabricated with a Carbon Nanotube Cathode and a TiO<sub>2</sub>-B Nanowire Anode. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16* (16), 2141–2146. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500937>. 13
- [56] Qu, J.; Gao, X. P.; Li, G. R.; Jiang, Q. W.; Yan, T. Y. Structure Transformation and Photoelectrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Calcined from Titanate Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (8), 3359–3363. <https://doi.org/10.1021/jp810692t>. 13
- [57] Kobayashi, M.; Petrykin, V. V.; Kakihana, M.; Tomita, K.; Yoshimura, M. One-Step Synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex. *Chem. Mater.*, **2007**, *19* (22), 5373–5376. <https://doi.org/10.1021/cm071370q>. 13
- [58] Vittadini, A.; Casarin, M.; Selloni, A. Structure and Stability of TiO<sub>2</sub>-B Surfaces: A Density Functional Study. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (44), 18973–18977. <https://doi.org/10.1021/jp9073009>. 13, 41, 85, 103
- [59] Liu, W.; Wang, J.; Li, W.; Guo, X.; Lu, L.; Lu, X.; Feng, X.; Liu, C.; Yang, Z. A Shortcut for Evaluating Activities of TiO<sub>2</sub> Facets: Water Dissociative Chemisorption on TiO<sub>2</sub>-B (100) and (001). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12* (31), 8721–8727. <https://doi.org/10.1039/B920128A>. 14, 41, 103
- [60] Gong, X.-Q.; Selloni, A. Reactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: The Role of the Minority (001) Surface. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (42), 19560–19562. <https://doi.org/10.1021/jp055311g>. 14, 42
- [61] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **2001**, *293* (5528), 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>. 15
- [62] Chen, D.; Yang, D.; Wang, Q.; Jiang, Z. Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45* (12), 4110–4116. <https://doi.org/10.1021/ie0600902>. 15, 72, 74
- [63] Niu, M.; Cui, R.; Wu, H.; Cheng, D.; Cao, D. Enhancement Mechanism of the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Nitrogen-, Fluorine-, and Iodine-Doped TiO<sub>2</sub> Photoanodes. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (24), 13425–13432. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02652>. 15
- [64] Niu, P.; Wu, T.; Wen, L.; Tan, J.; Yang, Y.; Zheng, S.; Liang, Y.; Li, F.; Irvine, J. T. S.; Liu, G.; et al. Substitutional Carbon-Modified Anatase TiO<sub>2</sub> Decahedral Plates Directly Derived from Titanium Oxalate Crystals via Topotactic Transition. *Adv. Mater.*, **2018**, *30* (20), 1705999. <https://doi.org/10.1002/adma.201705999>. 15
- [65] Wang, X.; Yuan, X.; Wang, D.; Dong, W.; Dong, C.; Zhang, Y.; Lin, T.; Huang, F. Tunable Synthesis of Colorful Nitrogen-Doped Titanium Oxide and Its Application in Energy Storage. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1* (2), 876–882. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00308>. 15
- [66] Bi, X.; Du, G.; Kalam, A.; Sun, D.; Yu, Y.; Su, Q.; Xu, B.; Al-Sehemi, A. G. Tuning Oxygen Vacancy Content in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Enhance the Photocatalytic Performance. *Chem. Eng. Sci.*, **2021**, *234*, 116440. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116440>. 15, 120
- [67] Gao, D.; Wang, Y.; Kong, J.; Huo, F.; Wang, S.; He, H.; Zhang, S. First-Principles Study on Screening Doped TiO<sub>2</sub>(B) as an Anode Material with High Conductivity and Low Lithium Transport Resistance for Lithium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21* (32), 17985–17992. <https://doi.org/10.1039/C9CP01885A>. 15, 16, 36, 40, 47, 54, 55

- [68] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.*, **1926**, *28* (6), 1049–1070. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>. 17
- [69] Born, M. Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. *Z. Physik*, **1927**, *40* (3), 167–192. <https://doi.org/10.1007/BF01400360>. 18
- [70] Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1928**, *24* (3), 426–437. <https://doi.org/10.1017/S0305004100015954>. 19
- [71] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, **1951**, *81* (3), 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>. 20
- [72] Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1927**, *23* (5), 542–548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>. 21
- [73] Fermi, E. Un Metodo Statistico per La Determinazione Di Alcune Priorieta Dell'atome. *Rend. Accad. Naz. dei Lincei*, **1927**, *6*, 602–607. 21
- [74] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. 22, 24
- [75] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 23
- [76] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77* (18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>. 24
- [77] Krukau, A. V.; Vydrov, O. A.; Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125* (22), 224106. <https://doi.org/10.1063/1.2404663>. 25, 46
- [78] Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B*, **1998**, *57* (3), 1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>. 26, 46
- [79] Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1963**, *276* (1365), 238–257. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>. 26
- [80] Brown, J. J.; Page, A. J. The Hubbard-U Correction and Optical Properties of d Metal Oxide Photocatalysts. *J. Chem. Phys.*, **2020**, *153* (22), 224116. <https://doi.org/10.1063/5.0027080>. 26
- [81] Tsutaoka, T.; Tokunaga, T.; Umeda, T.; Maehara, T. Observation of the Two-Dimensional Reciprocal Lattice by Use of Lattice Grating Sheets and a Laser Pointer. *Eur. J. Phys.*, **2014**, *35* (5), 055021. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/35/5/055021>. 27
- [82] Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Physik*, **1929**, *52* (7), 555–600. <https://doi.org/10.1007/BF01339455>. 28
- [83] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, **1976**, *13* (12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>. 29, 46
- [84] Schwerdtfeger, P. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem*, **2011**, *12* (17), 3143–3155. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100387>. 30
- [85] Madsen, G. K. H. Functional Form of the Generalized Gradient Approximation for Exchange: The PBE  $\alpha$  Functional. *Phys. Rev. B*, **2007**, *75* (19), 195108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.195108>. 31
- [86] Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, **1993**, *47* (1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>. 31
- [87] Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal--Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, **1994**, *49* (20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>. 31
- [88] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6* (1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). 31, 46, 85

- [89] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, **1996**, *54* (16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>. 31, 46
- [90] Kresse, G.; Hafner, J. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements. *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, *6* (40), 8245. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015>. 31, 46
- [91] Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59* (3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>. 31, 46
- [92] Weimer, M.; Hieringer, W.; Sala, F. D.; Görling, A. Electronic and Optical Properties of Functionalized Carbon Chains with the Localized Hartree–Fock and Conventional Kohn–Sham Methods. *Chem. Phys.*, **2005**, *309* (1), 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.05.026>. 32
- [93] Bader, R. F. W.; Bader, R. F. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International series of monographs on chemistry; Clarendon Press, 1990. 32
- [94] Manz, T. A.; Limas, N. G. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 1. Charge Partitioning Theory and Methodology. *RSC Adv.*, **2016**, *6* (53), 47771–47801. <https://doi.org/10.1039/C6RA04656H>. 33, 51
- [95] Limas, N. G.; Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 2. Computed Results for a Wide Range of Periodic and Nonperiodic Materials. *RSC Adv.*, **2016**, *6* (51), 45727–45747. <https://doi.org/10.1039/C6RA05507A>. 33, 51
- [96] Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 3. Comprehensive Method to Compute Bond Orders. *RSC Adv.*, **2017**, *7* (72), 45552–45581. <https://doi.org/10.1039/C7RA07400J>. 33, 51
- [97] Limas, N. G.; Manz, T. A. Introducing DDEC6 Atomic Population Analysis: Part 4. Efficient Parallel Computation of Net Atomic Charges, Atomic Spin Moments, Bond Orders, and More. *RSC Adv.*, **2018**, *8* (5), 2678–2707. <https://doi.org/10.1039/C7RA11829E>. 33
- [98] Head-Gordon, M.; Artacho, E. Chemistry on the Computer. *Phys. Today*, **2008**, *61* (4), 58–63. <https://doi.org/10.1063/1.2911179>. 33, 51
- [99] Melrose, D. B.; Stoneham, R. J. Generalised Kramers-Kronig Formula for Spatially Dispersive Media. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **1977**, *10* (1), L17–L20. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/10/1/004>. 34
- [100] Suriya, P.; Prabhu, M.; Jagannathan, K. Synthesis and Structural, Optical and Photovoltaic Characteristics of Pure and Ag Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye Sensitized Solar Cell Application. *Mater. Today: Proc.*, **2022**, *65*, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.138>. 34, 87
- [101] Patrick, C. E.; Giustino, F. GW Quasiparticle Bandgaps of Anatase TiO<sub>2</sub> Starting from DFT+U. *J. Phys. Condens. Matter*, **2012**, *24* (20), 202201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/20/202201>. 34
- [102] Labat, F.; Baranek, P.; Adamo, C. Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO<sub>2</sub> Surfaces: An Ab Initio Investigation. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4* (2), 341–352. <https://doi.org/10.1021/ct700221w>. 35
- [103] Tonner, R. Adsorption of Proline and Glycine on the TiO<sub>2</sub>(110) Surface: A Density Functional Theory Study. *ChemPhysChem*, **2010**, *11* (5), 1053–1061. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900902>. 35
- [104] Ma, X.; Wu, Y.; Lu, Y.; Xu, J.; Wang, Y.; Zhu, Y. Effect of Compensated Codoping on the Photoelectrochemical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (34), 16963–16969. <https://doi.org/10.1021/jp202750w>. 35
- [105] Arroyo-de Dompablo, M. E.; Morales-García, A.; Taravillo, M. DFT+U Calculations of Crystal Lattice, Electronic Structure, and Phase Stability under Pressure of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135* (5), 054503. <https://doi.org/10.1063/1.3617244>. 35, 36
- [106] Yu, D.; Zhou, W.; Liu, Y.; Zhou, B.; Wu, P. Density Functional Theory Study of the Structural, Electronic and Optical Properties of C-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> (101) Surface. *Phys. Lett. A*, **2015**, *379* (28), 1666–1670. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.04.044>. 35

- [107] Labat, F.; Ciofini, I.; Hratchian, H. P.; Frisch, M. J.; Raghavachari, K.; Adamo, C. Insights into Working Principles of Ruthenium Polypyridyl Dye-Sensitized Solar Cells from First Principles Modeling. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (10), 4297–4306. <https://doi.org/10.1021/jp108917c>. 35
- [108] Le Bahers, T.; Rérat, M.; Sautet, P. Semiconductors Used in Photovoltaic and Photocatalytic Devices: Assessing Fundamental Properties from DFT. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118* (12), 5997–6008. <https://doi.org/10.1021/jp409724c>. 35
- [109] Lin, Y.; Jiang, Z.; Zhu, C.; Hu, X.; Zhang, X.; Zhu, H.; Fan, J.; Lin, S. H. C/B Codoping Effect on Band Gap Narrowing and Optical Performance of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst: A Spin-Polarized DFT Study. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1* (14), 4516–4524. <https://doi.org/10.1039/C3TA01298K>. 36, 39, 40, 59, 69, 82
- [110] Zhu, H. X.; Zhou, P. X.; Li, X.; Liu, J.-M. Electronic Structures and Optical Properties of Rutile TiO<sub>2</sub> with Different Point Defects from DFT+U Calculations. *Phys. Lett. A*, **2014**, *378* (36), 2719–2724. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.07.029>. 36
- [111] Dharmale, N.; Chaudhury, S.; Kar, J. K. Various Exchange-Correlation Effects on Structural, Electronic, and Optical Properties of Brookite TiO<sub>2</sub>. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2021**, *10* (8), 083010. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac1c58>. 36
- [112] Ben Yahia, M.; Lemoigno, F.; Beuvier, T.; Filhol, J.-S.; Richard-Plouet, M.; Brohan, L.; Doublet, M.-L. Updated References for the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of TiO<sub>2</sub>(B) Bulk Using First-Principles Density Functional Theory Calculations. *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130* (20), 204501. <https://doi.org/10.1063/1.3130674>. 36, 47, 52, 55, 58, 73
- [113] Kong, L.-M.; Zhu, B.-L.; Pang, X.-Y.; Wang, G.-C. First-Principles Study on TiO<sub>2</sub>-B with Oxygen Vacancies as a Negative Material of Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2016**, *32* (3), 656–664. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201512292>. 36
- [114] Di Valentin, C.; Finazzi, E.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E. N-Doped TiO<sub>2</sub>: Theory and Experiment. *Chem. Phys.*, **2007**, *339* (1), 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>. 37
- [115] Yang, H.; Zhang, X. Synthesis, Characterization and Computational Simulation of Visible-Light Irradiated Fluorine-Doped Titanium Oxide Thin Films. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19* (37), 6907–6914. <https://doi.org/10.1039/B911709A>. 37
- [116] Guo, M. L.; Zhang, X. D.; Liang, C. T. Concentration-Dependent Electronic Structure and Optical Absorption Properties of B-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. B Condens. Matter*, **2011**, *406* (17), 3354–3358. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.061>. 37
- [117] Lu, N.; Quan, X.; Li, J.; Chen, S.; Yu, H.; Chen, G. Fabrication of Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Electrode and Investigation of Its Photoelectrochemical Capability. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111* (32), 11836–11842. <https://doi.org/10.1021/jp071359d>. 37, 38
- [118] Liu, G.; Han, C.; Pelaez, M.; Zhu, D.; Liao, S.; Likodimos, V.; Ioannidis, N.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; Dunlop, P. S. M.; et al. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Evaluation of Visible Light Activated C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Nanotech.*, **2012**, *23* (29), 294003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/29/294003>. 37, 38
- [119] Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B.; Whangbo, M.-H. Density Functional Characterization of the Visible-Light Absorption in Substitutional C-Anion- and C-Cation-Doped TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (6), 2624–2629. <https://doi.org/10.1021/jp808483a>. 37
- [120] Dong, F.; Guo, S.; Wang, H.; Li, X.; Wu, Z. Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (27), 13285–13292. <https://doi.org/10.1021/jp111916q>. 37, 38
- [121] Chen, X.; Liu, L.; Yu, P. Y.; Mao, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, **2011**, *331* (6018), 746–750. <https://doi.org/10.1126/science.1200448>. 37
- [122] Shayegan, Z.; Haghghat, F.; Lee, C.-S. Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Film to Enhance Visible and UV Light Photocatalytic Degradation of Indoor Environment Volatile Organic Compounds. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2020**, *8* (5), 104162. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104162>. 38

- [123] Su, Y.; Han, S.; Zhang, X.; Chen, X.; Lei, L. Preparation and Visible-Light-Driven Photoelectrocatalytic Properties of Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *110* (2), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.036>. 39
- [124] Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. Boron-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>: Pure and Hybrid DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (1), 220–228. <https://doi.org/10.1021/jp8072238>. 39, 69, 71, 72
- [125] Ho, C.-Y.; Lin, J. K.; Wang, H.-W. Characteristics of Boron Decorated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanode. *Int. J. Photoenergy*, **2015**, *2015*, e689702. <https://doi.org/10.1155/2015/689702>. 40
- [126] Dang, B. H. Q.; MacElroy, D.; Dowling, D. P. Achieving Enhanced DSSC Performance by Microwave Plasma Incorporation of Carbon into TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *275*, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.121>. 40
- [127] Yang, Y.; Liao, S.; Shi, W.; Wu, Y.; Zhang, R.; Leng, S. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> (B) Nanorods as High-Performance Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *RSC Adv.*, **2017**, *7*(18), 10885–10890. <https://doi.org/10.1039/C7RA00469A>. 40
- [128] Kim, N.; Raj, M. R.; Lee, G. Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>(B) Nanobelts Enabling Enhancement of Electronic Conductivity and Efficiency of Lithium-Ion Storage. *Nanotech.*, **2020**, *31* (41), 415401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9fb6>. 40
- [129] Arsalani, N.; Panahian, Y.; Nasiri, R. Fabrication of Novel Magnetic F-TiO<sub>2</sub>(B)/Carbon Nanostructures Nanocomposites as Photocatalysts for Malachite Green Degradation under Visible Light. *Mater. Sci. Eng. B*, **2019**, *251*, 114448. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114448>. 40
- [130] Deák, P.; Kullgren, J.; Frauenheim, T. Polarons and Oxygen Vacancies at the Surface of Anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Status Solidi RRL*, **2014**, *8* (6), 583–586. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409139>. 41
- [131] Cheng, H.; Selloni, A. Energetics and Diffusion of Intrinsic Surface and Subsurface Defects on Anatase TiO<sub>2</sub>(101). *J. Chem. Phys.*, **2009**, *131* (5), 054703. <https://doi.org/10.1063/1.3194301>. 41
- [132] Scheiber, P.; Fidler, M.; Dulub, O.; Schmid, M.; Diebold, U.; Hou, W.; Aschauer, U.; Selloni, A. (Sub)Surface Mobility of Oxygen Vacancies at the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface. *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *109*(13), 136103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.136103>. 41
- [133] Haa, M.-A.; Alexandrova, A. N. Oxygen Vacancies of Anatase(101): Extreme Sensitivity to the Density Functional Theory Method. *J. Chem. Theory Comput.*, **2016**, *12* (6), 2889–2895. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00095>. 41, 87, 118
- [134] Jug, K.; Nair, N. N.; Bredow, T. Molecular Dynamics Investigation of Oxygen Vacancy Diffusion in Rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7* (13), 2616–2621. <https://doi.org/10.1039/B502507A>. 41
- [135] Morgan, B. J.; Watson, G. W. A Density Functional Theory + U Study of Oxygen Vacancy Formation at the (110), (100), (101), and (001) Surfaces of Rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*(17), 7322–7328. <https://doi.org/10.1021/jp811288n>. 41
- [136] Calzado, C. J.; Hernández, N. C.; Sanz, J. Fdez. Effect of On-Site Coulomb Repulsion Term “U” on the Band-Gap States of the Reduced Rutile (110) TiO<sub>2</sub> Surface. *Phys. Rev. B*, **2008**, *77*(4), 045118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045118>. 41
- [137] Zhang, Y.; Ding, Z.; Foster, C. W.; Banks, C. E.; Qiu, X.; Ji, X. Oxygen Vacancies Evoked Blue TiO<sub>2</sub>(B) Nanobelts with Efficiency Enhancement in Sodium Storage Behaviors. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*(27), 1700856. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700856>. 41, 122
- [138] Kong, X.; Xu, Y.; Cui, Z.; Li, Z.; Liang, Y.; Gao, Z.; Zhu, S.; Yang, X. Defect Enhances Photocatalytic Activity of Ultrathin TiO<sub>2</sub> (B) Nanosheets for Hydrogen Production by Plasma Engraving Method. *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *230*, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.019>. 41, 45, 120, 122, 129
- [139] Tian, Z.; Cui, H.; Zhu, G.; Zhao, W.; Xu, J.; Shao, F.; He, J.; Huang, F. Hydrogen Plasma Reduced Black TiO<sub>2</sub>B Nanowires for Enhanced Photoelectrochemical Water-Splitting. *J. Power Sources*, **2016**, *325*, 697–705. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.074>. 41, 120, 122

- [140] Li, L.; Chen, Y.; Jiao, S.; Fang, Z.; Liu, X.; Xu, Y.; Pang, G.; Feng, S. Synthesis, Microstructure, and Properties of Black Anatase and B Phase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Mater. Des.*, **2016**, *100*, 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.113>. 41
- [141] Xu, J.; Zhang, J.; Cai, Z.; Huang, H.; Huang, T.; Wang, P.; Wang, X. Facile and Large-Scale Synthesis of Defective Black TiO<sub>2-x</sub>(B) Nanosheets for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Catalysts*, **2019**, *9* (12), 1048. <https://doi.org/10.3390/catal9121048>. 41, 122, 129
- [142] Guo, X.; Liu, W.; Fang, W.; Cai, L.; Zhu, Y.; Lu, L.; Lu, X. DFT Study of Coverage-Depended Adsorption of NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>-B (100) Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14* (48), 16618–16625. <https://doi.org/10.1039/C2CP41124E>. 42
- [143] Fernández-Werner, L.; Faccio, R.; Juan, A.; Pardo, H.; Montenegro, B.; Mombrú, Á. W. Ultrathin (001) and (100) TiO<sub>2</sub>(B) Sheets: Surface Reactivity and Structural Properties. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, *290*, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.029>. 42, 85
- [144] German, E.; Faccio, R.; Mombrú, Á. W. Theoretical Study of New Potential Semiconductor Surfaces Performance for Dye Sensitized Solar Cell Usage: TiO<sub>2</sub>-B (001), (100) and H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (100). *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *426*, 1182–1189. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.012>. 43, 115, 123, 125
- [145] Mosurkal, R.; He, J.-A.; Yang, K.; Samuelson, L. A.; Kumar, J. Organic Photosensitizers with Catechol Groups for Dye-Sensitized Photovoltaics. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *168* (3), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.004>. 43, 115
- [146] Duncan, W. R.; Prezhdo, O. V. Electronic Structure and Spectra of Catechol and Alizarin in the Gas Phase and Attached to Titanium. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (1), 365–373. <https://doi.org/10.1021/jp046342z>. 43, 115
- [147] De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. First-Principles Modeling of the Adsorption Geometry and Electronic Structure of Ru(II) Dyes on Extended TiO<sub>2</sub> Substrates for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (13), 6054–6061. <https://doi.org/10.1021/jp911663k>. 43
- [148] Schiffmann, F.; VandeVondele, J.; Hutter, J.; Wirz, R.; Urakawa, A.; Baiker, A. Protonation-Dependent Binding of Ruthenium Bipyridyl Complexes to the Anatase(101) Surface. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (18), 8398–8404. <https://doi.org/10.1021/jp100268r>. 43, 44, 100
- [149] Sodeyama, K.; Sumita, M.; O'Rourke, C.; Terranova, U.; Islam, A.; Han, L.; Bowler, D. R.; Tateyama, Y. Protonated Carboxyl Anchor for Stable Adsorption of Ru N749 Dye (Black Dye) on a TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3* (4), 472–477. <https://doi.org/10.1021/jz201583n>. 43
- [150] Klein, M.; Pankiewicz, R.; Zalas, M.; Stampor, W. Magnetic Field Effects in Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Different Cell Architecture. *Sci. Rep.*, **2016**, *6* (1), 30077. <https://doi.org/10.1038/srep30077>. 43, 105
- [151] Sheng, L.; Liao, T.; Kou, L.; Sun, Z. Single-Crystalline Ultrathin 2D TiO<sub>2</sub> Nanosheets: A Bridge towards Superior Photovoltaic Devices. *Mater. Today Energy*, **2017**, *3*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2016.12.004>. 43
- [152] Jiang, L.; Sun, L.; Yang, D.; Zhang, J.; Li, Y.-J.; Deng, W.-Q. Niobium-Doped (001)-Dominated Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets as Photoelectrode for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9* (11), 9576–9583. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14147>. 43, 44, 104
- [153] Shahroosvand, H.; Abbasi, P.; Bideh, B. N. Dye-Sensitized Solar Cell Based on Novel Star-Shaped Ruthenium Polypyridyl Sensitizer: New Insight into the Relationship between Molecular Designing and Its Outstanding Charge Carrier Dynamics. *ChemistrySelect*, **2018**, *3* (24), 6821–6829. <https://doi.org/10.1002/slct.201800200>. 43
- [154] Selvaraj, P.; Roy, A.; Ullah, H.; Sujatha Devi, P.; Tahir, A. A.; Mallick, T. K.; Sundaram, S. Soft-Template Synthesis of High Surface Area Mesoporous Titanium Dioxide for Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Energy Res.*, **2019**, *43* (1), 523–534. <https://doi.org/10.1002/er.4288>. 43
- [155] Kong, X.; Gao, Z.; Gong, Y.; Huang, H.; Wang, H.; Liu, P.; Yin, H.; Cui, Z.; Li, Z.; Liang, Y.; et al. Enhancement of Photocatalytic H<sub>2</sub> Production by Metal Complex Electrostatic Adsorption

- on TiO<sub>2</sub>(B) Nanosheets. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7* (8), 3797–3804. <https://doi.org/10.1039/C8TA10421B>. 43
- [156] Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*(24), 17953–17979. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>. 46
- [157] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78* (7), 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>. 46
- [158] Albert, M.; Clifford, A.; Zhitomirsky, I.; Rubel, O. Adsorption of Maleic Acid Monomer on the Surface of Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>: A Pathway toward Biomaterial Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(29), 24382–24391. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05128>. 46
- [159] Juan, J.; Fernández-Werner, L.; Jasen, P. V.; Bechthold, P.; Faccio, R.; González, E. A. Theoretical Study of Li Intercalation in TiO<sub>2</sub>(B) Surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *526*, 146460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146460>. 46
- [160] German, E.; Faccio, R.; Mombrú, A. W. A DFT + U Study on Structural, Electronic, Vibrational and Thermodynamic Properties of TiO<sub>2</sub> Polymorphs and Hydrogen Titanate: Tuning the Hubbard “U-Term.” *J. Phys. Commun.*, **2017**, *1* (5), 055006. <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa8573>. 46, 54
- [161] Feist, T. P.; Davies, P. K. The Soft Chemical Synthesis of TiO<sub>2</sub> (B) from Layered Titanates. *J. Solid State Chem.*, **1992**, *101* (2), 275–295. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90184-W](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90184-W). 47
- [162] Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(26), 6656–6665. <https://doi.org/10.1021/cm051921h>. 47, 56, 58
- [163] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin: Effects of Surface Water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85* (6), 672–678. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20120028>. 48
- [164] Nakamura, S.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. Role of Hydrogen-Bonding and OH– $\pi$  Interactions in the Adhesion of Epoxy Resin on Hydrophilic Surfaces. *ACS Omega*, **2020**, *5* (40), 26211–26219. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03798>. 48
- [165] Lu, H.-L.; Shen, T. F.-R.; Huang, S.-T.; Tung, Y.-L.; Yang, T. C.-K. The Degradation of Dye Sensitized Solar Cell in the Presence of Water Isotopes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95* (7), 1624–1629. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.014>. 48
- [166] German, E.; Faccio, R.; Mombrú, A. W. Comparison of Standard DFT and Hubbard-DFT Methods in Structural and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Polymorphs and H-Titanate Ultrathin Sheets for DSSC Application. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *428*, 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.141>. 49
- [167] Alex Ganose; Adam J. Jackson; Shyam Dwaraknath; Benjamin Morgan; Zccaayo. *SMTG-UCL/Sumo: V1.0.10*; Zenodo, 2018. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1338124>. 51
- [168] Ong, S. P.; Richards, W. D.; Jain, A.; Hautier, G.; Kocher, M.; Cholia, S.; Gunter, D.; Chevrier, V. L.; Persson, K. A.; Ceder, G. Python Materials Genomics (Pymatgen): A Robust, Open-Source Python Library for Materials Analysis. *Comput. Mater. Sci.*, **2013**, *68*, 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.028>. 51
- [169] Izumi, F.; Momma, K. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44* (6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>. 51
- [170] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990. 51
- [171] Betz, G.; Tributsch, H.; Marchand, R. Hydrogen Insertion (Intercalation) and Light Induced Proton Exchange at TiO<sub>2</sub>(B) -Electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, **1984**, *14* (3), 315–322. <https://doi.org/10.1007/BF01269931>. 52, 60
- [172] Fernández-Werner, L.; González, E. A.; Faccio, R.; Mombrú, Á. W. TiO<sub>2</sub>(B) and Anatase Angstrom-Scale Wires: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122* (6), 3363–3370. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10418>. 52

- [173] Jia, C.; Zhang, X.; Matras-Postolek, K.; Huang, B.; Yang, P. Z-Scheme Reduced Graphene Oxide/TiO<sub>2</sub>-Bronze/W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> Ternary Heterostructure towards Efficient Full Solar-Spectrum Photocatalysis. *Carbon*, **2018**, *139*, 415–426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.024>. 54
- [174] Arrouvel, C.; Parker, S. C.; Islam, M. S. Lithium Insertion and Transport in the TiO<sub>2</sub>–B Anode Material: A Computational Study. *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (20), 4778–4783. <https://doi.org/10.1021/cm900373u>. 54
- [175] Morgan, B. J.; Madden, P. A. Lithium Intercalation into TiO<sub>2</sub>(B): A Comparison of LDA, GGA, and GGA+U Density Functional Calculations. *Phys. Rev. B*, **2012**, *86* (3), 035147. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035147>. 54
- [176] Burungale, V. V.; Bae, H.; Kamble, A. S.; Kim, J.-H.; Patil, P. S.; Ha, J.-S. Studies on Interstitial Carbon Doping from a Ti Precursor in a Hierarchical TiO<sub>2</sub> Nanostructured Photoanode by a Single Step Hydrothermal Route. *RSC Adv.*, **2020**, *10* (48), 28492–28500. <https://doi.org/10.1039/D0RA04744A>. 55, 77
- [177] Gao, H.; Ding, C.; Dai, D. Density Functional Characterization of C-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> with Different Oxidation State. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2010**, *944* (1), 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.12.034>. 56, 58
- [178] Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. Carbon-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Powders as a Visible-Light Sensitive Photocatalyst. *Chem. Lett.*, **2003**, *32* (8), 772–773. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.772>. 59, 69
- [179] Choi, Y.; Umabayashi, T.; Yoshikawa, M. Fabrication and Characterization of C-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *J. Mater. Sci.*, **2004**, *39* (5), 1837–1839. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000016198.73153.31>. 59, 69
- [180] Shen, M.; Wu, Z.; Huang, H.; Du, Y.; Zou, Z.; Yang, P. Carbon-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Obtained from TiC for Photocatalysis under Visible Light Irradiation. *Mater. Lett.*, **2006**, *60* (5), 693–697. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.068>. 59, 69
- [181] Saadatkia, P.; Varney, C.; Selim, F. *Trap Level Measurements in Wide Band Gap Materials by Thermoluminescence, Luminescence - An Outlook on the Phenomena and Their Applications*; IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/65306>. 62
- [182] Li, X.; Shi, J.; Chen, H.; Wan, R.; Leng, C.; Chen, S.; Lei, Y. A DFT Study on the Modification Mechanism of (Cr, C) Co-Doping for the Electronic and Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub>. *Comput. Mater. Sci.*, **2017**, *129*, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2016.12.029>. 65
- [183] Chen, H.; Li, X.; Wan, R.; Kao-Walter, S.; Lei, Y. A DFT Study of the Electronic Structures and Optical Properties of (Cr, C) Co-Doped Rutile TiO<sub>2</sub>. *Chem. Phys.*, **2018**, *501*, 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.11.021>. 65
- [184] Lu, N.; Zhao, H.; Li, J.; Quan, X.; Chen, S. Characterization of Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Prepared by Electrochemical Method and Its Visible Light Activity. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, *62* (3), 668–673. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.021>. 77
- [185] Wu, Y.; Xing, M.; Zhang, J. Gel-Hydrothermal Synthesis of Carbon and Boron Co-Doped TiO<sub>2</sub> and Evaluating Its Photocatalytic Activity. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *192* (1), 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.037>. 68
- [186] Feng, N.; Zheng, A.; Wang, Q.; Ren, P.; Gao, X.; Liu, S.-B.; Shen, Z.; Chen, T.; Deng, F. Boron Environments in B-Doped and (B, N)-Codoped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115* (6), 2709–2719. <https://doi.org/10.1021/jp108008a>. 69
- [187] Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B. Origin of the Photoactivity in Boron-Doped Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Calculated from First Principles. *Phys. Rev. B*, **2007**, *76* (19), 195201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195201>. 72
- [188] Yu, J.; Zhou, P.; Li, Q. New Insight into the Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities of B-, C- and B/C-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> by First-Principles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15* (29), 12040–12047. <https://doi.org/10.1039/C3CP44651D>. 73

- [189] Li, L.; Zhang, J.; Zou, Y.; Jiang, W.; Lei, W.; Ma, Z. High-Rate and Long-Term Cycle Stability of Lithium-Ion Batteries Enabled by Boron-Doping TiO<sub>2</sub> Nanofiber Anodes. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, *833*, 573–579. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.055>. 74
- [190] Yan, W.; Yuan, X.; Liu, X. Theoretical Investigation of Dissociative and Non-Dissociative Acetic-Acid on TiO<sub>2</sub>-B Surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *494*, 850–858. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.198>. 85
- [191] Vittadini, A.; Casarin, M. Ab Initio Modeling of TiO<sub>2</sub> Nanosheets. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120* (4), 551–556. <https://doi.org/10.1007/s00214-008-0425-8>. 85
- [192] Perron, H.; Domain, C.; Roques, J.; Drot, R.; Simoni, E.; Catalette, H. Optimisation of Accurate Rutile TiO<sub>2</sub> (110), (100), (101) and (001) Surface Models from Periodic DFT Calculations. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, *117* (4), 565–574. <https://doi.org/10.1007/s00214-006-0189-y>. 85
- [193] Sharif, N. F. M.; Shafie, S.; Ab Kadir, M. Z. A.; Md Din, M. F.; Yusuf, Y.; Shaban, S. TiO<sub>2</sub> Photoelectrode Band Gap Modification Using Carbon Quantum Dots (CQDs) for Dye-Sensitised Solar Cells (DSSCs). *Key Eng. Mater.*, **2022**, *908*, 265–270. <https://doi.org/10.4028/p-577y33>. 87
- [194] Algethami, N. Structural, Optical, Electrical, and DFT Studies of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Doped with Mixed Nanoparticles (GO/TiO<sub>2</sub>) for Flexible Energy-Storage Devices. *J Mater Sci: Mater Electron*, **2022**. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09252-z>. 87
- [195] Riungu, G. G.; Mugo, S. W.; Ngaruiya, J. M.; John, G. M.; Mugambi, N. Optical Band Energy, Urbach Energy and Associated Band Tails of Nano Crystalline TiO<sub>2</sub> Films at Different Annealing Rates. *Am. J. Nanosci.*, **2021**, *7* (1), 28. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20210701.15>. 88
- [196] Pauekphong, K.; Kooptarnond, K.; Khangkhamano, M.; Sikong, L.; Masae, M. Synthesis of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (B) Nanowires by Hydrothermal Method. *Dig. J. Nanomater. Bios.*, **2019**, *14* (4), 1123–1130. Retrieved from: <https://www.chalcogen.ro/index.php/journals/digest-journal-of-nanomaterials-and-biostructures/8-djnb/495-volume-14-number-4-october-december-2019>. 88
- [197] Sato, J.; Saito, N.; Nishiyama, H.; Inoue, Y. Photocatalytic Activity for Water Decomposition of Indates with Octahedrally Coordinated D10 Configuration. I. Influences of Preparation Conditions on Activity. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107* (31), 7965–7969. <https://doi.org/10.1021/jp030020y>. 88, 98
- [198] Long, M.; Cai, W.; Wang, Z.; Liu, G. Correlation of Electronic Structures and Crystal Structures with Photocatalytic Properties of Undoped, N-Doped and I-Doped TiO<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *420* (1), 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.12.036>. 88, 98
- [199] Zhu, L.; Cui, X.; Shen, J.; Yang, X.; Zhang, Z. Visible Light Photoelectrochemical Response of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2007**, *23* (11), 1662–1666. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60079-5](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60079-5). 89
- [200] Nor, N. U. M.; Amin, N. A. S. Glucose Precursor Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Heterojunctions for Enhanced Efficiency in Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2019**, *33*, 372–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.002>. 89
- [201] Taziwa, R.; Meyer, E. Carbon Doped Nano-Crystalline TiO<sub>2</sub> Photo-Active Thin Film for Solid State Photochemical Solar Cells. *ANP*, **2014**, *3* (2), 54–63. <https://doi.org/10.4236/anp.2014.32008>. 89
- [202] Han, Q.; Wu, C.; Jiao, H.; Xu, R.; Wang, Y.; Xie, J.; Guo, Q.; Tang, J. Rational Design of High-Concentration Ti<sup>3+</sup> in Porous Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Efficient Photocatalytic Ammonia Synthesis. *Adv. Mater.*, **2021**, *33* (9), 2008180. <https://doi.org/10.1002/adma.202008180>. 89
- [203] Xiang, J. H.; Zhang, Z.; Zhang, F. S.; Kaneko, S.; Okuya, M.; Zhang, H. P. Effect of the Addition of Ti<sup>3+</sup> into TiO<sub>2</sub> Film on the Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *Key Eng. Mater.*, **2007**, *336-338*, 2337–2339. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.2337>. 89

- [204] Yu, Y.; Wu, K.; Wang, D. Dye-Sensitized Solar Cells with Modified TiO<sub>2</sub> Surface Chemical States: The Role of Ti<sup>3+</sup>. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *99* (19), 192104. <https://doi.org/10.1063/1.3660711>. 89
- [205] Zhang, X.; Tian, H.; Wang, X.; Xue, G.; Tian, Z.; Zhang, J.; Yuan, S.; Yu, T.; Zou, Z. The Role of Oxygen Vacancy-Ti<sup>3+</sup> States on TiO<sub>2</sub> Nanotubes' Surface in Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Lett.*, **2013**, *100*, 51–53. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.116>. 89
- [206] Pan, S.; Liu, X.; Guo, M.; Yu, S. fung; Huang, H.; Fan, H.; Li, G. Engineering the Intermediate Band States in Amorphous Ti<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> for Hybrid Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3* (21), 11437–11443. <https://doi.org/10.1039/C5TA00956A>. 89, 90
- [207] Ainouche, L.; Hamadou, L.; Kadri, A.; Benbrahim, N.; Bradai, D. Ti<sup>3+</sup> States Induced Band Gap Reduction and Enhanced Visible Light Absorption of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Effect of the Surface Solid Fraction Factor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, *151*, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.013>. 89
- [208] Hosseini, Z.; Huang, W.-K.; Tsai, C.-M.; Chen, T.-M.; Taghavinia, N.; Diau, E. W.-G. Enhanced Light Harvesting with a Reflective Luminescent Down-Shifting Layer for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5* (12), 5397–5402. <https://doi.org/10.1021/am401584y>. 99
- [209] Hong, C. K.; Ko, H.-S.; Han, E.-M.; Yun, J.-J.; Park, K.-H. Enhanced Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Doped with Green Phosphors LaPO<sub>4</sub>:Ce, Tb or (Mg, Zn)Al<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Eu. *Nanoscale Res. Lett.*, **2013**, *8*(1), 219. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-219>. 99
- [210] Lin, Y.-J.; Chang, C.-C.; Cherng, S.-J.; Chen, J.-W.; Chen, C.-M. Manipulation of Light Harvesting for Efficient Dye-Sensitized Solar Cell by Doping an Ultraviolet Light-Capturing Fluorophore. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **2015**, *23* (1), 106–111. <https://doi.org/10.1002/pip.2407>. 99
- [211] Han, D. M.; Song, H.-J.; Han, C.-H.; Kim, Y. S. Enhancement of the Outdoor Stability of Dye-Sensitized Solar Cells by a Spectrum Conversion Layer with 1,8-Naphthalimide Derivatives. *RSC Adv.*, **2015**, *5* (41), 32588–32593. <https://doi.org/10.1039/C5RA03908H>. 99
- [212] Chander, N.; Khan, A. F.; Komarala, V. K. Improved Stability and Enhanced Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells by Using Europium Doped Yttrium Vanadate Down-Shifting Nanophosphor. *RSC Adv.*, **2015**, *5* (81), 66057–66066. <https://doi.org/10.1039/C5RA10067D>. 99
- [213] Niu, M. The Adsorption Geometry and Electronic Structure of Organic Dye Molecule on TiO<sub>2</sub>(101) Surface from First Principles Calculations. *MATEC Web Conf.*, **2017**, *88*, 03002. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20178803002>. 100
- [214] Ooyama, Y.; Harima, Y. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *2009* (18), 2903–2934. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900236>. 107
- [215] Meng, S.; Kaxiras, E. Electron and Hole Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells: Influencing Factors and Systematic Trends. *Nano Lett.*, **2010**, *10* (4), 1238–1247. <https://doi.org/10.1021/nl100442e>. 107
- [216] Zhang, Q.; Cao, G. Nanostructured Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Today*, **2011**, *6* (1), 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.12.007>. 107
- [217] Zhang, L.; Mohamed, H. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. Kinetics and Mechanisms of Charge Transfer Processes in Photocatalytic Systems: A Review. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2012**, *13*(4), 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.002>. 107

## Lista de publicaciones

Artículos publicados en revistas indexadas por revisión de pares relacionados con esta Tesis.

**H. Heffner**, J. M. Marchetti, R. Faccio and I. López-Corral: "A theoretical exploration of catechol sensitization of C-doped bronze TiO<sub>2</sub> surfaces for photochemical systems", *Comput. Mater. Sci.* **230**, 112523, **2023**, IF: 3.6 (**Q1 – Chemistry**)

**H. Heffner**, J. M. Marchetti, R. Faccio and I. López-Corral: "A density functional evaluation of catechol adsorption on pristine and reduced TiO<sub>2</sub>(B) (100) ultrathin sheets for dye-sensitized solar cell applications", *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 48, 19248–19260. IF: 5.4 (**Q1 – Physical and Theoretical Chemistry**)

**H. Heffner**, R. Faccio and I. López-Corral: "Electronic structure properties of boron-doped and carbon-boron-codoped TiO<sub>2</sub>(B) for photocatalytic applications", *J. Phys. Chem. Solids*, **2022**, *165*, 110685. IF: 4.4 (**Q2 – Chemistry**)

**H. Heffner**, R. Faccio and I. López-Corral: "C-doped TiO<sub>2</sub>(B): A density functional theory characterization", *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *551*, 149479. IF: 7.4 (**Q1 – Chemistry**)

Otros artículos publicados en revistas indexadas por revisión de pares.

M. B. Perez-Adassus, **H. Heffner**, C. V. Spetter, I. López-Corral and V. L. Lassalle: "Studies on elimination of nutrients from aqueous effluents using ZnO nanoparticles: the case of ammonium as a model. Experimental and theoretical insights", *J. Mater. Sci.*, **2024**, IF: 4.5 (**Q1 – Ceramics and Composites**)

**H. Heffner**, M. Soldera and A. F. Lasagni: "Increase in the Spread of Incident Light in Laser Processed Indium Tin Oxide Thin Films using Sub-Picosecond Direct Laser Interference Patterning", *Sci. Rep.*, **2023**, *13*, 9798. IF: 5.0 (**Q1 – Multidisciplinary**)

**H. Heffner**, M. Soldera, F. Ränke and A. F. Lasagni: "Surface modification of Fluorine-doped Tin Oxide Thin Films using Femtosecond Direct Laser Interference Patterning : A study of the optoelectronic performance", *Adv. Eng. Mat.*, **2023**, *25*, 2201810. IF: 4.1 (**Q1 – Materials Science**)

L. Mulko, **H. Heffner**, S. Bongiovanni-Abel, R. Baumann, D. Martín-Alberti and A. F. Lasagni: "Customizable-width conductive micro/nano-arrays polymer-based by sub-picosecond laser interference patterning", *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 12, 8715–8721. IF: 4.8 (**Q1 – Polymers and Plastics**)

**H. Heffner**, M. Soldera, F. Schell, M. Deconinck, Y. Vaynzof, L. Mulko and A.F. Lasagni: "Effects of sub-picosecond Direct Laser Interference Patterning on the Optoelectronic Properties of Fluorine-doped Tin Oxide Thin Films", *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 17954–17964. IF: 8.0 (**Q1 – Materials Chemistry**)

**H. Heffner**, M. Soldera and A. F. Lasagni: "Optical Enhancement of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films using Infrared Picosecond Direct Laser Interference Patterning", *Adv. Eng. Mat.*, **2022**, *24*, 2200266. IF: 4.1 (**Q1 – Materials Science**)

**Presentaciones científicas en conferencias nacionales e internacionales**

**Presentación de póster:** “Dot-like Periodic Patterning of Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) Thin Films using Direct Laser Interference Patterning (DLIP) for Photovoltaic Applications”, *FEM EUROMAT*, **2023**, Fráncfort del Meno, Germany.

**Presentación de póster:** “Laser-microstructuring of FTO thin films for photovoltaics: influence of pulse duration”, *FEM EUROMAT*, **2023**, Fráncfort del Meno, Germany.

**Presentación de póster:** “Ion Accumulation at Interfaces of CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Investigated by XPS and UPS”, *FEM EUROMAT*, **2023**, Fráncfort del Meno, Alemania.

**Presentación de póster:** “On the design of surface attached customizable-size conductive micro/nano-fibers by femtosecond laser interference patterning”, *MSE*, **2022**, Darmstadt, Alemania.

**Presentación de póster:** “Modification of Optical Properties of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin films by picosecond direct laser interference patterning”, *MSE*, **2022**, Darmstadt, Alemania.

**Presentación de póster (virtual):** “Evaluación de propiedades electrónicas de TiO<sub>2</sub>(B) dopado con carbono mediante DFT+U”, *CAFQI*, **2021**, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

**Conferencia semiplenaria:** “Study of the Role of the Semiconductor in Spectral Sensitized Solar Cells”, *Symposium Perovskite*, **2020**, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), CABA, Argentina.

**Presentación de póster:** “¿Por qué el dióxido de titanio hidrogenado se vuelve oscuro?”, *Nano*, **2019**, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), CABA, Argentina.

**Presentación de póster:** “Análisis numérico de la captura de luz en celdas solares de perovskitas orgánicas-inorgánicas mediante nanotubos de ZnO”, *TOPFOT*, **2017**, Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina.