

ESTUDIO DE MATERIALES FOTOSENSIBLES E HIDRUROS. SU APLICACIÓN A DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS Y RESERVORIOS DE HIDRÓGENO.

Rocío Del Pilar Napán Maldonado

Director de Tesis: Dr. Eitel L. Peltzer y Blancá

Lugar de Trabajo: Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos
Electrónicos (GEMyDE), Dpto. de Electrotecnia, Facultad
de Ingeniería, UNLP.

Tesis presentada para el grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA



Departamento de Electrotecnia
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata

2014

Agradecimientos

Durante estos años son muchas las personas e instituciones que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada.

En primer lugar quiero agradecer al Departamento de Electrotecnia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, por el lugar de trabajo y el apoyo recibido durante el periodo en el cual he desarrollado mi labor investigadora.

Debo un especial reconocimiento a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCyT) por el proyecto PICT 2042 con el cual se me fue otorgada la Beca Inicial tipo I, con la cual fue posible aventurarme en esta travesía. De la misma manera por la participación en los subsidios de la UNLP, I122 e I158.

Por el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por otorgarme la Beca tipo II, para postulantes provenientes de Países Latinoamericanos, con la cual ha sido posible la culminación de mis estudios doctorales.

Además quisiera agradecer muy especialmente a mi Director, Dr. Eitel L. Peltzer y Blancá, por su paciencia, sus sugerencias e ideas, y las “*charlas interculturales*”, de las que tanto he aprendido. Y por su confianza, al emprender este trabajo juntos.

No puedo dejar de mencionar a mis compañeros del grupo GEMyDE, Ariel y Marcelo, con los cuales he compartido la oficina e incontables horas de trabajo durante estos años. Gracias por su acogida, por aguantarme, y por hacerlos trabajar, muchas veces a oscuras involuntariamente.

Finalmente, quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, su colaboración, el ánimo, sobre todo el cariño y la amistad sincera.

Rocío Del Pilar Napán Maldonado

La Plata, Marzo de 2014

*A Dios, por estar conmigo
en cada paso que doy, por
fortalecer mi corazón e
iluminar mi mente y haber
puesto en mi camino a
aquellas personas que han
sido mi soporte y
compañía durante todo
este tiempo.*

*A mis padres y hermano,
por sus palabras de
aliento, pues a pesar de no
estar presentes
físicamente, siempre
estuvieron pendientes de
mi bienestar desde mi
país, Perú.*

A Maestra Vidaα+

Índice general

Lista de Acrónimos.....vi

Lista de Figuras.....viii

Lista de Tablas.....xiv

1. Introducción.

1.1 Aspectos generales.....1

1.2 Objetivos planteados4

1.3 Desarrollo del presente trabajo.....6

1.4 Organización de los temas a tratar.....9

2. Metodología del cálculo. Fundamentos teóricos.

2.1 La Ecuación de Schrödinger. Sistema de muchos cuerpos.....12

2.2 Aproximación Born-Oppenheimer.....12

2.3 Teoría de la Funcional Densidad.....14

2.4 Ecuaciones de Kohn y Sham.....16

2.5	Funcionales de Intercambio-correlación.....	18
2.6	Metodología empleada	
2.6.1	FPLO (Full Potential non-Orthogonal Local Orbital Minimum Basis Band Structure Scheme).....	20
2.6.2	El método LAPW.....	22
2.6.3	La ecuación de estado Birch-Murnaghan.....	25
2.6.4	Propiedades electrónicas. Esquema Tran-Blaha.....	26
2.7	Herramientas	
2.7.1	El código Wien2k.....	28
3.	Materiales semiconductores para la producción de Hidrógeno. Foto-electrolisis.	
3.1	Introducción.....	35
3.2	Fundamento teórico. Foto-electrólisis o disociación del agua.....	36
3.3	Requerimientos de los semiconductores.....	40
3.3.1	Propiedades de los sistemas M:TiO ₂	42
3.4	Aspectos teóricos asociados a la estructura cristalina del TiO ₂	44
3.4.1	Propiedades generales. Estructura cristalina.....	44
3.4.2	Densidad de estados y estructuras de bandas	45
3.5	Substitución de un átomo de Titanio por un metal de transición. Sistemas M:TiO ₂ al 2.08%	47
3.5.1	Estructura cristalina del sistema M:TiO ₂	47

3.5.2. Propiedades Electrónicas bajo el esquema TB-mBJ de los sistemas M:TiO ₂	48
3.6 Cálculos de los sistemas de Cr:TiO ₂ /Cu:TiO ₂ . Concentración de átomos de Cr/Cu al 4.2%.....	62
3.7 Substitución de átomos de Oxígeno. Superceldas de Cu:TiO ₂	64
4. Modelización numérica de una celda solar.	
4.1 Introducción	
4.1.1 Breve historia y el progreso en la tecnología de las celdas solares.....	67
4.1.2 Espectro Solar.....	69
4.1.3 El nivel de Fermi	72
4.1.4 Densidad de estados para electrones y huecos.....	72
4.1.5 Los cuasi-niveles de Fermi.....	75
4.2 Modelo de difusión y arrastre	
4.2.1 Transporte de portadores móviles.....	76
4.2.2 Ecuaciones básicas de Difusión y arrastre.....	78
4.2.3 Tipos de interface en las celdas solares.....	79
4.2.4 Estructura de una celda solar multijuntura	83
4.2.5 Características de una celda solar	84
4.3 Modelización de una celda solar	
4.3.1 Método de elementos finitos. El código empleado.....	86
4.3.2 Plataforma de la modelización.....	89
4.3.3 Estructura del dispositivo y detalles de la modelización...	91

4.3.4 Resultados de la modelización.....	94
5. Estudio de materiales para el almacenamiento de Hidrógeno.	
5.1 El hidrógeno como portador de energía.....	98
5.2 Naturaleza y tecnología de los hidruros. Hidruros salinos.....	99
5.3 Antecedentes experimentales y teóricos del estudio de hidruros..	99
5.4 Métodos computacionales. Detalles de los cálculos realizados ...	100
5.5 Compuestos Binarios. Cálculos de Primeros principios de las series de hidruros Li_mH_n y BeH_n	
5.5.1 Propiedades Estructurales.....	101
5.5.2 Propiedades Electrónicas.....	107
5.5.3 Propiedades Termodinámicas. Energía de formación	111
5.6 Compuestos Ternarios. Cálculos de Primeros principios de los compuestos LiXH_3 ($X=\text{Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V}$ y Cr)	
5.6.1 Propiedades Estructurales	116
5.6.2 Propiedades Electrónicas	118
5.6.3 Propiedades Termodinámicas	121
6. Conclusiones generales.....	124

Bibliografia129

Lista de Acrónimos

APW	Augmented Plane Wave
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
GGA	Generalized Gradient Approximation
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LMTO	Linearized Muffin-Tin Orbital
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof Funcional
FPLO	Full Potential non-Orthogonal Local Orbital Minimun Basis Band Structure Scheme
TB-mBJ	Tran-Blaha modified Becke-Johnson
BR	Becke-Roussel
EDP	Electron density plot
KS	Kohn-Sham

SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.
LCAO	Linear combination of atomic orbitals.
IBZ	Irreducible Brillouin Zone

Lista de figuras

Fig.2.1 División del sólido en esferas atómicas (I) y en la región intersticial (II)	23
Fig.2.2 Diagrama del flujo del código Wien2k	30
Fig.3.1 Producción de hidrógeno mediante foto-electrólisis en el TiO ₂	38
Fig.3.2 Diagrama de energía del ancho de banda prohibida de diferentes óxidos semiconductores y las energías relativas en términos del nivel vacío y al electrodo hidrógeno normal (NHE) en una solución electrolítica de pH=2.....	41
Fig.3.3 Estructura cristalina del TiO ₂	44
Fig.3.4 Energía total vs volumen en equilibrio para las diferentes fases del compuesto TiO ₂	45

Fig.3.5 Densidad de estados del TiO ₂ . CB (Banda de conducción), VB (Banda de Valencia).....	46
Fig.3.6 Estructura de bandas del TiO ₂ . A la izquierda la contribución de los átomos de Ti-3d y a la derecha de los átomos de O-2p	47
Fig.3.7 Supercelda (M:TiO ₂ , M=metales de transición que actúan como impureza). Las esferas azules, celestes, y rojas representan los átomos de M, Ti y O, respectivamente	48
Fig.3.8 Densidades de estados del compuesto Cr:TiO ₂	50
Fig.3.9 Estructura de bandas del compuesto Cr:TiO ₂ . Las bandas que se encuentran cercanas al nivel de Fermi son las contribuciones del orbital 3d, correspondientes al átomo de Cr	51
Fig.3.10 Densidad Electrónica del Cr:TiO ₂	51
Fig.3.11 Densidad de estados del sistema Mn:TiO ₂	52
Fig.3.12 Estructura de bandas del compuesto Mn:TiO ₂	52
Fig.3.13 Densidad Electrónica del Mn:TiO ₂	53
Fig.3.14 Densidades de estados para el sistema Fe:TiO ₂	54
Fig.3.15 Estructura de bandas del compuesto Fe:TiO ₂	55
Fig.3.16 Densidad electrónica del Fe:TiO ₂	55

Fig.3.17 Densidades de estados para el sistema Co:TiO ₂	56
Fig.3.18 Estructura de bandas del compuesto Co:TiO ₂	56
Fig.3.19 Densidades de estados del sistema Ni:TiO ₂	57
Fig.3.20 Densidades de estados del sistema Ni:TiO ₂	57
Fig. 3.21 Estructura de bandas del compuesto Ni:TiO ₂	58
Fig.3.22 Densidad Electrónica del Ni:TiO ₂	58
Fig.3.23 Densidades de estados del sistema Cu:TiO ₂	60
Fig. 3.24 Estructura de bandas del compuesto Cu:TiO ₂	60
Fig. 3.25 Densidad Electrónica del Cu:TiO ₂	61
Fig.3.26 Supercelda Cu:TiO ₂ , con una concentración de 4.02% Las esferas azules, celestes, y amarillas representan los átomos de Cu, Ti y O, respectivamente	62
Fig.3.27 Densidades de estados de los compuestos: (a) Cr:TiO ₂ y (b)Cu:TiO ₂ al 4.02%.....	63
Fig.3.28 Supercelda Cu:TiO ₂ , con una concentración de 8.3% Las esferas azules, celestes, y amarillas representan los átomos de Cu, Ti y O, respectivamente.....	64
Fig.3.29 Densidades de estados del sistema Cu:TiO ₂ al 8,3%.....	65

Fig.4.1	Evolución de las diferentes tecnologías aplicadas en celdas solares, pruebas de laboratorio, en los últimos 40 años.....	69
Fig.4.2	Distribución espectral de la radiación solar.....	71
Fig.4.3	Eficiencia vs ancho de banda prohibida para los espectros AM0 y AM1.5G	72
Fig.4.4	Diagrama de bandas de una homojuntura en equilibrio termodinámico.....	80
Fig.4.5	Diagrama de bandas de: (a) dos semiconductores aislados distintos, uno tipo n y el otro tipo p, (b) una heterojuntura formada por la unión de dos piezas.....	82
Fig.4.6	Esquema corriente-voltaje característico (IV) de una celda solar bajo iluminación (curva roja) y sin iluminación u oscura (curva azul).....	85
Fig.4.7	Esquema del diseño de una celda solar multijuntura.....	89
Fig.4.8	Diagrama de flujo de la secuencia de simulación	91
Fig. 4.9	Diagramas de banda de la estructura de la celda solar multijuntura: (a) sin iluminación (b) a 3V con irradiación solar.....	95
Fig.4.10	Curva característica I-V, resultado de la simulación para la celda solar multijuntura	96

Fig.5.1	Estructuras cristalinas de: (a) LiH_221 y (b) LiH_225 en fase cúbica, (c) LiH_2_191 y (d) LiH_2_194 en fase hexagonal, (e) LiH_4_215 y (f) LiH_4_221 en fase cúbica. Las esferas grandes y pequeñas representan los átomos de Li e H, respectivamente.....	104
Fig.5.2	Estructuras cristalinas de: (a) BeH_221 y (b) BeH_225 en fase cúbica, (c) BeH_2_191 y (d) BeH_2_194 en fase hexagonal, (e) BeH_4_215 y (f) BeH_4_221 en fase cúbica y (g) BeH_2_72 en su forma ortorrómbica.....	105
Fig.5.3	Densidades de Estados (DOS) para: (a) LiH_221, (b) LiH_225, (c) LiH_2_191, (d) LiH_2_194 (e) LiH_4_215 y (f) LiH_4_221.....	109
Fig.5.4	Densidades de Estados (DOS) para: (a) BeH_221, (b) BeH_225, (c) BeH_2_191, (d) BeH_2_194, (e) BeH_4_215, y (f) BeH_4_221.....	110
Fig.5.5	Densidades de estados DOS del compuesto BeH_2_72	110
Fig.5.6	Energías de formación de los compuestos pertenecientes a la serie de hidruros Li _m H _n	115
Fig.5.7	Energías de formación de los compuestos pertenecientes a la serie de hidruros BeH _n	115
Fig.5.8	Estructura cristalina de los compuestos ternarios LiXH ₃ . Las esferas verdes, azules y rojas representan a los átomos de Li, X=Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V y Cr e H, respectivamente.....	116

Fig.5.9	Densidades de Estados de los compuestos LiGaH_3 , LiInH_3 , LiAlH_3 , y LiBH_3	119
Fig.5.10	Densidades de Estados de los compuestos LiScH_3 , LiTiH_3 , LiVH_3 , LiCrH_3 y LiFeH_3	120
Fig.5.11	Densidades de Estados de los compuestos LiLiH_3 y LiBeH_3	121
Fig.5.12	Energías de formación (ΔE) de los compuestos ternarios LiXH_3	123

Lista de Tablas

Tabla 3.1	Los radios iónicos de los metales de transición 3d.....	43
Tabla 3.2	Características del TiO ₂ – fase rutilo.....	45
Tabla 3.3	Longitudes de onda correspondientes a los anchos de bandas prohibidas los sistemas M:TiO ₂	61
Tabla 4.1	Espesor y densidad de dopado para las capas utilizadas en la simulación.....	92
Tabla 5.1	Valores experimentales y teóricos del módulo de Bulk (B ₀) para el compuesto LiH ₂₂₅	103
Tabla 5.2	Parámetros estructurales optimizados: Volumen de equilibrio de los compuestos Li _m H _n y BeH _n	106

Tabla 5.3	Valores de la energía de formación de los compuestos Li_mH_n y BeH_n , la 6 th y 8 th columna corresponden a las poblaciones de los orbitales en los átomos de Li y Be	114
Tabla 5.4	Parámetros optimizados: Módulo de Bulk (B_0), Volúmen de equilibrio y energías de formación ΔE de los compuestos ternarios LiXH_3	118

Capítulo 1

Introducción

1.1. Aspectos Generales.

Las propiedades de los materiales son frecuentemente controladas por defectos e impurezas. Esto es particularmente cierto en el caso de los semiconductores, donde la incorporación de impurezas, producen cambios en sus propiedades. Las capas dopadas tipo n o p , son importantes para el diseño de todos los dispositivos electrónicos y opto-electrónicos. Para llevar a cabo el manejo de este tipo de materiales, se requiere un conocimiento amplio de los procesos fundamentales que controlan el dopado. En años recientes, los cálculos de primeros principios han hecho importantes contribuciones en este camino. Mediante el desarrollo de nuevos y potentes algoritmos, los que han alcanzado niveles de precisión sin precedentes en el estudio de materiales a nivel nano y

microscópico. Los cálculos de primeros principios están basados en la Teoría Funcional Densidad [1-3], estos producen detallada información acerca de la estructura cristalina, incluyendo: relajaciones, funciones de onda, densidades de carga, energías, propiedades magnéticas, propiedades hiperfinas, etc. Una de las grandes ventajas de este tipo de método es que no requiere datos experimentales para su funcionamiento, debido a que resuelve ecuaciones fundamentales. Esto adquiere especial importancia en el caso de nuevos materiales, lo que ha permitido cambiar la relación teórico – experimental. Pudiendo orientar las investigaciones hacia materiales y propiedades puntuales, aún cuando los compuestos bajo estudio no hayan sido sintetizados. En este punto se plantea la diferencia de esta herramienta con los modelos empíricos o semi-empíricos, los cuales si requieren datos experimentales para su funcionamiento.

El grado de utilización de los cálculos de primeros principios está indisolublemente ligado a los avances realizados en los sistemas de cómputo y algoritmos de cálculo. Estos métodos son grandes consumidores de volumen y tiempo de cálculo, sin el gran desarrollo logrado en las computadoras, los cálculos de sistemas cristalinos densos serían casi imposibles.

En el presente trabajo, emplearemos cálculos de primeros principios para el estudio de materiales semiconductores, aplicables a celdas solares, que intervendrán en los procesos electroquímicos de la disociación del agua. Estas investigaciones se remontan a los inicios del año de 1950 [4], cuando las

reacciones y mecanismos de interacción entre electrodos semiconductores y electrolitos eran estudiadas por técnicas electroquímicas estándares y mediante la observación de la influencia de la irradiación de luz en esos procesos.

La liberación del oxígeno desde electrodos semiconductores en electrolitos acuosos fue observada tempranamente, pero no fue hasta el año de 1971 en el cual se sugirió que se podría usar luz visible para descomponer agua y obtener hidrógeno y oxígeno [5]. Este interés fue incrementándose para encontrar una solución práctica y tener la posibilidad de usar la luz solar para producir hidrógeno como un combustible almacenable. La idea sugerida fue que el hidrógeno pueda ser producido utilizando electrodos de TiO_2 en su fase rutilo y también con otros materiales[6]. Las investigaciones, sobre diferentes materiales en esta área se han incrementado y han aclarado las dificultades que aparecen y que se deben tener en cuenta en dicho proceso, para realizarlo en forma práctica y económica a la vez. El objetivo final es capturar la energía brindada gratuitamente proveniente del Sol y convertirla en un factor valioso y estratégico como lo es la energía eléctrica, o utilizarla para generar combustibles, como el hidrógeno.

Debido a esta necesidad, se comenzaron a desarrollar dispositivos para convertir la energía solar en eléctrica. En 1883 Charles Fritts construye la primera celda solar con una eficiencia del 1 %. A través del tiempo este valor tan bajo se ha ido mejorando poco a poco, y actualmente se logra normalmente entre un 15% y 25% de eficiencia en las mejores celdas disponibles

comercialmente. Algunas celdas de materiales avanzados han logrado llegar a un 42% de eficiencia, pero no en procesos industrializados de producción, sino en condiciones controladas en laboratorio.

El desarrollo de estos nuevos tipos de celdas solares se ha incrementado, a medida que la sociedad ha tomado conciencia sobre el agotamiento de las reservas de petróleo en la Tierra, que podría producirse durante este siglo. Como las necesidades energéticas del planeta probablemente se duplicarán en los próximos 50 años, habrá una importante escasez de energía, a menos que las energías renovables puedan cubrir el déficit causado por los combustibles fósiles. A todo lo anterior, se le suma la contaminación ambiental provocada por el petróleo, los frecuentes derrames y las consecuencias climáticas que traen consigo, como el efecto invernadero causado por la quema de combustibles fósiles. La energía suministrada por el Sol a la Tierra es aproximadamente: 3×10^{24} Joules al año, aproximadamente 10,000 veces más de lo que la población consume actualmente. Si se lograra cubrir el 0.1 % de la superficie de la Tierra con celdas solares con una eficiencia del 10 % se satisfecería la demanda de energía mundial [7].

1.2. Objetivos planteados.

El objetivo que se persigue con este trabajo es proponer un material para diseñar una celda solar que permita disociar el agua, en oxígeno e hidrógeno, y que el hidrógeno generado pueda ser almacenado en estado sólido, permitiendo transportarlo y utilizarlo en la generación de energías limpias.

El primer objetivo que se persigue con el plan de tesis propuesto es el estudio de óxidos semiconductores con impurezas de metales de transición 3d, para determinar si su comportamiento es apto para utilizarlo, en particular, en celdas solares.

El segundo objetivo es proponer a este material, el óxido semiconductor dopado, como parte de un dispositivo electrónico, conformando una celda solar capaz de realizar la disociación del agua mediante el proceso electrólisis, para la producción de hidrógeno. Esta celda se formará con tres capas y dos junturas. Las capas de este dispositivo deben apilarse de acuerdo a los anchos de banda de sus componentes, yendo de mayor a menor. La disociación del agua requiere generar un potencial de aproximadamente 1.23eV, a este se le debe adicionar un sobrepotencial debido a las energías internas de la molécula de agua de 0.25eV [8], con lo cual la energía requerida para la electrólisis, de aproximadamente 1.5eV, debe ser provista por el dispositivo que hemos generado. Se pretende determinar por medio de la simulación de los procesos físicos que ocurren dentro de una celda solar multijuntura con los materiales propuestos, mediante algoritmos numéricos, que sus propiedades de funcionamiento y comportamiento, durante la exposición a la radiación solar, satisfacen los requerimientos necesarios para la disociación.

Finalmente, en la última etapa de nuestro trabajo nos enfocamos al estudio de materiales para el almacenamiento de hidrógeno (obtenido en la etapa anterior), en este punto, analizaremos sus propiedades estructurales, electrónicas y

termodinámicas (energía de formación) y determinaremos cual es el compuesto más conveniente para utilizarse como reservorio de hidrógeno, mediante cálculos de primeros principios.

1.3. Desarrollo del presente trabajo.

Para la realización de este trabajo se utilizarán códigos de primeros principios para determinar las propiedades del material. Uno de los códigos a utilizarse serán el Full Potential Linear Augmented Plane Waves (FP-LAPW) implementado en la distribución WIEN2k. Este divide al espacio de un sólido en esferas centradas en los átomos y un espacio intersticial, en el cual las funciones base son ondas planas. Esto hace que muchos de los cálculos realizados en celdas cristalinas como las que se proponen en este punto, que contienen muchos átomos, sean muy consumidores de tiempo de cómputo. El otro código que se utilizará será el Full Potential Local Orbitals, el cual desarrolla las funciones de onda con bases mucho más reducidas, lo que implica menor tiempo de cómputo. Ambos códigos se mueven dentro de la Teoría de la Funcional Densidad.

La presente tesis apunta al estudio de materiales y dispositivos electrónicos por medio de algoritmos numéricos. En el caso de los materiales, en primer lugar estudiaremos óxidos semiconductores con impurezas pertenecientes al grupo de metales de transición 3d (Cr, Mn, Fe, Ni, Co y Cu) [9]. Realizaremos un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas en cada uno de los compuestos propuestos, poniendo nuestra mayor atención a los valores obtenidos del ancho de banda prohibida (E_{gap}) después de la introducción de la impureza en la

estructura cristalina del TiO_2 , en su fase rutilo. Para el desarrollo de esta tarea, se utilizarán códigos de cálculo, llamados de primeros principios, como el Full Potential Linear Augmented PlaneWaves (FP-LAPW), Full Potential Local Orbitals (FPLO) y/o Quantum Espresso. Estos códigos de cálculo, son ampliamente usados en el mundo por los investigadores que se dedican al estudio de las propiedades de materiales y aseguran una calidad de resultados que ha sido comprobada en un sin número de trabajos publicados en revistas científicas. Los modelos de primeros principios brindan una significativa fortaleza a este tipo de realización, es el poder predictivo que poseen, lo cual se confirma nuevamente, con la gran cantidad de propiedades calculadas sobre materiales no sintetizados y luego confirmados en experimentos, hechos que validan esta afirmación.

Estos códigos se pueden usar en forma inmediata, se poseen y se tiene vasta experiencia en su utilización [10, 11, 12].

En el caso de los estudios sobre dispositivos, se continuará con el desarrollo de estructuras alternativas de celdas solares que permitan la descripción del dispositivo por medio de ecuaciones que representan su comportamiento físico, de manera de poder obtener la respuesta eléctrica bajo diferentes condiciones externas y de funcionamiento, tal que la información de salida del modelo sirva como ingreso a los otros componentes del circuito. El modelo básico que gobierna el comportamiento eléctrico de los semiconductores consta de tres ecuaciones diferenciales parciales acopladas no lineales, la ecuación de Poisson

y las ecuaciones de continuidad para cada uno de los portadores. En general es imposible encontrar una solución analítica exacta a este sistema de ecuaciones. El problema se resuelve mediante soluciones numéricas, la más general es la de diferencias finitas, utilizando códigos de cálculo para computadoras.

Para la realización de este estudio, propondremos al material obtenido por primeros principios, como parte de un dispositivo electrónico, en nuestro caso una celda solar. La estructura de la celda solar, se conformará de la siguiente manera: la primera capa será la del TiO_2 , el cual tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 3.0eV . La segunda capa será la correspondiente a uno de los semiconductores dopados, M:TiO_2 (M: metal de transición 3d), el cual deberá tener un gap que se encuentre en el rango de 1.6eV a 2.4eV [13], mientras que la última será de germanio o silicio (Ge/Si) con un gap de 0.7eV y 1.14eV aproximadamente. Las dos junturas que vincularán una capa con otra serán las uniones túnel de Al-Ga-As. Mediante el código, realizaremos el análisis de la celda solar, desde el punto de vista de las propiedades de funcionamiento y comportamiento, así como la eficiencia de la celda solar. En la última parte del trabajo a desarrollar, consideraremos a los materiales que podrían ser los mejores candidatos para considerarse como reservorios de hidrógeno. Para ello, iniciaremos el estudio de hidruros binarios, mediante dos series de hidruros de Li y Be, con diferentes concentraciones de H, el más conocido, en las investigaciones tanto teóricas como experimentales, el LiH (espacio puntual 225, estructura NaCl, fase cúbica) [14], por lo que

generaremos una serie de hidruros de Li_mH_n ($m=1, 2, 4$ y $n=1, 2, 4, 6$ y 7), con seis estructuras (una conocida experimentalmente y las restantes teóricas), en dos fases cristalinas: cúbica y hexagonal. En la serie de hidruros de BeH_n ($n=1, 2, 4$), propondremos el estudio de siete estructuras cristalinas (seis teóricas y una con datos experimentales, que corresponde al BeH_2 en su fase ortorrómbica, grupo No.72 *Ibam* [15]). Además, se realizará el estudio de hidruros ternarios, basándonos en compuestos LiXH_3 (X: Sc, Ti, Cr, Fe, V, Li, Be, B, Al, Ga e In), con grupo espacial 221 y fase cúbica. Finalmente, realizaremos un análisis de la estabilidad energética de cada uno de los compuestos estudiados.

1.4. Organización de los temas a tratar.

La tesis doctoral está organizada de la siguiente manera:

Capítulo 1: el presente.

Capítulo 2: Se introducirá en forma breve la Teoría de la Funcional Densidad, como también el método auto consistente Full Potential Augmented Plane Wave (FP-LAPW). Aquí, se describirá las principales características que hicieron posible la implementación computacional de dicho método en el código Wien2K.

Capítulo 3: Se estudiarán los sistemas $\text{M}:\text{TiO}_2$ donde M es un metal de transición 3d (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) donde se analizará los cambios que dicha sustitución ocasiona en la estructura electrónica del TiO_2 en su fase rutilo, al formar los nuevos compuestos, y como esto se verá reflejado en la variación de las propiedades electrónicas.

Capítulo 4: Presentamos el diseño de una celda solar basándonos en los materiales obtenidos en el capítulo 3, se realizará una explicación de los parámetros que intervienen para determinar la eficiencia de la celda solar.

Capítulo 5: Realizamos estudios de la caracterización de los compuestos de hidruros binarios (Li_mH_n , BeH_n) e hidruros ternarios LiXH_3 , donde $X=\text{Al}$, Ti , B , Be , Sc , Ti , Fe , Cr , y analizaremos sus propiedades estructurales, electrónicas y sus propiedades termodinámicas (energía de formación), este último nos permitirá determinar la estabilidad energética del compuesto.

Capítulo 6: Se expondrán las conclusiones finales del presente trabajo.

Capítulo 2

Metodología del Cálculo. Fundamentos teóricos

Una descripción apropiada de las propiedades físicas y químicas de la materia se plantea como una tarea poco sencilla. El problema implica la interacción entre núcleos y electrones, en algunos casos con la inclusión de un campo externo. La teoría que aborda este problema en forma exitosa es la mecánica cuántica, la cual es un conjunto de principios que predice como las partículas se comportan, dadas las propiedades elementales tales como: masa y carga. En el escenario propuesto por este avance científico, se desarrolló la Ecuación de Schrödinger, cuya solución nos permite obtener las propiedades de un sólido o compuesto cristalino.

2.1. La Ecuación de Schrödinger. Sistema de muchos cuerpos.

A inicios del siglo XX, L.V. De Broglie, en 1923, determinó que las partículas atómicas tenían un comportamiento que podía ser visto desde dos puntos de vista, por un lado como partículas materiales y por el otro como ondas. Tiempo después (1927) los experimentos de Davisson y Germer confirmaron esta hipótesis. En el año 1926, Erwin Schrödinger, siguiendo la idea de De Broglie, formuló una ecuación de onda para describir los aspectos microscópicos de la materia. La estructura de la materia, núcleos más electrones, conforman un sistema de muchos cuerpos. La ecuación propuesta por Schrödinger para tratar este problema de una manera independiente del tiempo es:

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2.1)$$

Donde, H se conoce como el Hamiltoniano, y ψ la función de onda en términos de todas las coordenadas electrónicas y nucleares. La ecuación es aplicable a un sistema físico independiente del número de partículas. En la práctica, una solución completa analítica es casi imposible para la mayoría de los sistemas reales, ya que el número de variables para determinarla depende de los grados de libertad existentes y el grado de complejidad que presentan los vínculos entre ellos. Sin embargo mediante la introducción de algunas aproximaciones es posible obtener soluciones para estos sistemas.

2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Los núcleos son partículas más pesadas, en comparación con los electrones y por consiguiente más lentos. De esta manera, podríamos considerar que se

hallan en posiciones fijas, y asumir que los electrones se encuentran en equilibrio instantáneo entre ellos. En función de esta hipótesis, consideraremos que los electrones se mueven en un campo medio generado por los núcleos.

Al ser los núcleos formadores del campo medio y reducidos a una fuente de carga positiva, el hamiltoniano de la ecuación, puede ser escrito como:

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

La ecuación (2.2) denota el movimiento de los electrones inmersos en un potencial externo producido por los núcleos, donde \hat{T} representa el operador energía cinética de los electrones, \hat{V}_{ext} es el operador de interacción electrón-núcleo, \hat{V} es el operador repulsión electrónica y \hat{V}_{NN} representa la interacción entre los núcleos, este último término se considera constante debido a que no influye en la función de onda.

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \\ \hat{V}_{ext} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \\ \hat{V} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ \hat{V}_{NN} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

La ecuación (2.2) puede ser descrita de la siguiente forma, $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN}$, donde representa al hamiltoniano electrónico que engloba los términos de la ecuación (2.3),

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}$$

De esta manera, queda demostrado que los electrones y los núcleos pueden ser tratados separadamente, y este tipo de desacoplamiento del movimiento electrónico se le conoce como Aproximación de Born-Oppenheimer [16].

En la actualidad este tipo de sistema es la que se utiliza mayoritariamente para la descripción de los sólidos cristalinos, en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad DFT la cual se explicará en el siguiente punto.

2.3 Teoría de la Funcional Densidad: DFT.

En 1927, Thomas y Fermi proponen que las cantidades fundamentales que describen el movimiento de los electrones fuesen dependientes de la densidad electrónica. Esta teoría, no considera los efectos de intercambio y correlación, los cuales fueron descritos en el año 1930 por Slater y Fock [17].

En los años 1964 y 1965 Hohenberg-Kohn [18], y Kohn-Sham [19] siguiendo la idea de Thomas y Fermi formularon la Teoría de la Funcional Densidad [20] (DFT de acuerdo a sus siglas en inglés) mediante la demostración de dos teoremas concluyen que la energía mínima de un sistema es única (estado fundamental).

La DFT nos permite realizar la descripción de un sistema de muchos cuerpos considerando a la densidad electrónica total como variable, en lugar de la función de onda del sistema de N electrones.

Uno de los grandes logros alcanzado por el desarrollo de la DFT es que permite llevar el problema de muchos cuerpos a un problema de un electrón, sabiendo que se pierde exactitud en la descripción del sistema. El tratamiento de muchos cuerpos en la DFT esta enmascarado dentro de los funcionales de intercambio y correlación que Hohenberg, Kohn y Sham proponen en esta teoría.

En función del desarrollo de la DFT se posibilitó la creación de un mecanismo de modelización de sólidos lo cual llevo a la realización de modelos de primeros principios, llamados así porque resuelven ecuaciones fundamentales (las ecuaciones de Kohn y Sham) sin la necesidad de hacer intervenir parámetros experimentales. Este tipo de modelización es la que se utilizará en el presente trabajo de tesis.

Teoremas de Hohenberg-Khon.

El formalismo de la funcional densidad consiste de dos teoremas:

Teorema I: El valor medio de cualquier observable puede representarse por una única funcional de la densidad electrónica exacta del estado fundamental $\rho(r)$.

En particular, para cualquier observable \hat{O} , su valor de expectación puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica del estado fundamental exacto.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.4)$$

Teorema II: La densidad electrónica exacta del estado fundamental minimiza la funcional de la energía total de un estado no degenerado, la cual es una funcional única de la densidad $\rho(r)$.

El segundo teorema establece que la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(r)$, minimiza la funcional universal de Hohenberg-Kohn, $F[\rho(r)]$ tal que la energía electrónica alcanza su mínimo valor de $E[\rho(r)]$.

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (2.5)$$

2.4 Ecuaciones de Kohn y Sham.

Las ecuaciones de Kohn y Sham nos permiten obtener la densidad electrónica en el estado fundamental, la funcional, es universal para cualquier sistema, y no tiene una expresión conocida que la describa. En 1964, Kohn-Sham propusieron reescribirla de la siguiente forma:

$$F[\rho(r)] = T + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.6)$$

Donde el primer término de la ecuación (2.6), T es la funcional de la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes, $V_H(r)$ es la contribución de Hartree, que describe la interacción con un potencial

promedio producido por los demás electrones, este potencial a pesar de no describir una interacción electrón-electrón es una buena aproximación para la interacción entre electrones, a este $V_{xc}(r)$ se lo denomina el potencial de intercambio y correlación, el cual contiene las correcciones de energía total, debido a que considera la interacción culombiana [21].

Si consideramos que conocemos $V_{xc}(r)$, podremos escribir la funcional de energía como:

$$E_{V_{ext}}[\rho(r)] = T + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) puede ser interpretada como la funcional de energía de un sistema de partículas no interactuantes sometidas a dos potenciales externos: al nuclear y a los efectos de intercambio y correlación.

La ecuación (2.8) es conocida como el hamiltoniano Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.8)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.9)$$

donde el potencial de intercambio-correlación está dado como la derivada funcional,

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham nos permiten transformar un problema de muchos cuerpos a un sistema de partículas simples no interactuantes, pero

conservando la misma densidad en el estado fundamental, y la densidad del estado fundamental exacto para un sistema de N electrones, se puede expresar como:

$$\rho(r) = \sum \phi^*(r)\phi(r) \quad (2.10)$$

Donde las funciones de onda para una sola partícula $\phi(r)$ son las N soluciones de la ecuación de Kohn–Sham (KS).

$$\hat{H}_{KS} \phi(r) = \varepsilon_i \phi(r) \quad (2.11)$$

Las funciones de onda $\phi(r)$ no son funciones del electrón, estas describen funciones matemáticas que carecen de un significado físico en especial.

2.5 Funcionales de Intercambio y Correlación.

A partir de la ecuación (2.9) podemos decir que no conocemos una expresión exacta para la funcional de intercambio- correlación. Es en este punto en el que introducimos aproximaciones para mejorar la descripción de un sistema.

La primera aproximación a esta funcional fue propuesta por KS, esta ha sido ampliamente usada y es denominada La Aproximación de Densidad Local (LDA, siglas en inglés), la cual tiene la siguiente forma:

$$V_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.12)$$

La función de intercambio y correlación ε_{XC} para un gas de electrones es numéricamente conocida. Entonces, la aproximación LDA considera que la

energía de intercambio-correlación debido a la densidad $\rho(r)$ puede ser encontrada dividiendo el material en volúmenes infinitesimales con densidad constante.

Cada volumen con su respectiva energía de intercambio-correlación total, se asemeja a la energía de intercambio-correlación de un gas homogéneo de electrones, pero conservando la misma densidad electrónica.

Posteriormente, se inició la mejora de la LDA, a fin de hacer que la contribución del intercambio-correlación de cada volumen infinitesimal no solo depende de la densidad local en ese volumen, sino también de la densidad de los volúmenes vecinos. Para lograr esto se incluyeron en el desarrollo de la funcional, las variaciones de la densidad en las direcciones de los volúmenes vecinos, es decir, los gradientes de densidad. Esta aproximación es denominada La Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA) [22].

$$V_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho(r), \nabla \rho(r)] dr \quad (2.13)$$

La funcional de intercambio-correlación V_{XC}^{GGA} tiene una única expresión para el ε_{XC} , sin embargo en el caso del GGA, para la funcional V_{XC}^{GGA} existen varias versiones de ε_{XC} , en la práctica algunos se obtienen mediante el ajuste de datos experimentales.

2.6 Metodología empleada

Existen en la literatura diferentes métodos para atacar problemas concernientes a los sólidos, con ellos se pretende obtener soluciones que nos brinden conocimientos sobre magnitudes propias de cada uno de los materiales estudiados. Se pueden mencionar brevemente algunas de ellas: propiedades estructurales, magnéticas, hiperfinas, ópticas, electrónicas, etc. En su gran mayoría, los métodos actuales se mueven dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad, desarrollando las funciones de onda sobre diferentes bases y/o solucionando las ecuaciones fundamentales por medio de diferentes sistemas. Entre ellos se pueden mencionar, el método de Pseudopotenciales (Quantum Espresso, ABINIT, entre otros), el Proyector Augmented Waves (PAW), el Linear MuffinTin Orbital (LMTO), el Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA), Full Potential Local Orbitals (FPLO), Linear Augmented Plane Waves (LAPW), etc. En el presente trabajo se han adoptado los dos últimos.

2.6.1 FPLO (Full Potential non-Orthogonal Local Orbital Minimum Basis Band Structure Scheme).

El FPLO [23] es un esquema de potencial completo, lo que significa que no hay ninguna restricción de forma para el potencial, como en los métodos basados en *muffin-tin*. Se basa en el método LCAO (linear-combination-of-atomic-orbitals) [24], en el que los orbitales Kohn-Sham (2.11) se proyectan en estados atómicos locales, los cuales son descritos en términos de funciones radiales y armónicos esféricos. La diagonalización de la matriz de

solapamiento, es reducida debido a la distinción entre el núcleo, semi-núcleo, valencia y estados de polarización. Si las bases son demasiado pequeñas, las bases se completan añadiendo más estados. Los estados núcleo (core) se asumen como ortogonales el uno al otro, así el solapamiento entre los estados core de los diferentes sitios es rechazado. Los semi-core, valencia, y los estados de polarización pueden tener un solapamiento diferente de cero. En comparación con los códigos basados de onda plana, los cuales emplean un gran número de ondas planas para obtener una gran precisión, este método se basa en un número pequeño de estados fundamentales. Todos los orbitales que no se encuentran en el núcleo son reducidos añadiendo un potencial, $V^{conf} = (r/r_0)^4$, con $r_0 = (x_0 r_{NN}/2)^{3/2}$ para el promedio de sitio esférico del potencial cristal. Aquí, r_{NN} describe la distancia del vecino más cercano, y x_0 es el parámetro que es optimizado en cada paso de iteración. Las funciones base que son empleadas en el primer paso del cálculo son procesadas desde el potencial atómico $V_{at}(r) = -Z/r$, después la densidad electrónica total es calculada en cada paso de la iteración, de este modo, las funciones base son recalculadas basándose en el potencial del nuevo cristal.

Es importante notar que aunque los orbitales atómicos son ortogonales, las funciones base usadas en el cristal no lo son. La matriz de solapamiento tiene la forma,

$$S_{ij}^{(k)} = \delta_{ij} + \sum_R \langle Ri | 0j \rangle e^{ik \cdot (R + s_i - s_j)}$$

Donde s_i localiza el átomo i -ésimo en la celda unitaria, y R es un vector en la red de Bravais, así que el vector $R + s_i - s_j$ se encuentra entre el átomo i -ésimo en la celda unitaria en el origen y el átomo j -ésimo en la celda unitaria localizado para R . La matriz de solapamiento no es la matriz identidad debido a la cola de una función base en un átomo que solapa las colas de las funciones bases en otros átomos. Estos cambios en la ecuación secular, requieren que el problema de autovalores generalizados sea resuelto,

$$|k_n\rangle = \sum_j c_{jk_n} \sum_R N_R^{-1/2} e^{ikR} |R_j\rangle$$

Donde $|k_n\rangle$ es la función de onda y c_{jk_n} es el coeficiente en la expansión de bases. La segunda sumatoria de esta ecuación asegura que $|k_n\rangle$ satisfaga el teorema de Bloch.

2.6.2 El método LAPW.

Entre los métodos más precisos para realizar cálculos de estructuras electrónicas en sólidos se encuentra, el método Linearized Augmented Plane Wave (LAPW, siglas en inglés), en el cual se describe un procedimiento para resolver las ecuaciones Kohn-Sham obteniendo la densidad del estado fundamental, la energía total, y los autovalores de un sistema de muchos cuerpos.

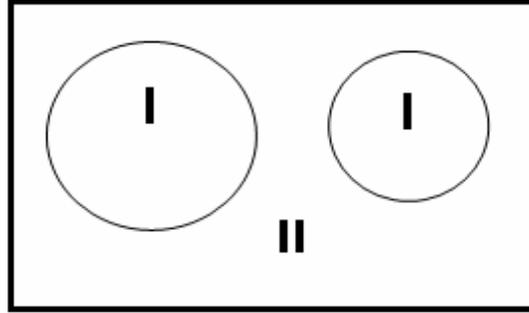


Fig.2.1. División del sólido en esferas atómicas (I) y en la región intersticial (II).

El modelo de sólido que propone el método se obtiene dividiendo el espacio de este, en dos regiones: (I) la región en la cual las esferas atómicas están cada una centrada en los sitios atómicos y (II) una región intersticial donde las funciones de onda se expanden en ondas planas.

- En la región (I), dentro de la esfera atómica, las funciones de onda se describen por medio de una combinación lineal de armónicos esféricos.

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} \left[A_{lm, kn} u_l(r, E_l) + B_{lm, kn} \dot{u}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (2.14)$$

- En la región (II), para la descripción de las funciones de onda se emplean ondas planas de la forma:

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (2.15)$$

Donde $k_n = k + K_n$; K_n son los vectores de red recíproca y k es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham son expandidas en este conjunto de bases combinadas de LAPW definidas en (2.14–2.15), de acuerdo al método de variación lineal. Estas poseen dos parámetros que

deben ser optimizados, el primero es el l_{\max} que controla el tamaño de la base LAPW, y el segundo parámetro es la onda plana de corte, K_{\max} , la cual está relacionada con la energía cinética de corte y determina el tamaño del conjunto de la base, por lo que solo las funciones que conformen dicho conjunto con un k que satisfaga la relación $|k - K_{\max}|$ serán incluidos [125]. Debido a esto, podemos asegurar que los parámetros l_{\max} y K_{\max} son determinantes, en la eficiencia y calidad del cálculo.

Sin embargo, estos parámetros no son completamente independientes, pues una vez establecidas las condiciones de contorno, ambos deben de coincidir, dado que para un l_{\max} , la función $Y_m^{l_{\max}}$ pueda tener $2l_{\max}$ nodos a lo largo de una circunferencia alrededor de la esfera de Muffin-tin, tomando en cuenta, un círculo de longitud $(2\pi R_{MT})$, donde R_{MT} son los radios Muffin-tin.

Podemos establecer la relación entre los nodos por unidad de longitud

$\frac{2l_{\max}}{2\pi R_{MT}} = \frac{l_{\max}}{\pi R_{MT}}$ [25]. Adicionalmente, las ondas planas en el periodo más corto

tienen $\frac{K_{\max}}{\pi}$ nodos por unidad de longitud. En consecuencia, obtenemos la

condición que aparece en la siguiente ecuación:

$$R_{MT} \times K_{\max} = l_{\max} \quad (2.16)$$

Podríamos indicar que la ecuación (2.16) reduce la optimización a un solo parámetro, pues si se conociera el valor de K_{\max} , sería posible encontrar el valor de l_{\max} .

En sistemas cristalinos, para calcular cantidades tales como energías totales, densidades de carga, fuerzas, etc., es necesario evaluar integrales

sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin. En la práctica, basta con considerar a los estados de sólo una fracción de esta región. Esta fracción de volumen es la llamada zona irreducible de Brillouin (IBZ) que, por propiedades de simetría, es representativa del total de la zona de Brillouin en el espacio recíproco. La IBZ depende de cada estructura cristalina, por ejemplo, el volumen de la IBZ del cristal que conformado por una red cúbica con cara centrada (fcc) corresponde a 1/48 del total [26].

2.6.3 La ecuación de Estado de Birch-Murnaghan.

Nosotros hemos empleado la ecuación de Estado de Birch-Murnaghan [27-28]. En principio, la ecuación de estado de Murnaghan puede obtenerse partiendo de una magnitud física de extrema importancia en el estudio de la evolución de las propiedades de los sólidos bajo presión llamada compresibilidad isotérmica, que se define como:

$$\chi = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

A la inversa de la magnitud, se la denomina módulo de compresibilidad isotérmico o módulo de volumen (módulo de Bulk) B. Para presiones pequeñas, las deformaciones son proporcionales a las tensiones aplicadas y el módulo de compresibilidad isotérmico se puede escribir en función de los módulos de elasticidad. A presiones más elevadas el procedimiento más empleado para describir la variación de volumen de un sólido consiste en realizar un desarrollo de Taylor del módulo de Bulk:

$B = \sum_n B_0^n P^n$ y $B_0^n = \left. \frac{\partial^n B}{\partial P^n} \right|_{P=0}$. Sustituyendo en el módulo de compresibilidad

isotérmica, $\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{\sum_n B_0^n P^n}$ se realiza una aproximación con un polinomio

de 3er. grado $B = B_0 + B_0^1 + B_0^2 + B_0^3$ y se integra la ecuación anterior, dando como resultado la Ecuación de Birch-Murnaghan del tercer orden.

A partir de la relación propuesta entre la presión (P) y el volumen (V), con la ecuación (2.17), se puede determinar la relación existente entre la energía y el volumen (2.18).

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (2.17)$$

donde $P(V) = -\frac{dE}{dV}$, e invirtiendo la ecuación se encuentra la $E(V)$.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[-\left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.18)$$

En esta ecuación E_0 es la energía correspondiente al volumen de equilibrio,

B'_0 es la derivada respecto a la presión del módulo de bulk.

2.6.4 Propiedades electrónicas. Esquema de Tran-Blaha.

Como se mencionó anteriormente, la DFT, es utilizada para calcular la estructura electrónica de compuestos cristalinos. Sin embargo, la eficiencia del DFT Kohn-Sham en la descripción y predicción de las energías en los niveles excitados y los valores de la banda prohibida no son tan óptimos. Las aproximaciones más populares como LDA y GGA tienden a subestimar los

resultados relacionados con la estructura de bandas de energía para semiconductores y aislantes. Para corregir este problema, la reciente versión propuesta por Tran-Blaha del potencial Becke-Johnson (TB-mBJ) [29] ha probado tener notables mejoras en la precisión de los valores de los anchos de banda prohibida, para estos materiales. Aunque computacionalmente es tan económico como el LDA o el GGA, su ciclo auto consistente converge más lentamente y por lo tanto requiere de un mayor número de iteraciones.

El esquema TB-mBJ está ganando rápidamente popularidad y un número significativo de estudios reportan las mejoras en los anchos de banda prohibida que han sido publicados [30-31], desde su publicación en el 2009.

Tran y Blaha propusieron un esquema alternativo para mejorar los cálculos del ancho de la banda prohibida con DFT, con la modificación del potencial Becke-Johnson el cual es expresado como sigue:

$$V^{BJ}(r) = V^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}}{\rho_{\sigma}}} \quad (2.19)$$

Donde ρ_{σ} es la densidad electrónica y t_{σ} , es la densidad de la energía cinética y $V^{BR}(r)$ es el potencial de intercambio Becke-Roussel (BR), el cual fue propuesto para modelar el potencial Culombiano, e introdujeron el parámetro “c” para cambiar el peso relativo de los dos términos en el potencial BJ y el potencial modificado (TB-mBJ):

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}}{\rho_{\sigma}}} \quad (2.20)$$

El valor actual de c , en el TB-mBJ es calculado como:

$$c \equiv \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{celda}}} \int_{\text{celda}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Donde V_{celda} , es el volumen de la celda unidad y α y β son dos parámetros libres. La minimización del error absoluto promedio de los sólidos, para el ancho de banda prohibida de los sólidos investigados por Tran et al. [29] dieron como resultado los valores $\alpha = -0.012$ y $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$.

2.7 Herramientas.

2.7.1 El código Wien2k.

En la Fig. 2.2 se observa el diagrama de flujo que sintetiza una de las iteraciones del ciclo autoconsistente realizado por el código Wien2k [32] en el cual está desarrollado el método LAPW. La inicialización consiste en una serie de pequeños programas auxiliares que generan las entradas al programa principal, para una configuración de los átomos. Aquí se definen las distintas posiciones cristalinas, los respectivos números atómicos de los átomos en la celda unidad, el grupo de simetría espacial del cristal y puntual correspondiente a cada sitio en la celda, el tamaño que se le asigna a cada átomo. Seguido a este paso, se construye la densidad electrónica inicial para el cálculo autoconsistente, superponiendo las densidades de los átomos aislados, se determina cómo tratar a los diferentes orbitales y genera una grilla en puntos k para la primera zona de Brillouin teniendo en cuenta las simetrías.

Luego, una vez elegido un criterio de convergencia, como se mencionarán posteriormente y de acuerdo a los sistemas con los que se ha trabajado, se inicia el ciclo autoconsistente con los siguientes pasos:

1. LAPW0: genera el potencial a partir de la densidad electrónica.
2. LAPW1: calcula las bandas de valencia, autovalores y autovectores.
3. LAPW2: obtiene las densidades de carga a partir de los autovectores calculados en LAPW1.
4. LCORE: calcula los estados ligados a los núcleos, en los que la carga está totalmente confinada dentro de la esfera atómica correspondiente y sus respectivas densidades.
5. MIXER: mezcla las densidades de entrada y salida siguiendo el criterio elegido.

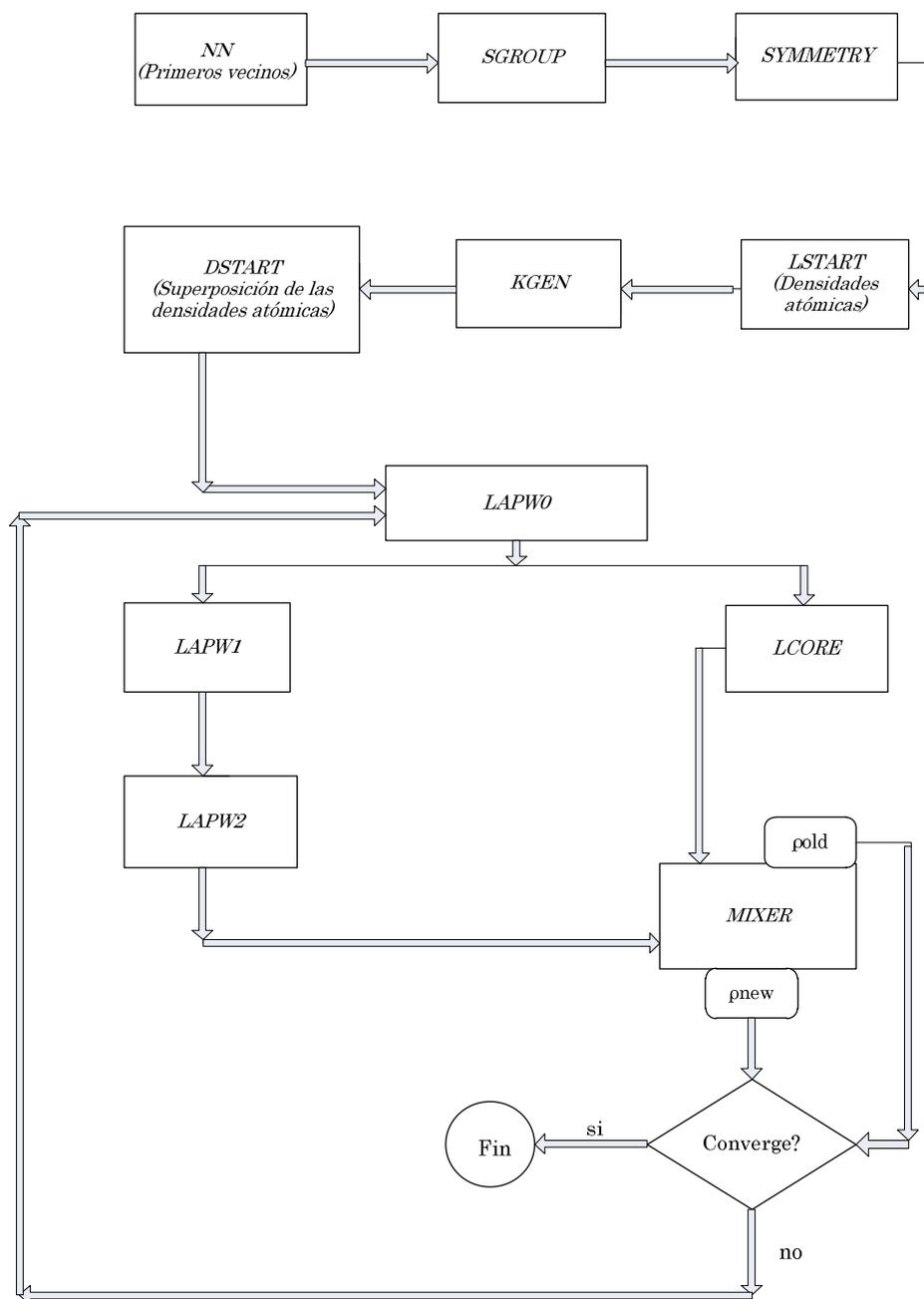


Figura 2.2. Diagrama del flujo del código WIEN2k

El código dispone de cuatro tipos de potencial de intercambio y correlación de los cuales hemos empleado GGA para los estudios realizados.

1. GGA1
2. GGA2

3. Meta-GGA

4. LDA

GGA1 [22] y GGA2 [33] son dos implementaciones distintas de potencial GGA.

En el MIXER se suman las densidades de carga provenientes de los estados de valencia, y los estados ligados al núcleo, a fin de obtener la densidad total. Es sabido que si se utiliza completamente la nueva densidad total en la siguiente iteración, se producen inestabilidades durante el proceso. En la práctica, la densidad de carga que se utiliza en cada ciclo, es una mezcla de la densidad total obtenida (densidad de "salida", ρ_{output}) y la densidad de la iteración del ciclo anterior ρ_{old} , para formar la nueva densidad de "entrada" ρ_{new} . El código Wien2k implementa dos tipos de técnicas en el mezclado:

El método PRATT [34], consiste en una mezcla directa con un factor de mezclado Q dada por:

$$\rho_{new}(r) = (1 - Q)\rho_{old}(r) + Q\rho_{output} \quad (2.22)$$

El método Broyden-II [35] considera en la mezcla de densidades, las obtenidas en varias iteraciones anteriores.

Finalmente, debe elegirse algún criterio de convergencia para el proceso autoconsistente. El código permite elegir tres tipos de criterios:

- convergencia en energía

- convergencia en la densidad de carga

- convergencia en la fuerza que siente cada átomo

Estos criterios establecen cuál es la magnitud física que se desea converger. En general, el criterio de convergencia en energía es menos riguroso, y se satisface en un número menor de iteraciones que la convergencia en carga, en comparación con, la convergencia en fuerza.

Dado que la grilla en la zona de Brillouin contiene un número finito de puntos k , para que las integrales mencionadas puedan ser resueltas analíticamente, es necesario realizar algún tipo de interpolación. La elección del número de puntos k , en la IBZ depende del sistema a estudiar y de la precisión deseada. Por ejemplo, es sabido que los metales, en general, requieren de un mayor número de estos puntos que los aislantes o semiconductores, debido a que las bandas cerca del nivel de Fermi están semillenas. En lugar de aumentar indefinidamente la cantidad de puntos k en la grilla, existen varias técnicas de interpolación que permiten obtener una precisión razonable con un número razonable de puntos k , disminuyendo el tiempo de cálculo para llegar a la convergencia. La idea es asignar a cada punto k , un peso que está relacionado con la porción de volumen que proporcionalmente le corresponde.

El código puede emplear dos métodos para calcular el nivel de Fermi y las densidades de carga: el método de gaussianas [37-38] y el método de los tetraedros modificado[39]. El último es una corrección del método tradicional de los tetraedros, que consiste, simplemente, en dividir la IBZ en

tetraedros, calcular los autovalores y distintos elementos de matriz sólo en los vértices de éstos e interpolar linealmente entre cada vértice para resolver las distintas integrales analíticamente. La mejora de este método se logra teniendo en cuenta la curvatura del integrando. El método de gaussianas consiste, básicamente, en ensanchar los niveles de energía con una gaussiana. El nivel de Fermi se obtiene pidiendo neutralidad de carga en el sistema.

Capítulo 3

Materiales semiconductores para la producción de Hidrógeno.

Foto-electrólisis.

“I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen, which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable. I believe then that when the deposits of coal are exhausted, we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future.”

Jules Verne (1870) "L'île mystérieuse"

Este capítulo se enfoca a la obtención de hidrógeno a partir del agua, por medio de la foto-electrólisis utilizando una celda solar. Esta posee electrodos que se introducen en el agua y entre estos extremos se produce el fenómeno de la foto-electrólisis. Adicionalmente, también estudiaremos las propiedades estructurales y electrónicas de cada uno de los materiales semiconductores propuestos, para formar parte de la estructura de una celda solar durante el proceso de disociación del agua y liberación de hidrógeno. Para esta última etapa emplearemos cálculos de primeros principios.

3.1 Introducción.

En los inicios del año 1950 [39], se empleaban técnicas electroquímicas estándares para el estudio de las reacciones y mecanismos de interacción entre electrodos semiconductores y electrolitos, y la observación de la influencia de la irradiación de luz en esos procesos [40].

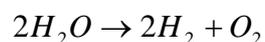
Estas investigaciones motivaron al estudio de la electroquímica de semiconductores, en el año 1971, surgió la idea que se podría usar luz visible para descomponer agua y producir hidrógeno y oxígeno [41]. Este interés fue incrementándose a medida que los esfuerzos por encontrar una solución práctica para tener la posibilidad de usar la luz solar y producir hidrógeno como un combustible almacenable. Una posibilidad es emplear electrodos de TiO_2 y otros nuevos materiales para realizar esta tarea, las investigaciones en esta área han aclarado las dificultades que se deben tener en cuenta para realizar dicho proceso, en forma práctica y económica a la vez [42].

Por medio de una celda solar, la luz recibida debe ser transformada y generar con ella un potencial capaz de separar el hidrógeno del oxígeno. Claro está que el potencial que se menciona debe ser el que se produce entre electrodos (ánodo y cátodo). Debemos aclarar aquí que básicamente hay dos modelos de celdas solares, unas las cuales poseen terminales conductoras (electrodos) que se introducen en el agua produciendo entre ellas el fenómeno de la electrólisis. El otro tipo, es aquel en donde el propio semiconductor, que conforma la celda solar, se introduce en el agua actuando como electrodo (ánodo o cátodo, dependiendo de qué tipo de

semiconductor sea), y una terminal conductora, también en el agua, con un signo de carga opuesto al anterior. Entre estos dos se produce la reacción de electrólisis. El inconveniente que presenta esta última es la reacción de oxidación sobre el semiconductor en contacto con el líquido que lentamente lo degrada. Nuestro trabajo ha sido desarrollado en base al primer modelo descrito. También estudiaremos las propiedades estructurales, electrónicas de los materiales semiconductores propuestos, que se emplearán en la disociación del agua, mediante cálculos de primeros principios.

3.2 Fundamento teórico. Foto-electrólisis o disociación del agua.

La electrólisis es un fenómeno químico que se produce cuando sobre dos electrodos sumergidos en una disolución de un electrolito se les aplica una diferencia de potencial. Entre los electrodos se produce la reacción de disociación del electrolito. El ánodo, es el electrodo que adquiere carga positiva, por defecto de electrones, mientras que el otro, el cátodo posee carga negativa por exceso de electrones. Estos tienen por misión ser fuente y receptor de electrones en la disolución. En el electrolito, que en el presente caso es agua, la reacción que se produce es:



El potencial necesario para que esta reacción se produzca es de 1.23 V. En la práctica, un potencial significativamente mayor debe ser aplicado, el incremento debe ser de aproximadamente un 25%. Este recibe el nombre de “sobrepotencial”, con lo cual el potencial que se debe generar en el caso del agua es de 1.5 V [43]. Debido a que el interés del desarrollo de este trabajo

está puesto en la generación del fenómeno de electrólisis, por medio de procedimientos que involucran la utilización de la luz solar como fuente de energía, mediante la cual se producirá la diferencia de potencial mencionada, el proceso será de foto-electrólisis.

En un sistema ideal, la banda de conducción del semiconductor debería estar muy por encima (valores muy negativos) del nivel de reducción de hidrógeno y la banda de valencia debería estar muy por debajo del nivel de oxidación del agua (valores más positivos) para lograr una producción eficiente del hidrógeno y oxígeno a partir de la foto-electrólisis. Así, dependiendo de las posiciones relativas de los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción, con respecto a los potenciales de hidrógeno u oxígeno, los semiconductores pueden ser utilizados para descomponer agua utilizando energía solar, como se puede observar en la Fig.3.1.

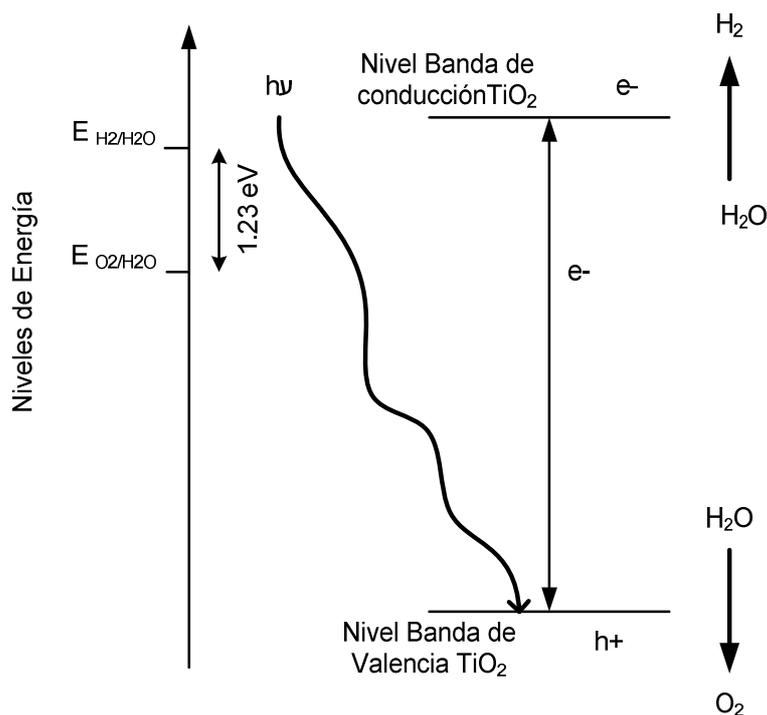


Fig.3.1 Producción de hidrógeno mediante foto-electrólisis en el TiO_2 .

Para la realización de este proceso, teóricamente la mayoría de semiconductores cumplen con las condiciones anteriormente descritas, sin embargo en la gran mayoría se produce la corrosión [44], lo cual no es recomendable en el proceso de disociación del agua, el cual se basa en tres etapas:

1. *La absorción de fotones para formar pares electrón-hueco.* Cuando la energía de luz incidente es más grande que el ancho de banda prohibida (band gap), los electrones y huecos son generados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Los electrones fotogenerados y los huecos son los responsables de la generación de reacciones redox. Las moléculas de agua son reducidas por los

electrones para formar H_2 y la oxidación producida por los huecos para formar O_2 en la disociación de agua. En este proceso los puntos más importantes son el ancho de banda prohibida y los niveles de banda de conducción y valencia. El nivel más bajo de la banda de conducción tiene que ser más negativo que el potencial redox de H/H_2O (1.23eV) que corresponde a luz de aproximadamente 1100 nm. El ancho de banda prohibida (band gap, en inglés), es calculado mediante la relación $e = h/\lambda$, donde h es la constante de Planck y λ es la longitud de onda de absorción.

$$\text{Band gap (eV)} = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (3.1)$$

2. *La separación de carga y migración de portadores foto generados.* La estructura cristalina, el tamaño de las partículas afectan considerablemente esta etapa, debido a que cuanto mejor sea la calidad del cristal menor será la probabilidad de encontrar defectos como: trampas y centros de recombinación entre los electrones fotogenerados y huecos, los cuales impactan en el decrecimiento de la actividad foto-electrolítica.
3. *Las reacciones químicas en la superficie,* se tiene en cuenta el carácter de la superficie (sitios activos) y cantidad (área de superficie). Incluso si los electrones y huecos poseen potenciales termodinámicamente suficientes para la disociación de agua, se tendrán que recombinar uno con el otro si los sitios activos para redox, no existen en la superficie [45].

3.3 Requerimientos de los semiconductores.

Con la finalidad de llevar a cabo la disociación del agua mediante la utilización de energía solar, los electrodos semiconductores son necesarios. Continuando con el descubrimiento de Honda y Fujishima en 1972, de la división foto-electrolítica del agua mediante electrodos de TiO_2 , en su fase rutilo, muchos fueron los esfuerzos empleados para el desarrollo de los óxidos metálicos de transición a bajo costo [46], para lo cual tendrían que cumplimentar una serie de requerimientos como los siguientes:

- El ancho de banda prohibida es una de las propiedades más críticas en los materiales semiconductores, ya que determinan la frecuencia de la luz a ser absorbida y disponible para la conversión. En virtud, de este propósito, durante la disociación del agua, el límite teórico es 1.23eV (la energía necesaria para disociar agua). Teniendo en cuenta la energía que se pierde en el proceso, en la práctica, el límite inferior se encuentra en el rango de 1.6 a 2.4eV. Este problema puede ser abordado por los medios siguientes:
 - Una adecuada selección de los materiales semiconductores con un ancho de banda prohibida deseado.
 - La reducción del ancho de banda prohibida, si este excediera la cantidad necesaria, por medio de impurezas en óxidos semiconductores. Estos materiales anteriormente investigados, el caso más conocido es el TiO_2 [47]. Esta reducción puede ser lograda a través de los siguientes pasos :

- El aumento de la concentración de defectos en la red cristalina del compuesto y la alteración de los parámetros de red [48], tal alteración produce un cambio en la estructura electrónica.
- Una eficiente separación de carga y transporte. La transferencia de carga rápida es deseable para evitar una recombinación.

➤ Bajo costo.

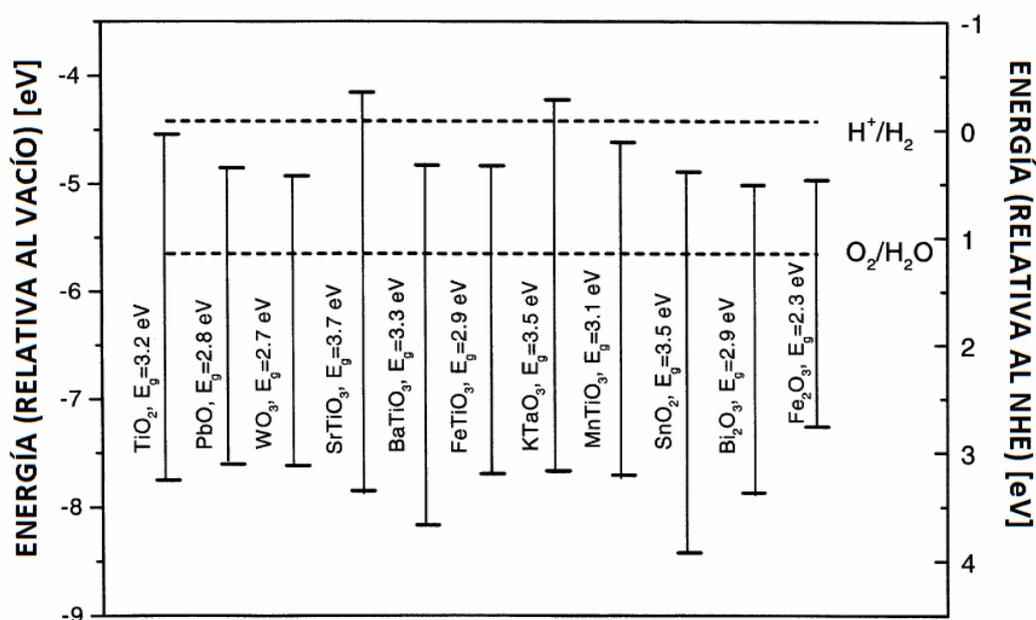


Fig.3.2 Diagrama de energía del ancho de banda prohibida de diferentes óxidos semiconductores y las energías relativas en términos del nivel vacío y al electrodo hidrogeno normal (NHE) en una solución electrolítica de pH=2.

En la Fig.3.2, podemos observar las bandas prohibidas de óxidos semiconductores que se emplean como foto-electrodos, estos tienen variaciones de 2.3 a 3.7eV. Estos datos son mostrados en términos de sus energías comparadas con el nivel vacío y el electrodo hidrógeno normal

(NHE), en una solución acuosa. Desafortunadamente, los materiales con mayores probabilidades, considerando su ancho de banda prohibida, tenemos al Fe_2O_3 , GaP y GaAs, y que no son tan estables, como consecuencia de la corrosión producida por el agua. Por ello, estos materiales no son adecuados para utilizarse como foto-electrodos, y se considera a los materiales con mejores posibilidades, a los que son resistentes a la corrosión, entre estos, se incluyen el TiO_2 y SrTiO_3 [49].

El dióxido de Titanio (TiO_2) satisface casi todos los requerimientos mencionados. Pero el problema que presenta es que desafortunadamente, absorbe solo en el rango del espectro solar debido a que su ancho de banda es de aproximadamente 3.0eV, el 4% de la luz incidente del Sol y la eficiencia cuántica, es decir la capacidad de absorción de fotones y generación de electrones, es muy baja.

3.3.1 Propiedades de los sistemas M:TiO₂.

En cada uno de los sistemas M:TiO₂, se ha considerado los siguientes factores:

- Los radios de los iones tienen que ser razonablemente proporcionales (iones o átomos Fe y Ti, por ejemplo). Las impurezas dopantes influyen las reacciones foto catalíticas del TiO_2 , que actúan como trampas para los electrones (o huecos), alterando la recombinación de pares e^-/h^+ . Cuando los niveles de energía de las impurezas son introducidos en la banda prohibida del TiO_2 , se produce una modificación del ancho de banda, en este caso, se produce el

desplazamiento de la absorción de la zona ultravioleta hacia el visible. Además la absorción de luz visible hace que varíe la transferencia de carga entre el dopante y los átomos del TiO₂, modificando las bandas de valencia y de conducción [50].

- La concentración del dopado con metales de transición que actúan como impurezas en el TiO₂, también se le vincula con el radio iónico [51-52]. En la Tabla 3.1 mostramos los radios iónicos relacionados al estado de oxidación, se considera que los átomos de Fe, Ni, Cr y Cu pueden ingresar más fácilmente en la estructura cristalina del TiO₂, mientras que en el caso de los átomos de Mn y Co, tienen una mayor dificultad para ello. Por ejemplo, en el caso de los radios iónicos de los metales de transición, si comparamos los radios iónicos del Ti y Cr notaremos que ambos son del mismo orden de magnitud, aproximadamente 0.6 Å, mientras que al tratar de substituir un átomo de Ti con uno de Mn de radio iónico de 0.80 Å, la nueva estructura cristalina sufriría distorsiones modificando sus dimensiones.

Ion	Ti ⁺⁴	Cr ⁺³	Mn ⁺³	Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺²
Radio iónico (Å)	0.605	0.615	0.80	0.645	0.745	0.69	0.69

Tabla 3.1.- Los radios iónicos de los metales de transición [12].

3.4 Aspectos teóricos asociados a la estructura cristalina del TiO₂.

3.4.1 Propiedades generales. Estructura cristalina.

El TiO₂ existe en la naturaleza como mineral, puede existir como una capa amorfa y también en tres estructuras cristalográficas; rutilo, anatasa y brookita (Fig.3.4). La fase cristalina elegida en nuestro caso fue la rutilo, nuevamente debido a la cantidad de trabajos existentes sobre ella. En la Fig.3.3 se muestra la estructura del TiO₂ en la fase rutilo, esta es tetragonal (grupo puntual 136, $P4_2/mnm$), y está conformada por dos átomos de Ti en las posiciones $(0,0,0)$ y $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, cuatro átomos de O localizados en $(1 \pm u, 1 \pm u, 0)$ y $\left(\frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2}\right)$, siendo $u = 0.305$ [53]; en las posiciones Wyckoff 2(a) y 4(f) [54]. Algunas características del TiO₂, están listadas en la Tabla 3.2.

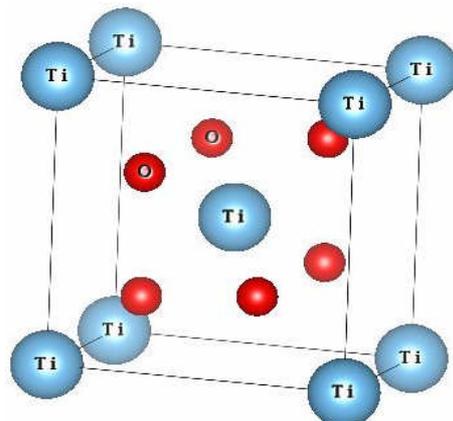


Fig.3.3 Estructura cristalina del TiO₂.

Características	Fase-Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79.866
Densidad (g/cm ³)	4.27
Estructura	Tetragonal
Calor específico (kJ/°C.kg)	0.7
Formula celda/unidad	2
Energía ancho de banda (eV)	3.0
Índice refractivo (en el aire)	2.76
Constante dieléctrica	114
Punto de fusión	1855 °C

Tabla 3.2. Características del TiO₂ – fase rutilo

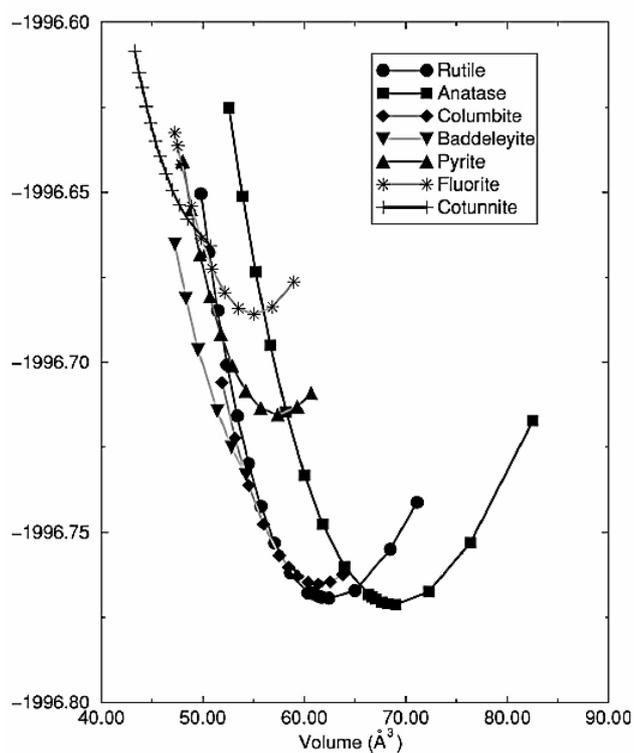


Fig .3.4 Energía total vs volumen en equilibrio para las diferentes fases del compuesto TiO₂

3.4.2 Densidad de estados y estructura de bandas.

En la Fig.3.5, se representan las densidades electrónicas de estados (DOS), en función de la energía, banda de valencia y de conducción tiene

contribuciones de los orbitales Ti-3d y O-2p, lo que ha permitido una significativa hibridación.

En la estructura de bandas del TiO₂ (Fig 3.6) podemos observar dos grupos de bandas: i) el que se encuentra por debajo del nivel de Fermi (-4eV a 0eV), se encuentra poblada por los estados O-2p, ii) en la banda de conducción, ocurre lo contrario encontramos una significativa contribución de los estados Ti-3d.

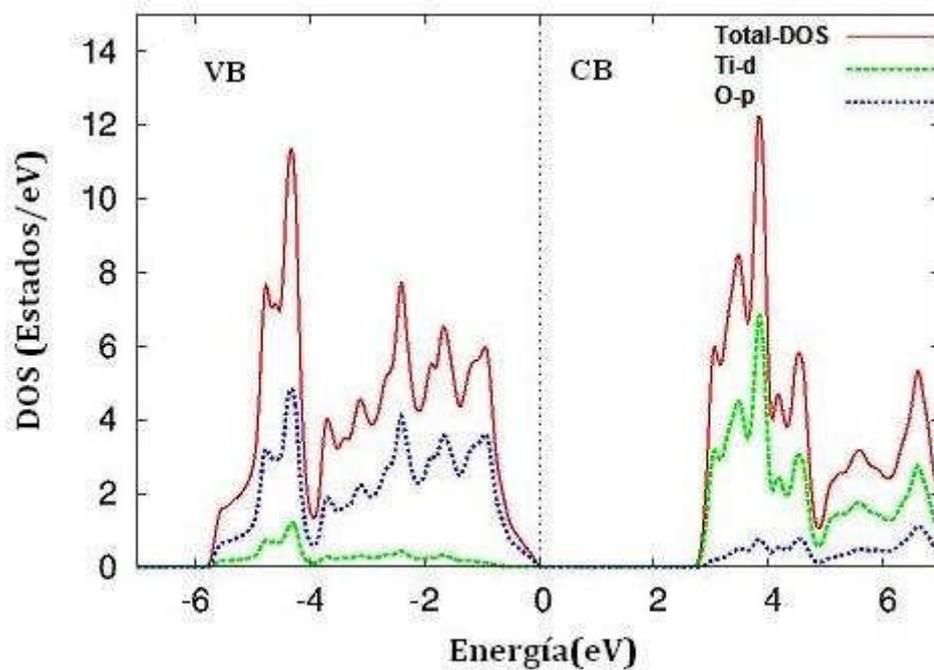


Fig.3.5. Densidad de estados del TiO₂.CB (Banda de conducción), VB (Banda de Valencia).

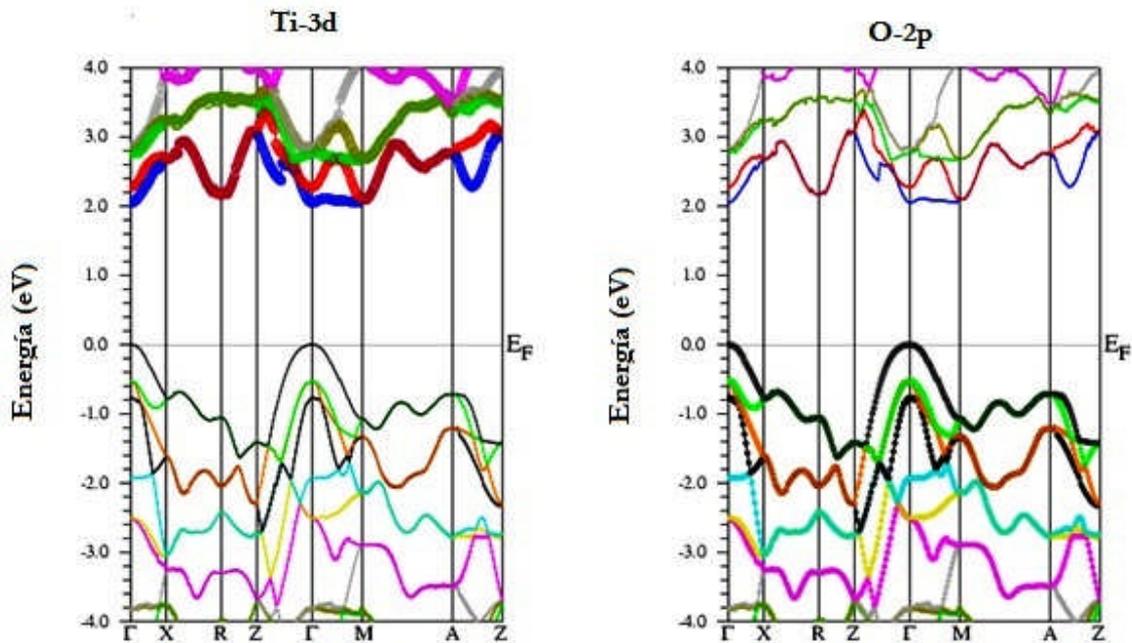


Fig.3.6 Estructura de bandas del TiO₂. A la izquierda la contribución de los átomos de Ti-3d y a la derecha de los átomos de O-2p.

3.5 Substitución de un átomo de Titanio por un metal de transición. Sistemas M:TiO₂ al 2,08%.

3.5.1 Estructura cristalina del sistema M:TiO₂.

Es bien sabido que la introducción de impurezas en materiales semiconductores implica, entre otras, modificaciones en su estructura de banda. El hecho de pensar un átomo como impureza en un material, significa que este debe estar aislado de cualquier otro de su especie. Desde el punto de vista de los cálculos de estructuras cristalinas y sus propiedades, esto se puede realizar solamente mediante la creación de las llamadas superceldas, en donde la celda cristalina original, sin la impureza, es repetida muchas veces en el espacio y se agrega la impureza en solo una de estas, logrando de esta manera, el aislamiento necesario.

Para realizar los cálculos de los sistemas M:TiO₂ empleamos superceldas 2x2x2 de 48 átomos (Fig.3.7), que consisten de 8 celdas unitarias, con

dimensiones $a = b = 2a$ y $c = 2c$, en fase ortorrómbica y espacio puntual C_{mmm} , correspondientes a una concentración de impureza de 2.08% ($x = 0.0208$) (equivalente a 1 átomo de Cu), los radios de las esferas atómicas fueron: para los metales de transición M (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) 1.82 u.a., el átomo de Ti (1.89 u.a) y el átomo de O (1.61 u.a). El parámetro R_{kmax} , fue escogido para aproximadamente 1800 funciones LAPW. La integración en el espacio recíproco fue llevado a cabo tomando 50 puntos k en la zona completa de Brillouin (BZ).

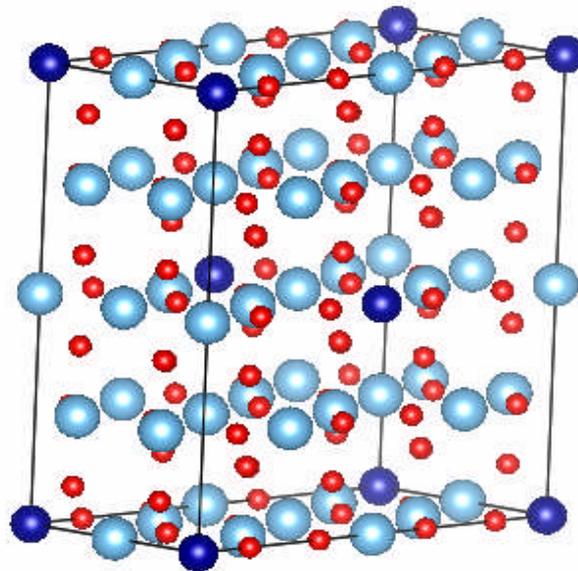


Fig. 3.7. Supercelda (M:TiO₂, M= metales de transición que actúan como impureza). Las esferas azules, celestes, y rojas representan los átomos de M, Ti y O, respectivamente.

3.5.2 Propiedades electrónicas bajo el esquema TB-mBJ de los sistemas M:TiO₂.

En el presente capítulo, aplicaremos TB-mBJ al grupo de compuestos M:TiO₂ propuestos. Para realizar los cálculos de las estructuras cristalinas de los sistemas M:TiO₂, en primer lugar se relajaron las estructuras, luego

se introdujo la impureza dopante sin carga, siguiendo el procedimiento sugerido para estos cálculos, posteriormente se aplicó el potencial TB-mBJ.

Cuando los metales de transición son empleados para substituir un átomo de Ti, la perturbación más grande, ocurre en la banda de conducción BC, compuesta principalmente por los orbitales Ti-3d. La posición de los estados donores creados cercanos a la banda de conducción depende de la energía del orbital d de las impurezas [55].

Las densidades de estados (DOS) y los mapas de las densidades de carga electrónicas (EDP's) de los sistemas M:TiO₂ son descritos de la siguiente manera:

- I. **Cr:TiO₂ y Mn:TiO₂**, los anchos de banda prohibida (*band gap*) del Cr:TiO₂ (Mn:TiO₂) son mostrados en las figuras 3.8 y 3.11, tiene un valor de 1.98eV (1.61eV). La banda de valencia se caracteriza por la hibridación de los estados O-2p, los estados Ti-3d, y los niveles de impurezas se encuentran cercanos al nivel de Fermi, creando niveles donores profundos en la banda de conducción [56]. Los electrones en la banda de valencia pueden ser excitados a la de conducción, por la absorción de luz visible debido a la formación de niveles de energía generados por las impurezas, en comparación con los otros metales de transición, el nivel energético que se produce es el más profundo en el ancho de la banda prohibida.

El nivel de Fermi se encuentra a 0.59eV y 0.52eV, en el caso del Cr y Mn, respectivamente. El número de electrones que se encuentran en

la impureza (tope superior de la banda de valencia), es de aproximadamente 2,8 electrones (Fig. 3.9 y 3.12).

En las EDP's de las figuras 3.10 y 3.13, se puede observar que existe menor cantidad de carga electrónica acumulada cerca de los átomos de O, los cuales están próximos a los átomos de Cr (Mn), como resultado de los enlaces covalentes que son formados entre los átomos de O los cuales son responsables de la baja actividad foto-catalítica del Cr:TiO₂(Mn:TiO₂) [57].

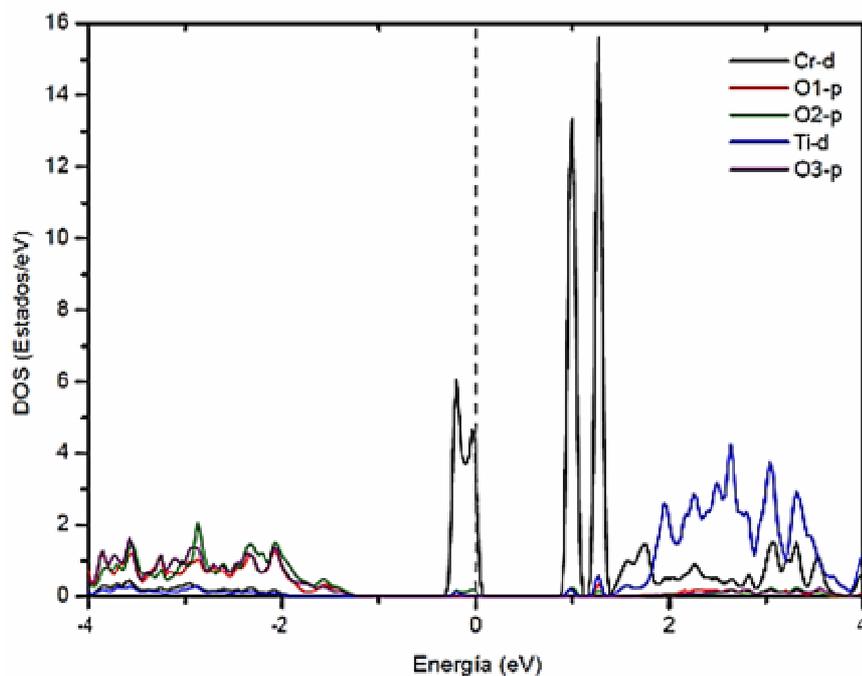


Fig.3.8.- Densidades de estados del compuesto Cr:TiO₂

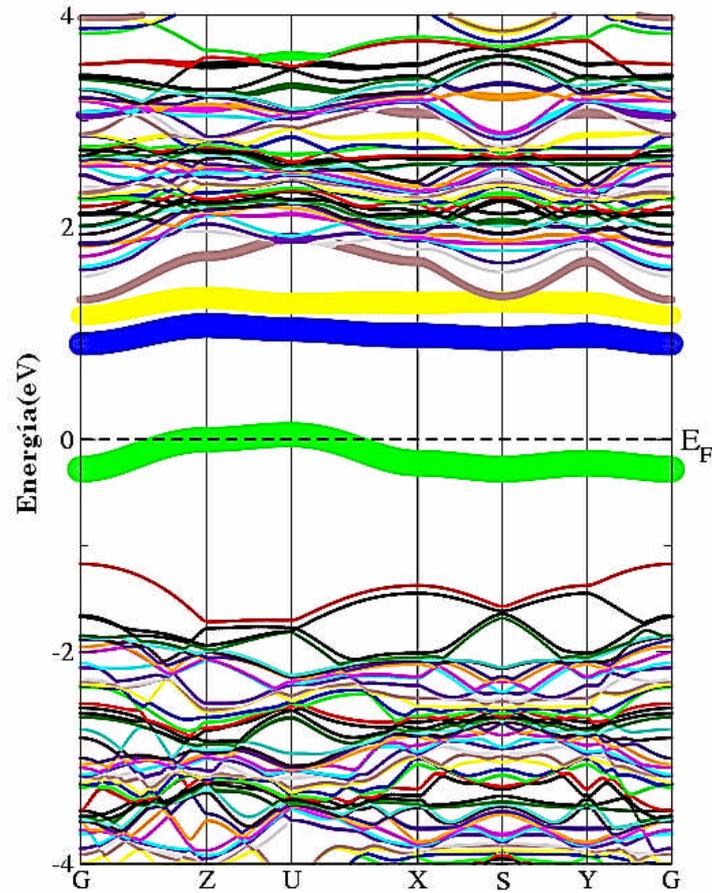


Fig. 3.9. Estructura de bandas del compuesto Cr:TiO₂. Las bandas que se encuentran cercanas al nivel de Fermi son las contribuciones del orbital 3d, correspondientes al átomo de Cr.

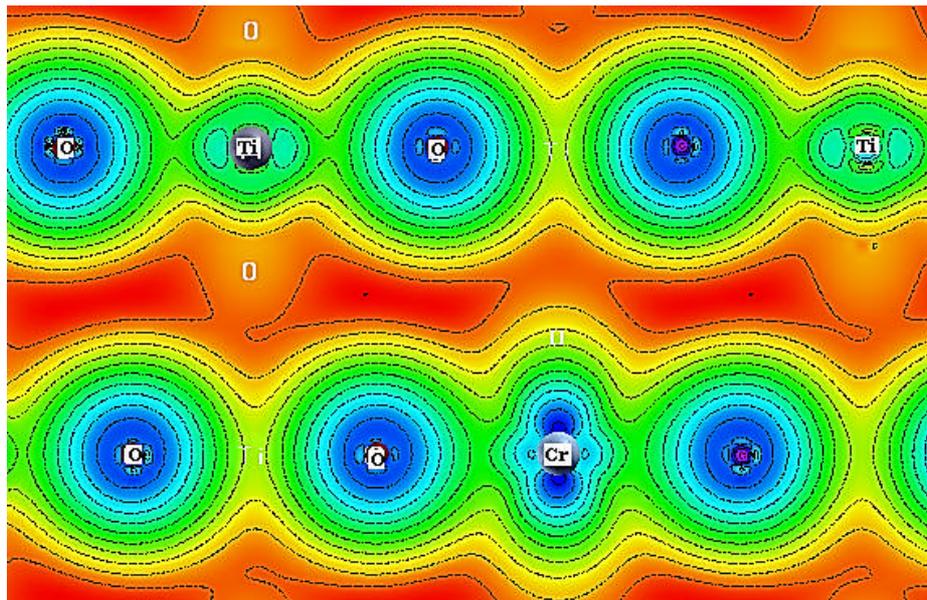


Fig. 3.10. Densidad Electrónica del Cr:TiO₂

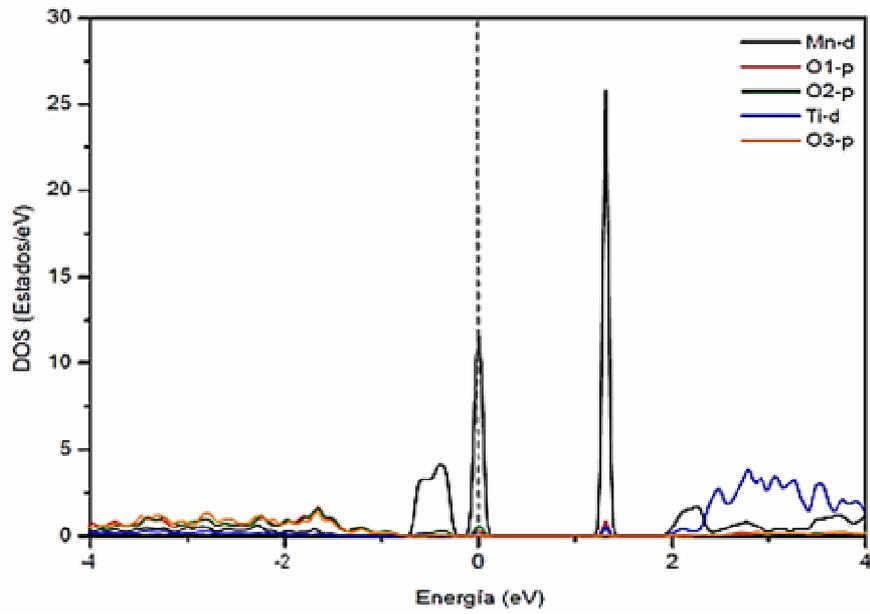


Fig.3.11.- Densidades de estados del sistema Mn:TiO₂

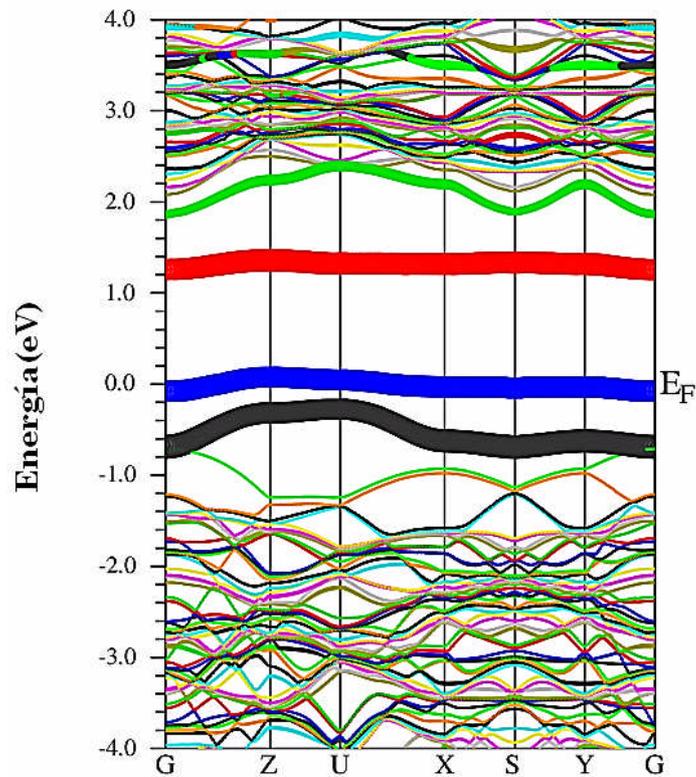


Fig.3.12 . Estructura de bandas del compuesto Mn:TiO₂

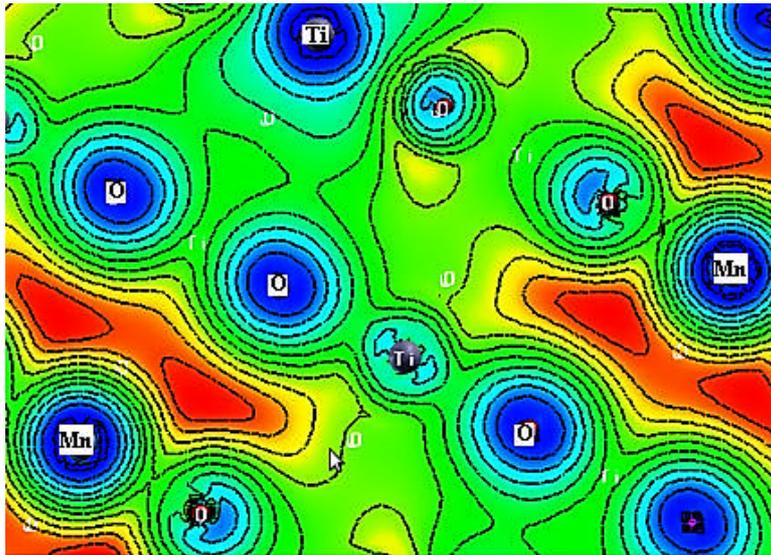


Fig. 3.13. Densidad Electrónica del Mn:TiO₂

- II. **Fe:TiO₂, Co:TiO₂ y Ni:TiO₂** El nivel de Fermi está ubicado en el tope de la banda de valencia para el Fe, Co y Ni, son 0.48eV, 0.512eV y 0.513eV, respectivamente; se pueden observar las figuras 3.14, 3.17 y 3.20. Los niveles de impurezas están ocupados por 2 electrones en el caso del Fe y 4 electrones en los casos del Co y Ni [58].

En la banda de valencia del Fe, predominan los orbitales correspondientes al átomo Fe 3d, mientras que en el caso del Co y Ni, los orbitales que predominan son los correspondientes al O- 2p.

En la banda de conducción, encontramos la contribución de los orbitales 3d de los átomos de Fe, Co y Ni, además se observan contribuciones significativas del orbital 3d del Ti en las estructuras de bandas correspondientes al Co (Ni)TiO₂. Como puede verse en las figuras 3.15, 3.18 y 3.21.

Los EDP's muestran que en el caso del Fe:TiO₂ (Fig. 3.16), la gran acumulación de nube electrónica alrededor de los enlaces de los átomos de O y Fe (Co, Ni), resalta la importancia del enlace iónico entre estos átomos, con la finalidad de mejorar la actividad fotoelectrolítica del TiO₂ en la región de luz visible. La estructura tiene forma de mancuerna y la mayor parte de la densidad de carga del átomo de Fe (Co, Ni), está cerca de los átomos de O. Los mapas de densidad de carga electrónica son mostrados en las figuras 3.19 y 3.22.

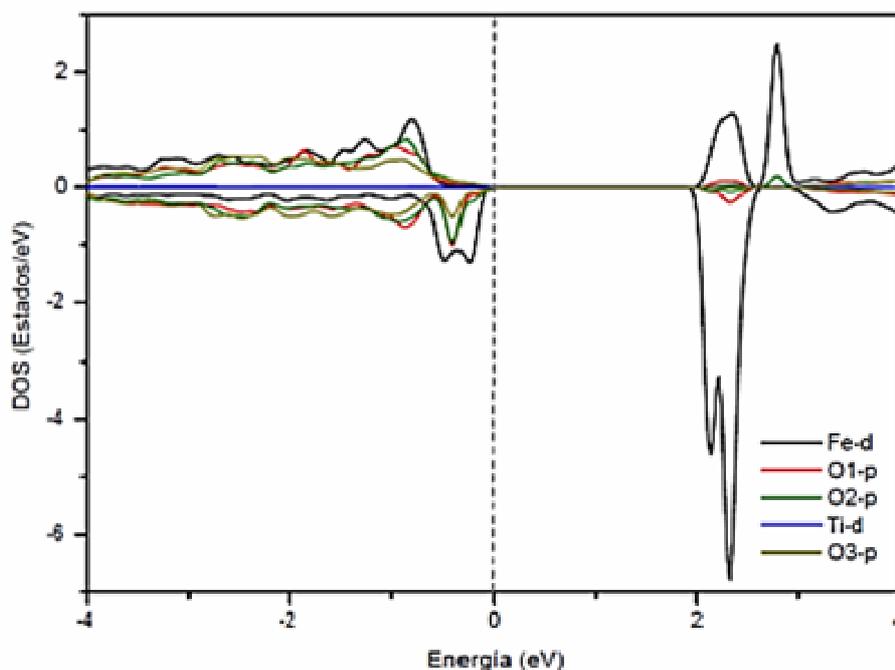


Fig.3.14.- Densidades de estados para el sistema Fe:TiO₂

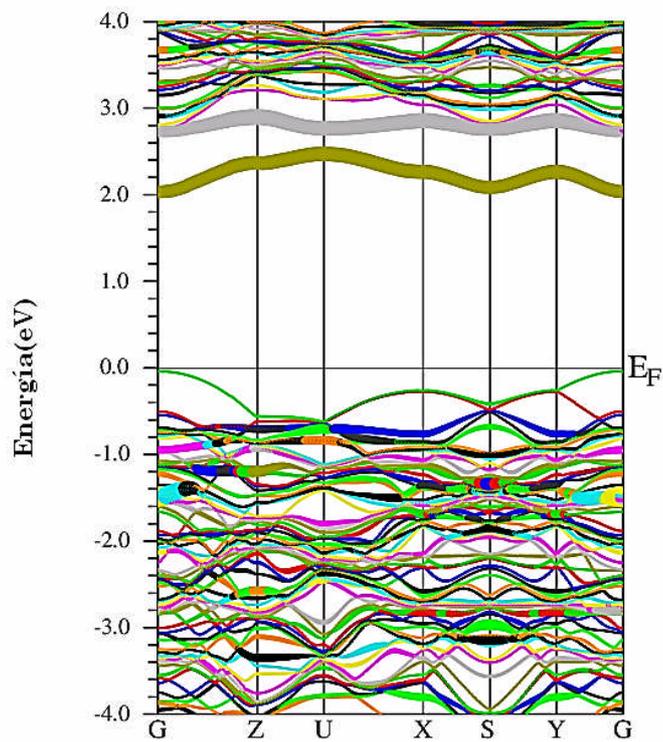


Fig. 3.15. Estructura de bandas del compuesto Fe:TiO₂

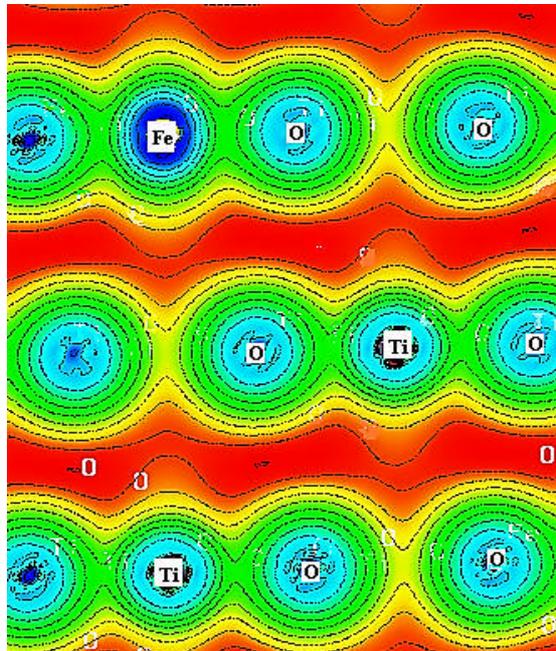


Fig. 3.16. Densidad electrónica del Fe:TiO₂

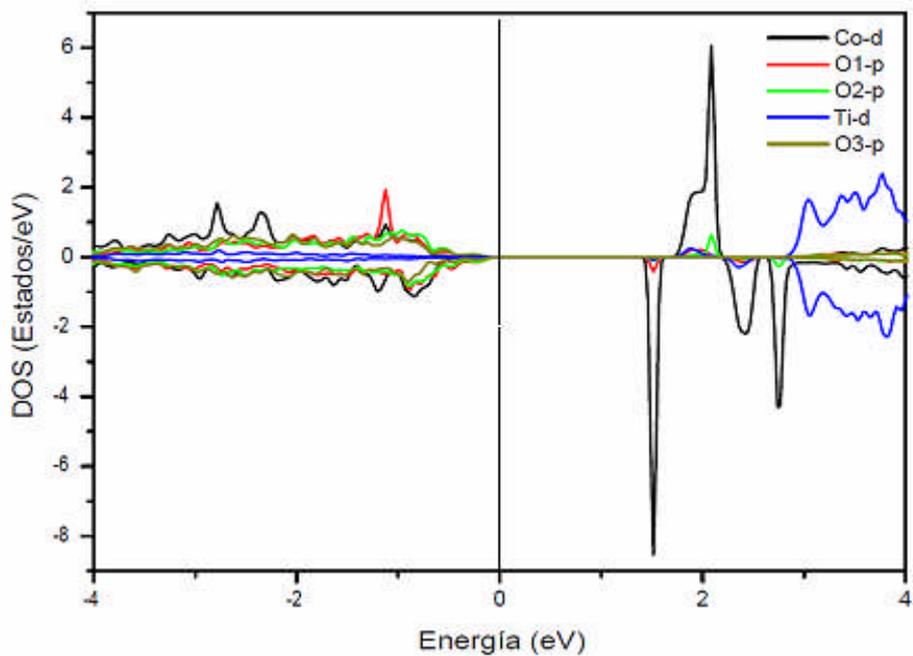


Fig. 3.17 Densidades de estados para el sistema Co:TiO₂

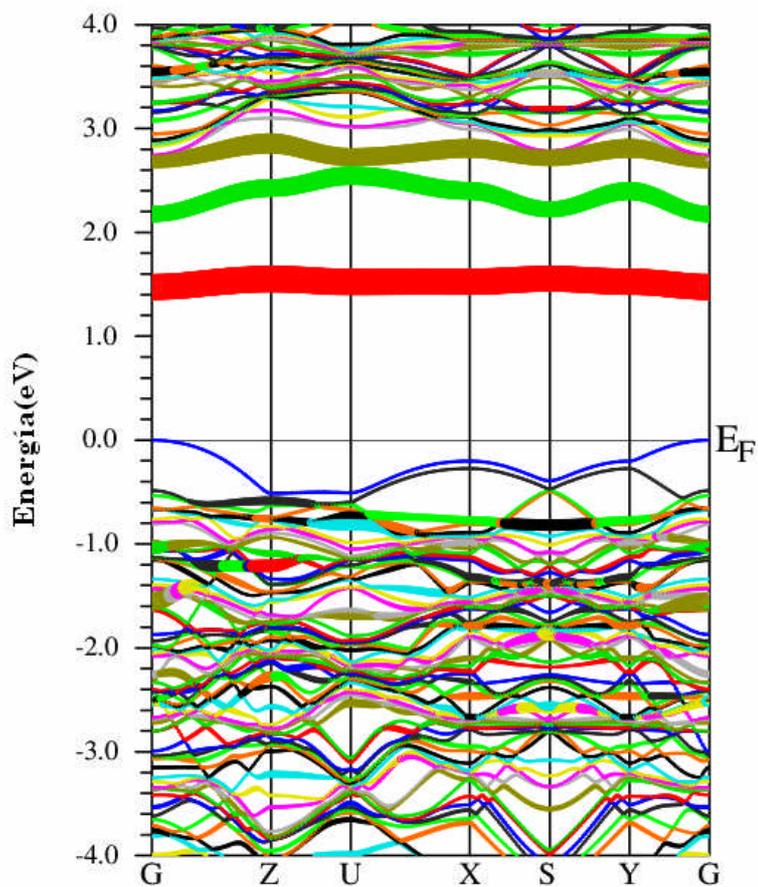


Fig. 3.18. Estructura de bandas del compuesto Co:TiO₂

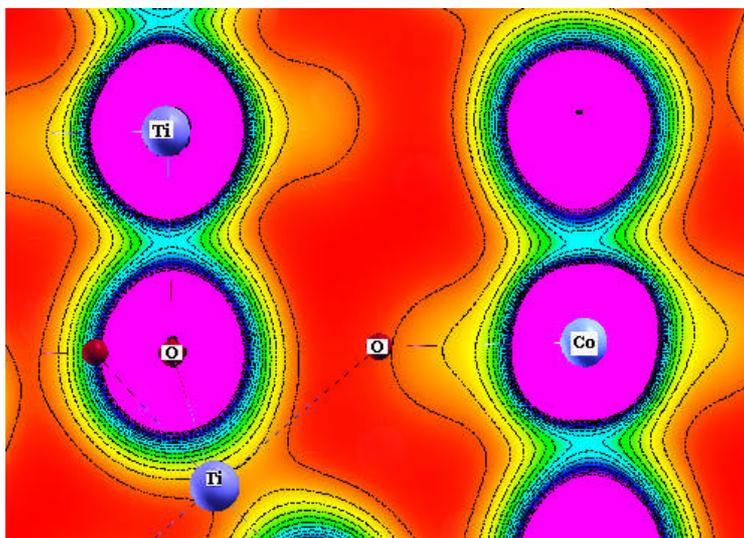


Fig.3.19.- Densidades de estados del sistema Ni:TiO₂

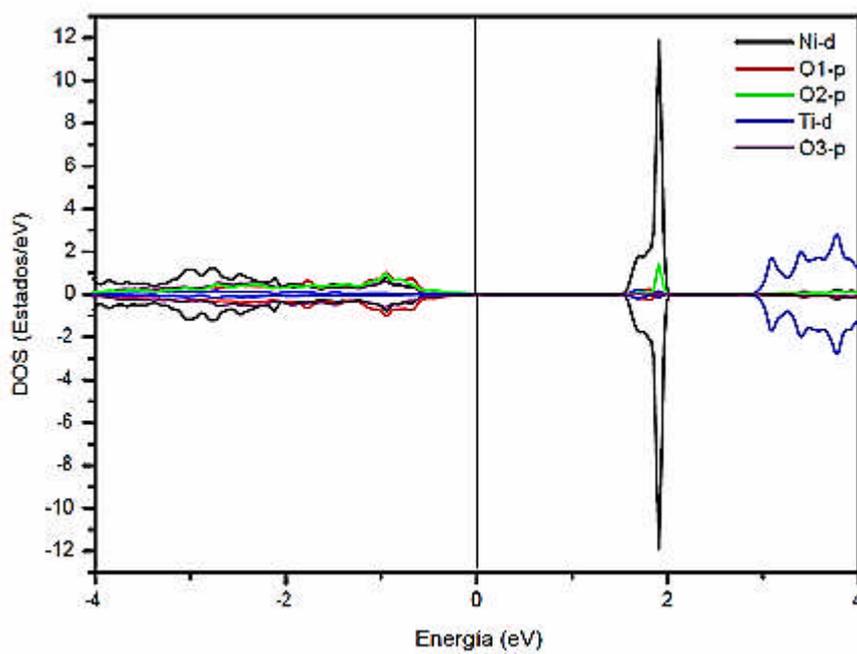


Fig.3.20.- Densidades de estados del sistema Ni:TiO₂

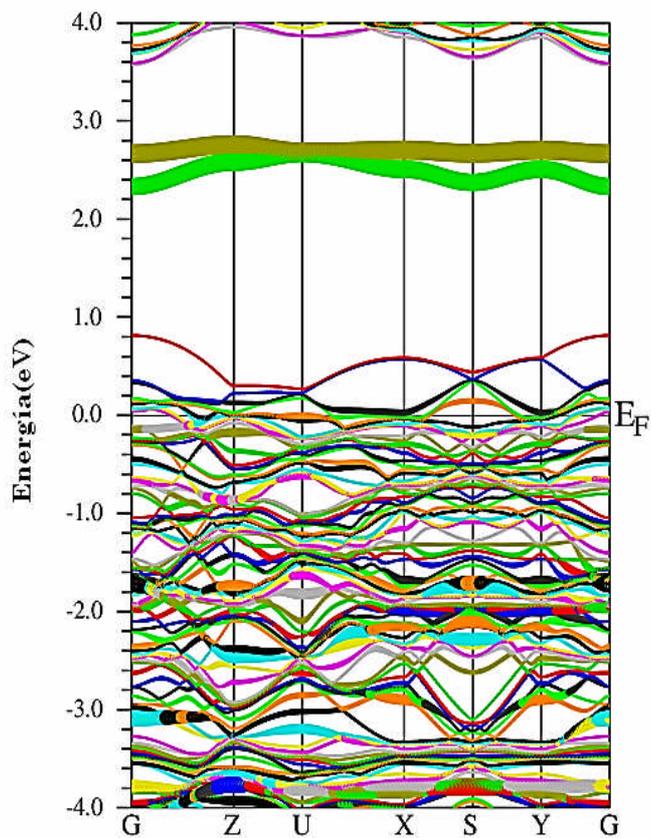


Fig. 3.21. Estructura de bandas del compuesto Ni:TiO₂

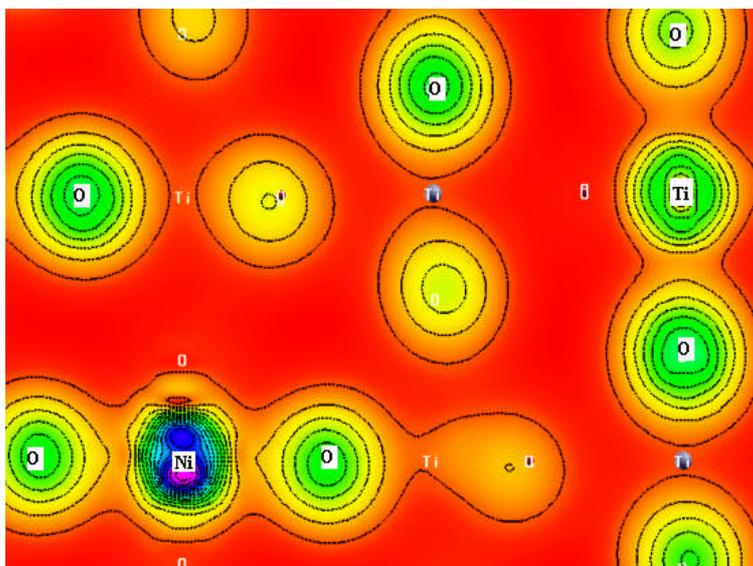


Fig. 3.22. Densidad Electrónica del Ni:TiO₂

III. **Cu:TiO₂**, El nivel de Fermi se encuentra ubicado el tope de la banda, tiene un valor aproximado de 0.412eV, tal como se observa en la Fig. 3.23. Por encima del nivel de Fermi a 2eV, los estados Ti-3d son las contribuciones más probables de electrones. Los orbitales que se encuentran muy cercanos al nivel de Fermi son correspondientes a los orbitales del Cu -3d. En el rango de -4.0eV se pueden observar los orbitales 3d correspondiente al átomo de Cu.

En las Fig.3.24 y 3.25, se muestra las bandas y densidades de carga del Cu:TiO₂, los estados 3d son estados deslocalizados, contribuyendo significativamente a la formación de la banda de valencia con los orbitales O-2p y Ti-3d, en consecuencia la mezcla de los estados Cu-3d con la banda de valencia incrementan el ancho de esta banda. Esto conlleva a un decrecimiento en la energía del band gap con respecto al TiO₂. Adicionalmente, previas investigaciones demuestran que los electrodos dopados con este material, están predispuestos favorablemente para la foto-electrólisis del agua [59].

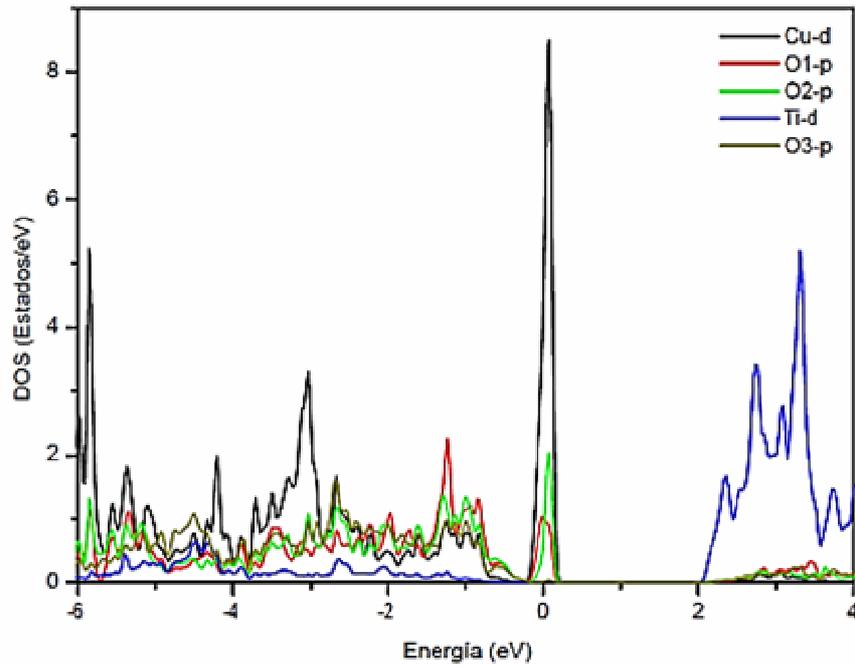


Fig.3.23.- Densidades de estados del sistema Cu:TiO₂

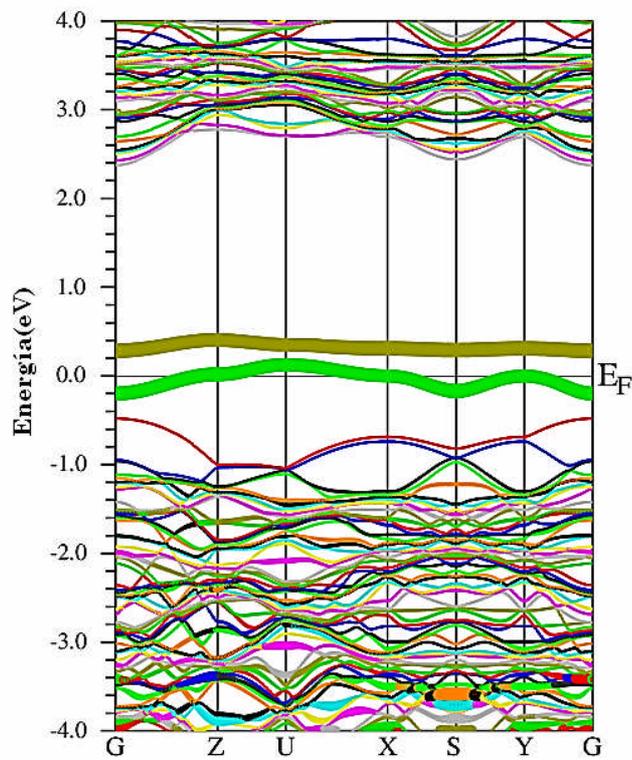


Fig.3.24. Estructura de bandas del compuesto Cu:TiO₂

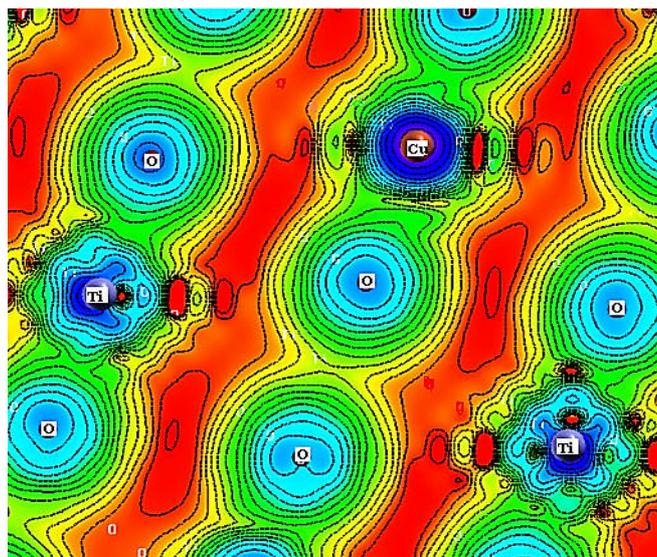


Fig. 3.25 Densidad Electrónica del Cu:TiO₂

En la Tabla 3.3 se muestran los valores calculados de los ancho de banda de energía para cada uno de los sistemas M:TiO₂ con los dopantes mencionados. Todos ellos respetan la energía requerida para realizar la foto-electrólisis en un fotoelectrodo, la cual es frecuentemente reportada como 1.6 - 2.4eV por electrón [60-61]. El rango de energías requerido para este proceso tiene un límite inferior que se establece teniendo en cuenta el umbral de la disociación del agua de 1.23eV, agregándole aproximadamente 0.25eV debido a la existencia de los sobrepotenciales electroquímicos [43].

M:TiO ₂	Band Gap (eV)	$\lambda(nm)$
Cr	1.98	626.26
Mn	1.61	772.35
Fe	1.76	704.50
Co	2.56	484.78
Ni	2.63	469.78
Cu	1.77	700.60

Tabla 3.3 – Longitudes de onda correspondientes a los anchos de bandas prohibidas los sistemas M:TiO₂

3.6 Cálculos de los sistemas de Cr:TiO₂/Cu:TiO₂ . Concentración de átomos de Cr/Cu al 4.2%.

Para realizar los cálculos de los sistemas Cr:TiO₂/Cu:TiO₂ empleamos superceldas 2x2x2 de 48 átomos (Fig.3.26), correspondientes a una concentración de impureza de 4.2% (equivalente a 2 átomos de Cr/Cu).

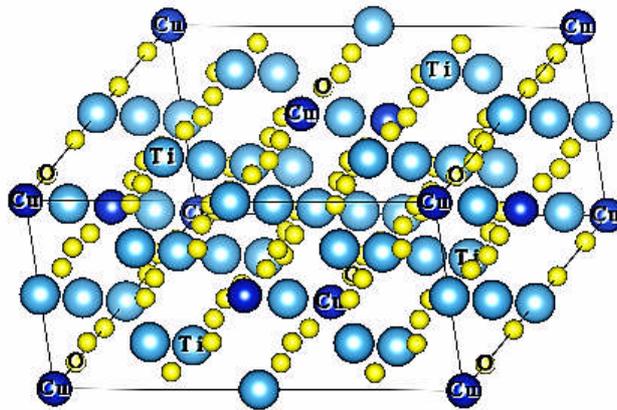


Fig.3.26 Supercelda Cu:TiO₂, con una concentración de 4.02% Las esferas azules, celestes, y amarillas representan los átomos de Cu, Ti y O, respectivamente.

El valor del band gap para los compuestos Cr:TiO₂ y Cu:TiO₂ tienen un valor de 1.46eV y 1.38eV respectivamente. De la misma manera obtenemos una longitud de onda de 849.3 nm y 898.5 nm En la Fig 3.27, se observa que tanto en la banda de valencia y conducción para ambos compuestos está formada principalmente por una mezcla de los estados O-2p, Cr(Cu)-3d, y Ti-3d. Conforme a las gráficas de las densidades de estados (DOS), encontramos el nivel de Fermi a 0.62eV y 0.38eV, respectivamente.

Para el compuesto Cu:TiO₂, el número de electrones que se encuentran en la impureza (tope superior de la banda de valencia), es de aproximadamente 2 electrones, en el caso del Cr:TiO₂ es de 5 electrones.

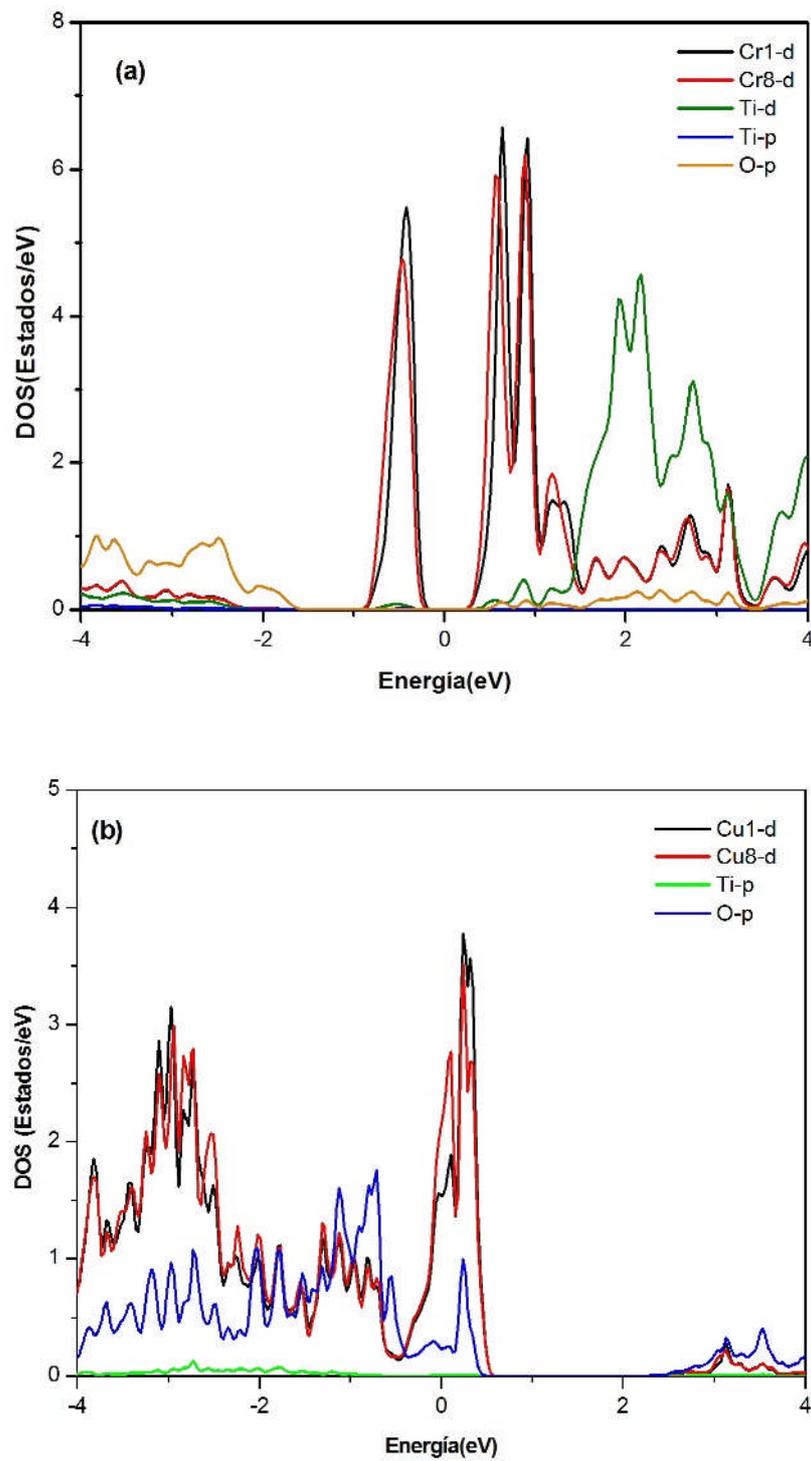


Fig.3.27- Densidades de estados de los compuestos: (a) Cr:TiO₂ y (b) Cu:TiO₂ al 4.02%

3.7 Substitución de átomos de Oxígeno. Superceldas de Cu:TiO₂.

Empleamos la misma celda de Cu:TiO₂, con la diferencia que en lugar de substituir átomos de Ti por uno de Cu, en este caso substituímos un átomo de O por otro de Cu. La supercelda contiene 48 átomos (Fig.3.28), que consisten de 8 celdas unitarias, con dimensiones $a = b = 2a$ y $c = 2c$, en fase ortorrómbica, espacio puntual $35(Cmm_2)$ correspondientes a una concentración de impureza de 8.3% (equivalente a 4 átomos de Cu).

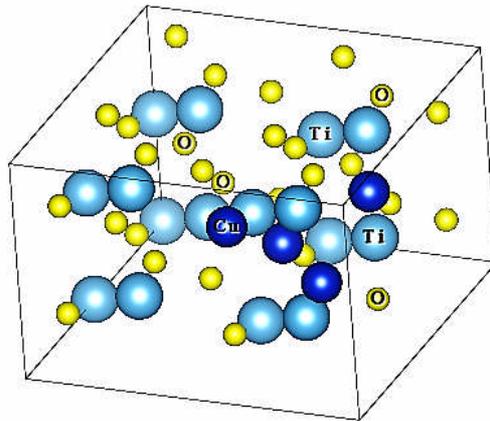


Fig.3.28 Supercelda Cu:TiO₂, con una concentración de 8.3% Las esferas azules, celestes, y amarillas representan los átomos de Cu, Ti y O, respectivamente

El valor del band gap para este compuesto de Cu:TiO₂ al 8.3%, tiene un valor de 1.03eV, lo que nos da un valor de longitud de onda equivalente aproximado de 1203nm. Se observa que la banda de valencia está formada principalmente por una mezcla de los estados O-2p y Cu-3d, y la banda de conducción consiste de estados Ti-3d.

En la Fig.3.29, se muestran las densidades de estados (DOS), donde encontramos el nivel de Fermi a 0.64eV, en la banda de conducción

encontramos las contribuciones de los orbitales Ti-3d. El número de electrones que se encuentran en la impureza (tope superior de la banda de valencia), es de aproximadamente 1 electrón.

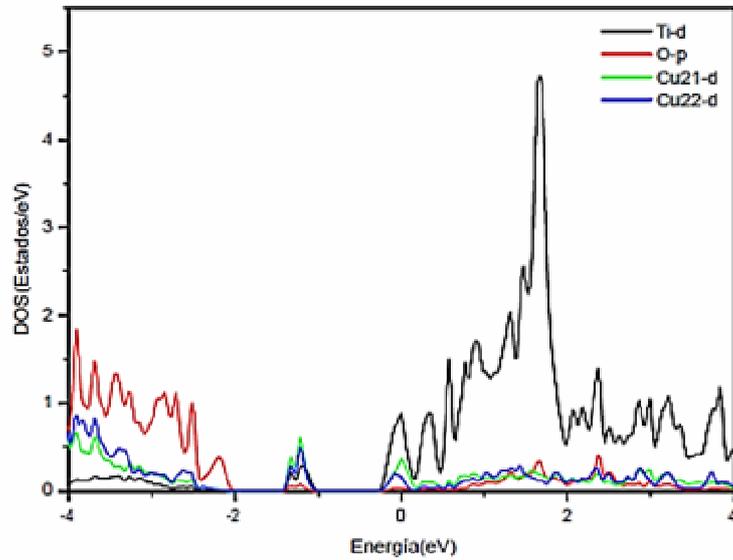


Fig.3.29 Densidades de estados del sistema Cu:TiO₂ al 8.3%

Capítulo 4

Modelización de una celda solar multijuntura.

“We are like tenant farmers chopping down the fence around our house for fuel when we should be using Nature's inexhaustible sources of energy — sun, wind and tide.... I'd put my money on the sun and solar energy. What a source of power! I hope we don't have to wait until oil and coal run out before we tackle that”.

THOMAS EDISON, attributed, Uncommon Friends: Life with Thomas Edison, Henry Ford, Harvey Firestone, Alexis Carrel & Charles Lindbergh

En el presente capítulo se introducen los fundamentos teóricos relacionados a la descripción de una celda solar, incluyendo las ecuaciones básicas que la describen y forman parte del Modelo de Arrastre y Difusión, así mismo se detalla los modelos matemáticos implementados en el código que emplearemos, para la solución de las ecuaciones de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. Finalmente presentaremos la estructura del dispositivo desarrollado, una celda solar multijuntura y los resultados obtenidos de la simulación: las gráficas de las curvas I-V, las distribuciones de densidad de portadores, y otras propiedades encontradas.

4.1 Introducción.

4.1.1 Breve historia y el progreso en la tecnología de las celdas solares.

Edmund Becquerel fue el primero en demostrar el efecto fotovoltaico en 1839. Sin embargo, no fue hasta 1883, que la primera celda solar del estado sólido fue construida por Charles Fritts, produjo el primer dispositivo de película delgada fotovoltaica mediante la aplicación de una capa de oro encima de una fina capa de selenio, además también fue uno de los primeros en reconocer el enorme potencial de los dispositivos fotovoltaicos [62]. Russell Ohl utiliza silicio por primera vez para la fabricación de celdas solares en 1939 mientras trabajaba con el silicio para el punto de contacto de los rectificadores [63]. La baja eficiencia de estas celdas limitó sus aplicaciones para la generación de energía terrestre. Sin embargo, el enorme interés entre los científicos soviéticos por las celdas solares llevó a aplicar la tecnología en el primer satélite artificial, el Sputnik [64]. Motivado por su aplicación en el espacio debido principalmente a su portabilidad y el mecanismo de generación de energía limpia, los investigadores comenzaron a trabajar en mejorar el rendimiento de las celdas solares. La crisis del petróleo de la década de 1970 comenzó a llamar la atención para encontrar fuentes alternativas de energía, este hecho inició la era moderna de las celdas solares. Se han hecho progresos significativos hacia el desarrollo de celdas solares espaciales y terrestres en las últimas décadas. Los investigadores han dedicado esfuerzos para comprender y desarrollar las propiedades fotovoltaicas en diversos tipos de materiales. Los materiales

más comunes utilizados para aplicaciones de celdas solares se han basado en el Si, GaAs, CdTe, CIGS (Copper-indium-gallium-selenide), siglas en inglés del material semiconductor $CuInGaSe_2$). Las celdas basadas en tales materiales tienen eficiencias típicas superiores al 15%. Recientemente, las células solares orgánicas también han ganado la atención. Las celdas solares basadas en Silicio y CdTe han dominado el mercado de celdas solares terrestres principalmente debido a su costo relativamente bajo, mientras que las celdas solares de semiconductores compuestos III-V de alta eficiencia han dominado las aplicaciones espaciales y en satélites. Sin embargo, su alto costo ha limitado su aplicación para el sector terrestre. Las celdas solares compuestas de semiconductores III-V de triple juntura actualmente ocupan la eficiencia récord mundial de 44% bajo luz solar concentrada de 947 soles [65]. Los progresos realizados por las diferentes tecnologías solares en los últimos 35 a 40 años se han resumido en un solo gráfico trazado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Energía, como se muestra en la Figura 4.1 [66].

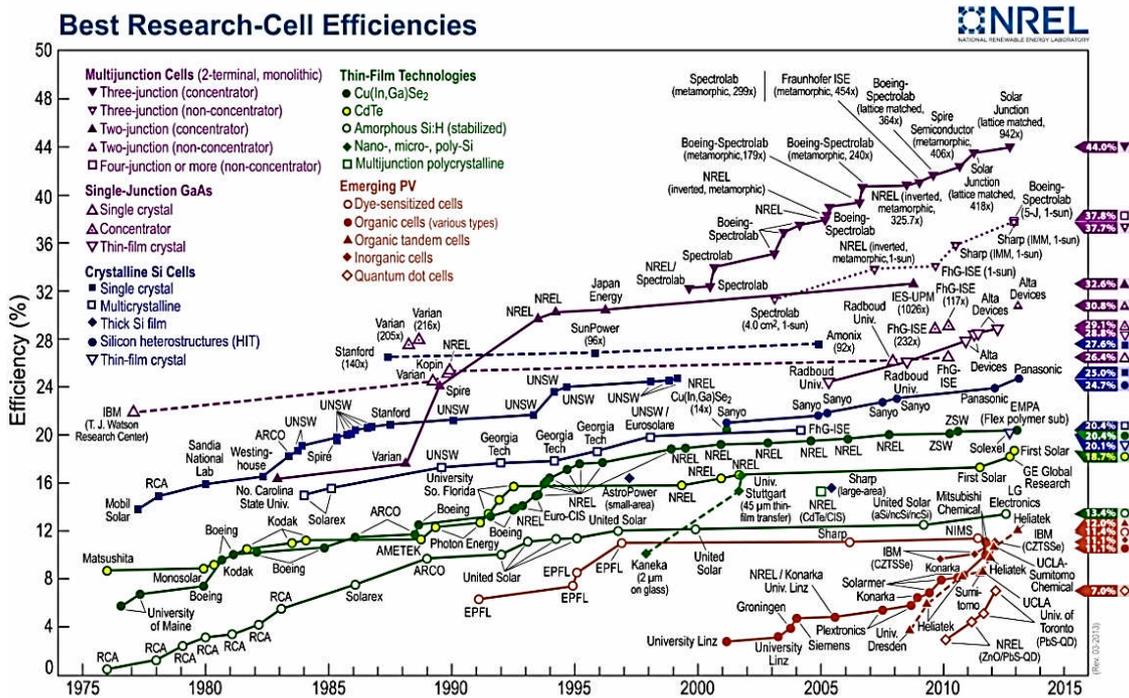


Fig. 4.1 Evolución de las diferentes tecnologías aplicadas en celdas solares, pruebas de laboratorio, en los últimos 40 años [67].

4.1.2 Espectro solar.

Un material o dispositivo tiene características fotovoltaicas cuando la exposición del mismo a la luz, que puede ser absorbida por el material es capaz de transformar la energía de los fotones en energía eléctrica de modo de obtener una corriente y un voltaje [68]. Asimismo, la naturaleza espectral de la luz solar es importante para el diseño de celdas solares, siendo indispensable, debido a que depende directamente de las características de los materiales para estas aplicaciones.

Es una buena aproximación considerar que el Sol actúa como un emisor perfecto de radiación (cuerpo negro) a una temperatura cercana a los 5800 K. Cuando la radiación pasa a través de la atmósfera de la Tierra, es atenuada en su intensidad por diversos procesos que se producen a lo largo

de su recorrido a través de la misma. Estos procesos son: absorción selectiva de los gases y vapor de agua, la dispersión molecular (o de Rayleigh) y la dispersión por aerosoles (o de Mie). El resultado de todos estos procesos es la descomposición de la radiación solar incidente en componentes diferenciadas.

Los coeficientes de masa de aire (AM, Air mass siglas en inglés), se clasifican en: la masa de aire AM0 (*air mass 0*) como la ausencia de atenuación atmosférica de la irradiancia solar a 1 UA (unidad astronómica=1,496x10⁸ km) del Sol. La distribución espectral AM0 difiere del caso ideal para un cuerpo negro, lo cual se debe a efectos como la variación de la transmitancia de la atmósfera solar para diferentes longitudes de onda.

En condiciones atmosféricas claras el parámetro más importante para la determinación de la potencia total es la longitud del camino que recorre la luz a través de la atmósfera. Cuando el Sol se encuentra en dirección vertical, el camino es mínimo y se puede decir que la radiación que llega a la superficie de la Tierra es AM1 (*air mass1*).

Para radiaciones solares incidentes con el ángulo cenital ϕ relativa a la normal de la superficie de la Tierra, el coeficiente de masa de aire es definido como:

$$AM = \frac{1}{\cos \phi} \quad (4.1)$$

Las masas de aire estándar espacial, terrestre y la luz del Sol concentrada son definidas como AM0, AM1.5G (global) y AM1.5D (directa), y sus

respectivos espectros son mostrados en la Fig. 4.2 [69]. Las correspondientes intensidades incidentes para AM0, AM1.5G y AM1.5D son $\sim 1356 \text{ W/m}^2$, $\sim 1003 \text{ W/m}^2$ y $\sim 887 \text{ W/m}^2$ respectivamente.

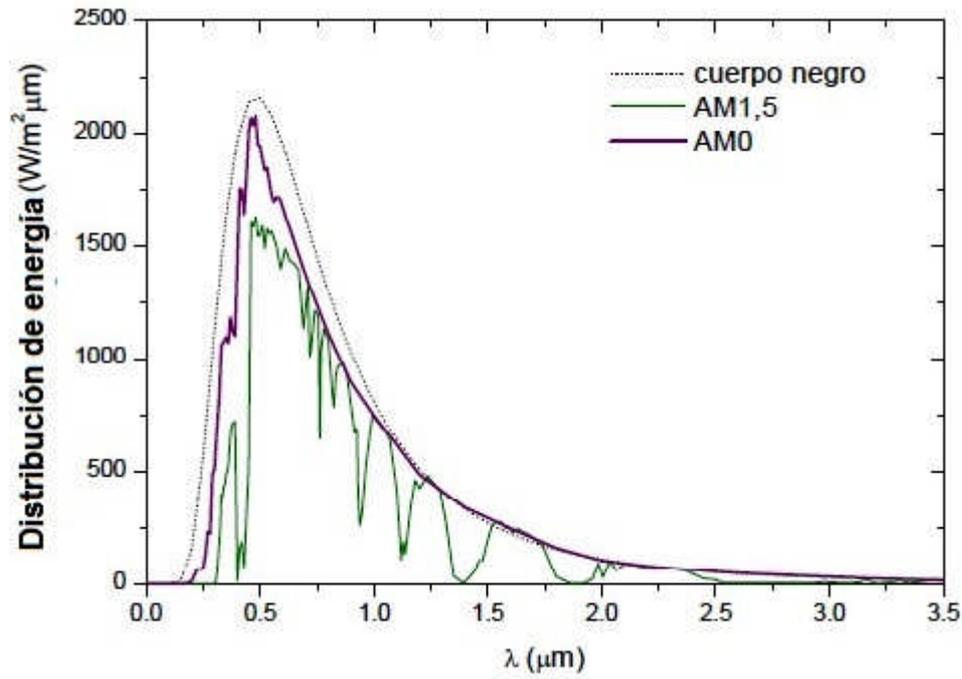


Fig. 4.2 Distribución espectral de la radiación solar.

Las eficiencias calculadas teóricamente de los espectros AM1.5G y AM0 están en función del ancho de banda prohibida de los semiconductores, son mostrados en la Fig.4.3. Los anchos de banda prohibida óptimos para el AM1.5G y AM0 son 1.4eV y 1.6eV respectivamente. Estas eficiencias teóricas ignoran las pérdidas debido a las superficies de recombinación, coeficientes de absorción, espesores de la celda y la influencia de las propiedades del material las cuales están relacionadas a las pérdidas de recombinación en una celda solar.

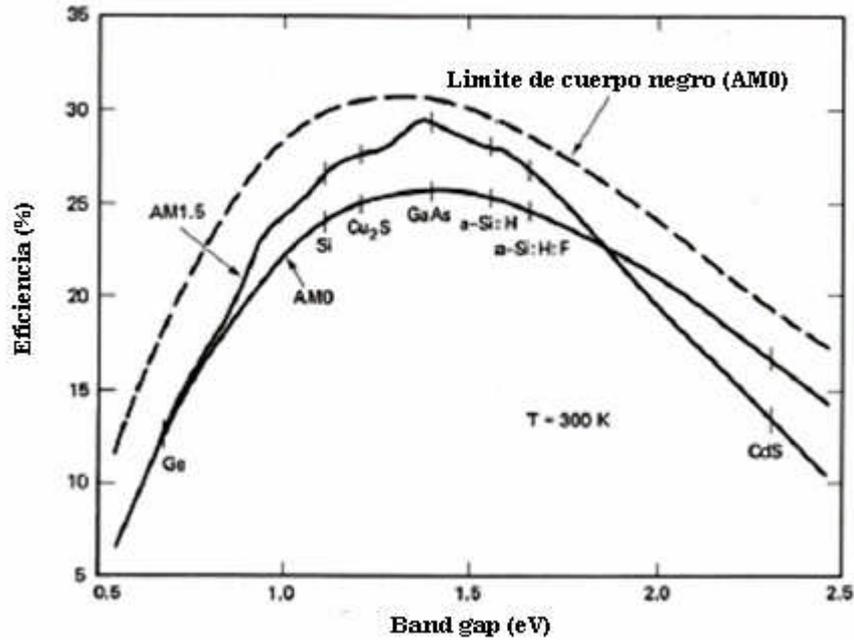


Fig. 4.3. Eficiencia vs ancho de banda prohibida para los espectros AM0 y AM1.5G.

4.1.3 El nivel de Fermi.

En equilibrio térmico, la función de Fermi proporciona la probabilidad de que un dado nivel de energía E este ocupado por un electrón y está dado por:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (4.2)$$

Donde E_f , es denominada la energía de Fermi, k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta en Kelvin.

4.1.4 Densidad de estados para electrones y huecos.

Los semiconductores están definidos como materiales en los que la banda de valencia se encuentra llena de electrones y la banda de conducción está vacía a 0K, a ciertas temperaturas algunos de los electrones abandonan la banda de valencia y ocupan la banda de conducción. La banda de valencia se

queda entonces con algunos lugares sin ocupar. Cuando se discuten las propiedades de la banda de valencia, se introduce el término huecos, debido a que son la representación para esta banda con electrones perdidos, y conducen para el transporte de carga y flujo de corriente.

La densidad de estados para los electrones en la banda de conducción y para huecos en la banda de valencia, representa la cantidad de estados de energía permitida por unidad de volumen, y puede ser obtenida mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger, en la que para simplificar los cálculos se puede asumir que la partícula se mueve libremente en un semiconductor, por lo que $N(E)$ es el número de niveles de energía permitidos para electrones por unidad de volumen en la banda de conducción. Esta cantidad puede ser descrita de la siguiente manera:

$$N(E)dE = \frac{8\pi\sqrt{2}(m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} dE \quad (4.3)$$

Donde, h es la constante de Planck, m_n^* es la masa efectiva de los electrones y E es la energía de la banda de conducción. El número de estados permitidos es proporcional a la raíz cuadrada de la diferencia de la energía entre el borde E_c y una energía cualquiera E en la banda de conducción.

Podemos utilizar las ecuaciones (4.2) y (4.3) para calcular el número n de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción, y se encuentra la siguiente expresión,

$$n = \int_{E_c}^{E_{\max}} f(E)N(E)dE \quad (4.4)$$

Para hallar la solución de la ecuación anterior haremos dos simplificaciones, debido a que a temperatura ambiente $E - E_f \gg kT$. Podemos aproximar,

$$\approx \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Debido a que casi no hay estados ocupados en E_{\max} podemos seleccionar un límite de integración infinito en lugar de E_{\max} , entonces

$$n = \frac{8\pi\sqrt{2}(m_n^*)^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{E_f}{kT}\right) \int_0^\infty (E - E_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (4.6)$$

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (4.7)$$

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \quad (4.8)$$

La expresión que se encuentra antes de la función exponencial, en la ecuación (4.7) es denominada la densidad efectiva de estados, N_c , de electrones en la banda de conducción. El número de huecos en la banda de valencia puede ser calculado de la misma manera,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right) \quad (4.9)$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right) \quad (4.10)$$

Donde, N_v es la densidad efectiva de huecos en la banda de valencia [71].

4.1.5 Cuasi niveles de Fermi.

En equilibrio la distribución de electrones y huecos está dada por la función de Fermi, que se define una vez que se conoce el nivel de Fermi. Si los electrones y huecos son inyectados en un semiconductor, ya sea por contactos externos o mediante excitación óptica, el sistema no puede estar en equilibrio, entonces la función de Fermi que se emplea en equilibrio no puede ser utilizada, ya que no describirá la ocupación de los estados. Por medio de los cuasi niveles de Fermi pueden describirse la ocupación de electrones y huecos, a través de las siguientes suposiciones:

- Los electrones están esencialmente en equilibrio térmico en la banda de conducción y los huecos en exceso se hallan en equilibrio en la banda de valencia esto significa que los electrones no están ganando ni perdiendo energía de los átomos de la red cristalina.
- El tiempo de recombinación electrón- hueco es mucho mayor que el tiempo para que los electrones y huecos alcancen el equilibrio dentro de las bandas de conducción y valencia, respectivamente [70-72].

En este sentido, los electrones y huecos en cuasi-equilibrio pueden representarse por una función de Fermi f^e para los electrones y una función de fermi para los huecos f^h . Entonces tenemos,

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_e(E) f^e(E) dE \quad (4.11)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_h(E) f^h(E) dE \quad (4.12)$$

Donde,

$$f^e(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_{f_n}}{k_B T}\right) + 1} \quad (4.13)$$

$$f^h(E) = 1 - f^v(E) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_{f_p}}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{f_p} - E}{k_B T}\right) + 1} \quad (4.14)$$

En equilibrio $E_{f_n} = E_{f_p}$, si los electrones y huecos en exceso se inyectan en el semiconductor el nivel de Fermi de electrón E_{f_n} se mueve hacia la banda de conducción, mientras que el nivel de Fermi de huecos E_{f_p} lo hace hacia la banda de valencia.

4.2. Modelo de difusión y arrastre.

El modelo de difusión y arrastre es uno de los más simples modelos que describe el transporte clásico de portadores de carga en un semiconductor.

4.2.1 Transporte de portadores móviles.

En un semiconductor, la circulación de corriente se produce por el movimiento de sus portadores libres. Esta corriente surge por la acción del campo eléctrico debido a un potencial externo aplicado E , y al movimiento de los portadores como consecuencia de un gradiente de concentración en la densidad de carga, los electrones y huecos, se mueven en sentido del gradiente de concentración que van de regiones de mayor concentración a

regiones de menor concentración para favorecer el equilibrio de las cargas; este movimiento genera una corriente proporcional al gradiente de concentración [73].

Estos mecanismos de transporte son denominados corrientes de arrastre “Drift” y difusión “Diffusion”, respectivamente, la suma de ambos proporciona la corriente total que existe en un dispositivo semiconductor. Las ecuaciones (4.15) y (4.16) describen la corriente total para los electrones y huecos, se detallan a continuación:

$$J_n = q.n.\mu_n.E + q.D_n \nabla n \quad (4.15)$$

$$J_p = q.n.\mu_p.E - q.D_p \nabla p \quad (4.16)$$

Donde μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y huecos, q es la carga del electrón, E es el campo eléctrico, D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y huecos, respectivamente. Podemos relacionar el campo eléctrico E y el potencial electrostático V , mediante la siguiente ecuación:

$$E = -\nabla V \quad (4.17)$$

Existe una relación que vincula los coeficientes de difusión con los coeficientes de movilidad, llamada “Relación de Einstein”, la que se describe de la siguiente manera:

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{kT}{q} \quad (4.18)$$

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \quad (4.19)$$

4.2.2 Ecuaciones básicas de difusión y arrastre

Para realizar la descripción del comportamiento de un dispositivo semiconductor, nos basaremos en tres ecuaciones fundamentales, la ecuación de Poisson (4.20) y las ecuaciones de continuidad para electrones (4.21) y huecos (4.22). Entre ellas se forma un sistema de ecuaciones, que es necesario resolver para conocer el potencial electrostático y la densidad de portadores.

$$-\nabla(\varepsilon \cdot \nabla V) = q(p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_n - G^{TOT} \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_p - G^{TOT} \quad (4.22)$$

Donde V es el potencial electrostático, ε es la permitividad dieléctrica del material, N_D^+ y N_A^- son las concentraciones de las impurezas donoras y aceptoras ionizadas, J_n y J_p representan los vectores densidades de corriente de electrones y huecos respectivamente, y G^{TOT} es la tasa neta de recombinación-generación.

La ecuación de Poisson describe la variación del potencial electrostático a través de un dispositivo semiconductor, causado por la distribución de la densidad de carga neta en el material. La densidad de carga en el dispositivo depende de la densidad de portadores libres y de las densidades de las impurezas ionizadas. Las impurezas donoras están cargadas

positivamente, dado que cedieron un electrón, mientras que las impurezas aceptoras están cargadas negativamente, dado que capturaron un electrón.

Las ecuaciones de continuidad, describen la evolución en el tiempo de las densidades de los portadores debido al transporte de carga y a los procesos de recombinación-generación.

4.2.3 Tipos de Interfaces en las celdas solares.

En un dispositivo fotovoltaico se pueden presentar las siguientes interfaces:

- **Homojunturas**, la celda solar convencional de Si, está formada por una homojuntura, la que consiste en la unión de dos regiones: una región frontal, el emisor y una región posterior, la base. Entre estas dos regiones neutrales, existe una región de vaciamiento de carga volumétrica espacial (space charge region), conocida como juntura, formándose una barrera de potencial que da lugar a un campo eléctrico ($> 10^4$ V/cm).

Los detalles típicos del diagrama de bandas se muestran en la Figura 4.4 la región de vaciamiento, la banda de conducción E_c , el nivel de Fermi E_f , la banda de valencia E_v .

Físicamente se puede pensar que el potencial de difusión resulta de la transferencia mediante la difusión de electrones (huecos) de la zona n (p) a la zona p (n), es decir desde una zona donde son mayoritarios a otra

donde son minoritarios. El equilibrio se alcanza cuando el nivel de Fermi resulta constante.

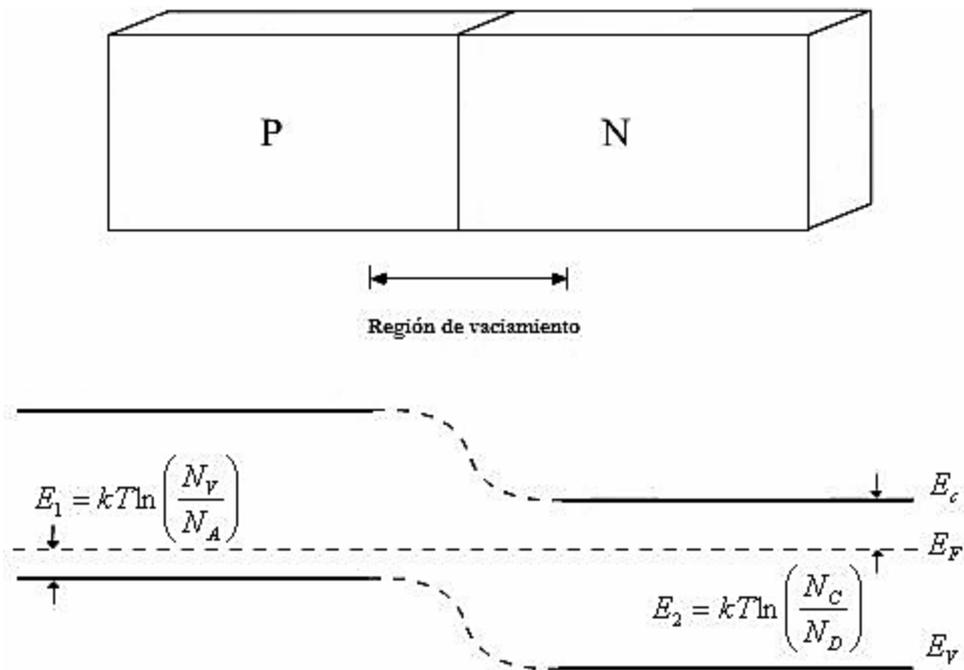


Fig.4.4 Diagrama de bandas de una homojuntura p-n en equilibrio termodinámico[72].

- **Heterojunturas**, una heterojuntura es una juntura formada entre dos semiconductores distintos con diferentes anchos de banda prohibida y afinidades electrónicas χ_s . Una manera de elaborarla es mediante el crecimiento epitaxial de un semiconductor sobre el otro. La energía de las bandas de valencia y de conducción presenta discontinuidades en la interfaz de una heteroestructura, debido a los diferentes valores de gap y de afinidad electrónica.

Un diagrama común para una heterojuntura se muestra en la Fig 4.5 (a), donde el material tipo p (E_{g1}) tiene menor band gap que el material tipo n (E_{g2}).

Existen tres parámetros relevantes en las uniones, la función trabajo (ϕ_s) (la que se define como la diferencia entre el nivel de vacío y E_f), la afinidad electrónica y el band gap.

En el caso de las heterojunturas estas cantidades pueden ser todas diferentes, además del dopaje. Cuando los dos materiales se unen el nivel de Fermi debe ser constante en todo el sistema en condiciones de equilibrio térmico. Este requerimiento da lugar a la aparición de un potencial electrostático equivalente a la diferencia de funciones trabajo. La distribución espacial de este potencial puede ser calculada en términos de carga acumulada y faltante en las regiones de transición a ambos lados de la juntura. En las heterojunturas se forma una discontinuidad en la unión de las bandas de conducción equivalente a la diferencia entre las afinidades, y una discontinuidad en la banda de valencia que depende de la diferencia de los anchos de banda prohibida y las afinidades.

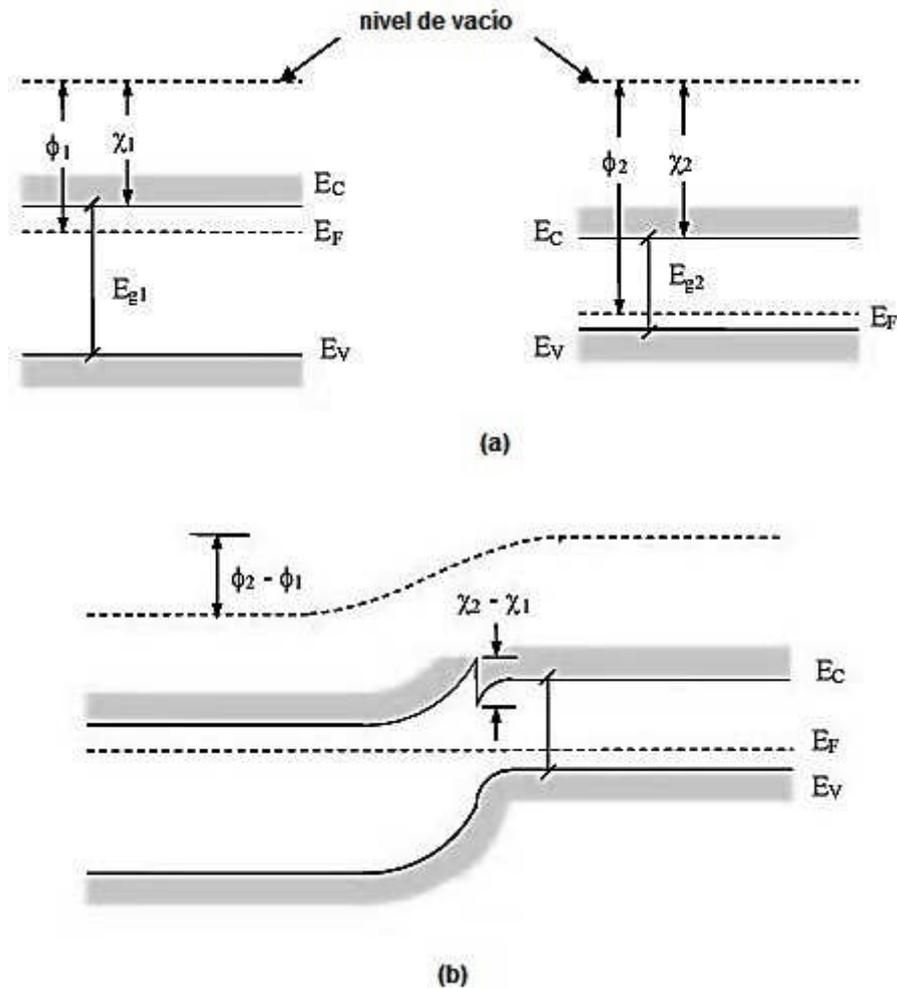


Fig. 4.5 Diagrama de bandas de: (a) dos semiconductores aislados distintos, uno tipo n y el otro tipo p , (b) una heterojuntura formada por la unión de dos piezas.

La barrera que se observa en la banda de conducción de la Figura 4.5(b) no es conveniente para dispositivos fotovoltaicos ya que puede bloquear los electrones que fluyen de la zona p a la zona n . Este puede dificultar a la región p su contribución a la fotocorriente. Afortunadamente, esta barrera puede ser evitada mediante una apropiada combinación de afinidades electrónicas y dopados [74].

Se debe tener en cuenta también que pueden existir diferencias en la estructura cristalina de los dos semiconductores, formándose defectos a

causa del desajuste entre las constantes de las dos redes. Estos defectos introducen niveles en el ancho de banda prohibida que pueden actuar como centros de recombinación. Por lo tanto para producir heterojunturas con buenas propiedades electrónicas es esencial utilizar semiconductores con estructura cristalina y parámetro de red similares.

4.2.4 Estructura de una celda solar multijuntura.

Una celda solar de juntura múltiple consiste en múltiples sub-celdas individuales que se apilan una encima de la otra para formar una conexión en serie [75-76]. Las sub-celdas individuales están conectadas entre sí a través de uniones o junturas túnel, que están diseñadas para tener muy baja resistencia en serie debido principalmente a su alto dopado.

Estas uniones túnel suelen ser muy delgadas para permitir que el mecanismo de efecto túnel permita dominar el transporte de portadores mayoritarios.

Uno de los criterios de diseño más importantes en la optimización del rendimiento de una celda solar de juntura múltiple es alcanzar la condición de ajuste de corriente (*current – matching*) entre las sub-celdas. El ajuste de corriente permite extraer el mejor rendimiento de una celda solar de juntura múltiple, permitiendo la adición lineal de los voltajes de circuito abierto de las respectivos sub-celdas. Las celdas solares multijunturas son típicamente ajustadas por la corriente mediante la optimización del dopaje y los espesores de las diferentes capas en cada sub-celda.

4.2.5 Características de una celda solar.

Para describir una celda solar bajo iluminación, partimos de la ecuación simple de un diodo, la corriente de salida J puede ser expresada como:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right) - J_{ph} \quad (4.23)$$

Donde J es la densidad de corriente, V es la tensión, J_{ph} es la densidad de corriente foto generada, J_0 es la corriente de saturación, n es el factor de idealidad del diodo, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El primer término del lado derecho de la ecuación representa la corriente oscura del diodo J_{dark} . La densidad de corriente fotogenerada J_{ph} es casi igual a la densidad de cortocircuito J_{sc} de una celda solar para obtener una buena aproximación.

En la Figura 4.6, están representadas, la curva característica de corriente - tensión (I-V) de una celda solar de una juntura simple bajo iluminación (curva roja) y sin iluminación (curva azul).

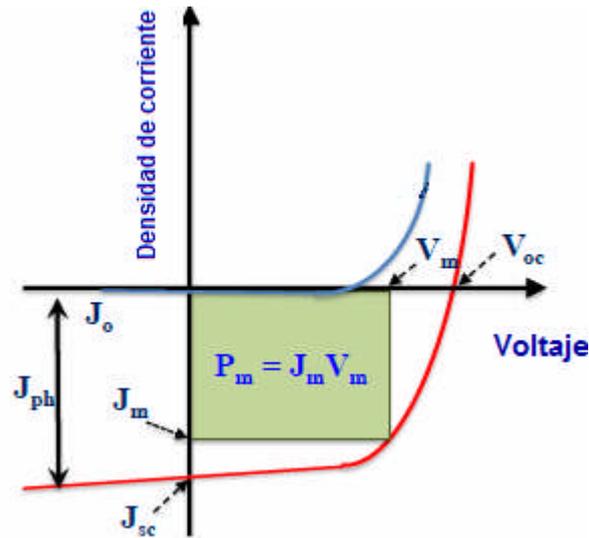


Fig.4.6. Esquema corriente-voltaje característico (IV) de una celda solar bajo iluminación (curva roja) y sin iluminación u oscura (curva azul)

Bajo iluminación, la generación de pares electrón- hueco no incrementaría significativamente la concentración de portadores mayoritarios; sin embargo, la concentración de portadores minoritarios incrementa, causando que los cuasi niveles de Fermi se separen. Esta separación en los cuasi niveles de Fermi crean el voltaje de circuito abierto, que es definido como la diferencia de potencial máxima a través de la celda solar bajo las condiciones de circuito abierto y puede ser expresado como:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (4.24)$$

La potencia máxima de una celda solar es obtenida cuando la resistencia de la carga es seleccionada de tal manera que esto permite que el producto de la corriente y el voltaje sean maximizados y no cada uno de ellos en forma individual. En este punto en el cual la potencia de salida es maximizada es denominada el Punto de Potencia Máxima, y puede ser expresada como:

$$P_m = J_m \times V_m \quad (4.25)$$

Donde J_m y V_m son la densidad de corriente y el voltaje para el punto de potencia máxima respectivamente. La región sombreada en la Fig.4.6 representa el producto $J_m \times V_m$.

El factor de llenado (Fill Factor, FF , siglas en inglés) es otro parámetro importante en las celdas solares. Gráficamente, sirve para medir cuán cercano es, a la curva característica J-V que debe estar conforme a la forma rectangular ideal. Este factor normalmente se encuentra en el rango de 0.75 a 0.85 y puede ser expresado como:

$$FF = \frac{V_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (4.26)$$

La eficiencia de una celda solar (η) describe su capacidad para convertir eficientemente fotones incidentes en potencia eléctrica de salida. Esto puede ser definido como la cantidad de la densidad de potencia máxima liberada (P_m) como una fracción de la densidad de potencia de luz solar incidente (P_{in}) y puede ser expresada como:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m V_m}{P_{in}} = \frac{FF J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (4.27)$$

4.3 Modelización de una celda solar.

4.3.1. Método de elementos finitos. El código empleado.

El análisis por medio de elementos finitos es uno de los más utilizados, cuando se trata de modelizar celdas solares, como este método nos permite variar múltiples parámetros simultáneamente, como por ejemplo: tiempo de vida media de portadores, velocidades de recombinación, band gap, composición de materiales, concentración de dopado, espesor de capas, etc.

Esta plataforma de simulación hace capaz la investigación de los parámetros individualmente, tanto como los parámetros en conjunto, en un ambiente mucho más rápido comparado con las soluciones analíticas, las cuales dependiendo de la complejidad del problema pueden no existir.

El proceso de modelización, para la optimización del diseño de nuestra celda solar multijuntura fue llevado a cabo, con un código de modelización numérica. El propósito general es el análisis con elementos finitos en 2D/3D y la modelización de dispositivos semiconductores [77]. El método de elementos finitos (FEM), siglas en inglés Finite-Element Method, es una técnica numérica para encontrar soluciones aproximadas en problemas de contorno. Análoga a la idea de conectar pequeñas líneas rectas para formar un círculo, FEM combina ecuaciones elementales sobre muchos subdominios, denominados elementos finitos, para lograr aproximarse a una ecuación más compleja sobre un gran dominio. Para la modelización de una celda solar, las simulaciones 2D, fueron realizadas usando este código, se resuelven ecuaciones entrelazadas, incluyéndose la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. Los elementos finitos son representados a través de un diseño de malla en la estructura del dispositivo, donde la densidad de los puntos de malla y el arreglo del espaciamiento entre ellos deben ser definidos. Por ejemplo, las regiones de un dispositivo que son más sensibles en su comportamiento, pueden ser asignados mediante un diseño de malla más denso. En una celda solar, las regiones con alta densidad de mallas, incluyen la mayoría de interfaces, las capas frontales y las junturas túnel.

Como se mencionó anteriormente, las ecuaciones de Poisson y la ecuación de continuidad para electrones y huecos, son resueltas por el código usando FEM.

La ecuación de Poisson es expresada de la siguiente manera:

$$-\nabla\left(\frac{\epsilon_0\epsilon_{dc}}{q}\nabla V\right)=-n+p+N_D(1-f_D)-N_A f_A+\sum_j N_{ij}(\delta_j-f_{ij}) \quad (4.28)$$

Donde V es el potencial eléctrico, la constante dieléctrica en el vacío ϵ_0 , constante dieléctrica a baja frecuencia ϵ_{dc} , la carga electrónica q , las concentraciones de electrones y huecos n y p , N_D y N_A la densidad de estados superficiales donores y aceptores, f_D y f_A ocupaciones del nivel donor y aceptor, respectivamente, N_{ij} la densidad de la trampa j -ésima, f_{ij} el j -ésimo nivel de ocupación, δ_j es 1, para las trampas donoras y 0, para las trampas tipo aceptoras. Las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos son expresadas como:

$$\nabla J_n-\sum_j R_n^{ij}-R_{sp}-R_{st}+R_{au}+G_{opt}(t)=\frac{\partial n}{\partial t}+N_D\frac{\partial f_D}{\partial t} \quad (4.29)$$

$$\nabla J_p-\sum_j R_p^{ij}-R_{sp}-R_{st}+R_{au}+G_{opt}(t)=\frac{\partial p}{\partial t}+N_A\frac{\partial f_A}{\partial t} \quad (4.30)$$

Donde J_n y J_p son las densidades de corriente de los electrones y huecos, respectivamente. R_n^{ij} y R_p^{ij} son las tasas de recombinación de electrones y huecos por unidad de volumen en de la trampa profunda j -ésima, respectivamente. G_{opt} , es la tasa de generación óptica, R_{sp} , R_{st} y R_{au} son las tasas de recombinación espontaneas, las tasas de recombinación

estimuladas y la tasa de recombinación Auger por unidad de volumen, respectivamente.

4.3.2 Plataforma de Modelización.

Los archivos más importantes en un proyecto de simulación incluyen: (i) archivo *layer*, (ii) archivo *sol* y el (iii) archivo *plt*.

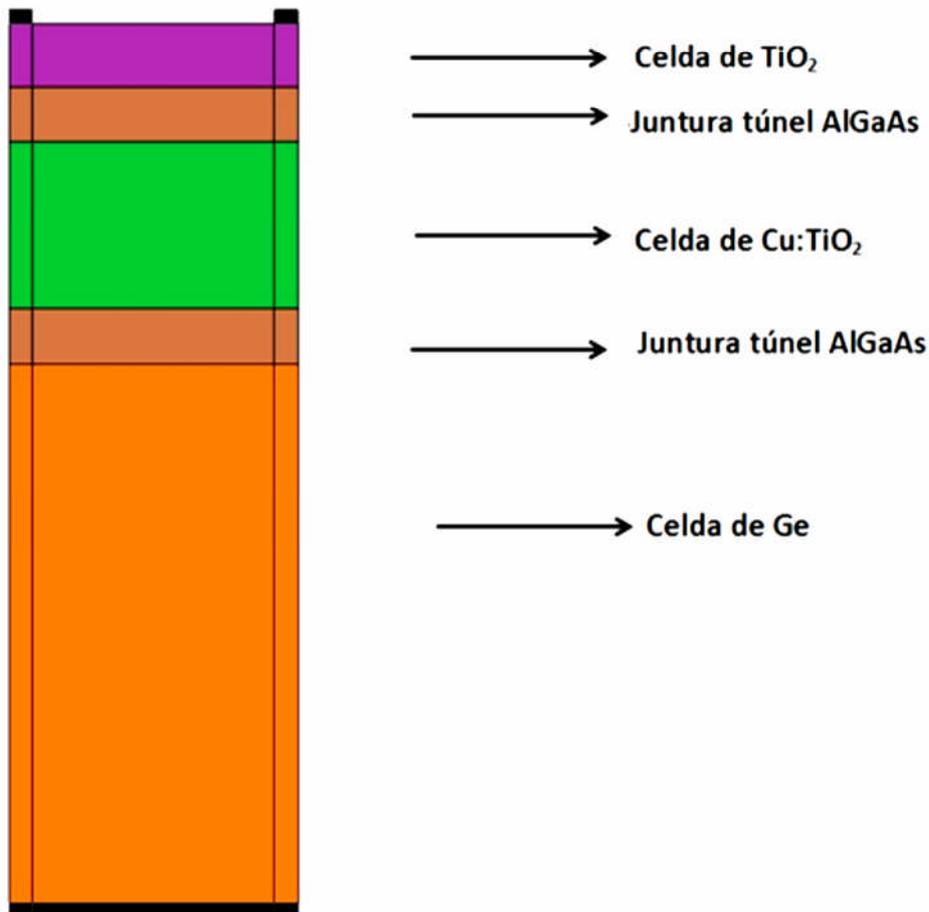


Fig.4.7. Esquema del diseño de una celda solar multijuntura

La estructura del dispositivo es definida en el archivo *layer*, el cual también puede ser iniciado desde el *LayerBuilder* (*Interface gráfica que permite construir y modificar las capas que componen un dispositivo*). El esquema del *LayerBuilder* de la estructura de nuestra celda solar multijuntura es mostrada en la Fig.4.7. Bajo esta interface múltiples columnas pueden ser construidas, las cuales son útiles al definir los contactos metálicos. El diseño

de la malla es definido en el archivo *layer*, de la misma manera podemos definir la composición del material, tipo de dopado, concentración de dopado, espesor de la capa, y los tipos de contacto, que pueden ser óhmicos o Schottly.

El archivo *sol*, es el archivo principal que permite al usuario definir los parámetros del material, como por ejemplo el ancho de banda prohibida, el tiempo de vidas medias de los portadores minoritarios, las velocidades de recombinación de superficie, la posición de las junturas túnel, el espectro solar incidente, etc.

Los parámetros de simulación en términos del intervalo de barrido corriente/voltaje y el tamaño de cada paso en la iteración, también es definido en este archivo. El código genera archivos para la malla, el material y el dopado desde el archivo *layer*.

El archivo **.plt* permite definir al usuario la descripción de la gráfica, en el rango de los ejes y también permite la extracción de parámetros importantes de celdas solares como la n , V_{OC} y J_{SC} . La completa modelización de la secuencia es descrita a través de un flujo esquemático, el cual es mostrado en la Fig.4.8.

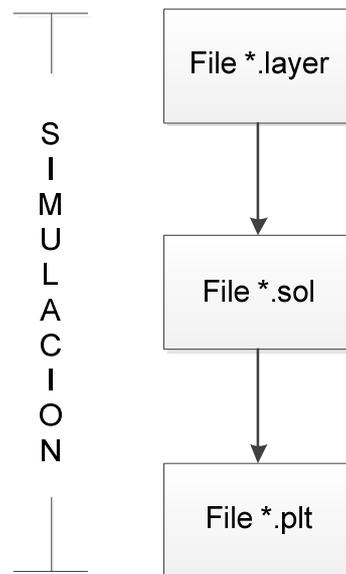


Fig.4.8. Diagrama de flujo de la secuencia de simulación.

4.3.3 Estructura del dispositivo y detalles de la modelización.

La estructura del dispositivo mostrada en la Fig 4.7, se inicia desde la parte inferior, la celda solar multijuntura está formada por quince (15) capas, (03) sub-celdas (Ge, CuTiO_2 e TiO_2), las sub-celdas de CuTiO_2 e TiO_2 tienen una capa BSF (Back Surface Field) [78], y dos (02) juntas túnel. El espesor y la densidad del dopado para cada capa de crecimiento epitaxial son mostrados en la Tabla 4.1.

Nº Capa	Material	Espesor (µm)	Densidad dopado (m-3)
1	Ge (base)p	11	p,1.e+023
2	Ge n	0,1	n,2.e+024
3	AlGaAs n	0,05	n,7.e+024
4	AlGaAs n+	0,01	n,2.e+025
5	AlGaAs p+	0,01	p,5.e+025
6	InGaP p(BSF)	0,07	p,2.e+023
7	CuTiO ₂ p	3,5	p,1.e+027
8	CuTiO ₂ n	0,1	n,1.e+027
9	InGaP n (window)	0,05	n,2.e+023
10	AlGaAs n+	0,01	n,2.e+025
11	AlGaAs p+	0,01	p,5.e+025
12	TiO ₂ p (BSF)	0,05	p,2.e+024
13	InGaP p (base)	0,05	p,1.5e+023
14	InGaP	0,05	n,2.e+024
15	TiO ₂ n (window)	0,01	n,1.95e+024

Tabla 4.1.- Espesor y densidad de dopado para las capas utilizadas en la simulación.

El principio básico del funcionamiento de una celda multijuntura de varias capas es aquel en el que la sub-celda de la celda solar con mayor ancho de la banda prohibida es la primera que absorbe la radiación solar, reteniendo los fotones más energéticos y a continuación se colocan las restantes celdas de manera que su ancho energético vaya decreciendo y absorban las radiaciones remanentes.

A nuestro dispositivo también se le denomina celdas *tándem* monolíticas, o celdas con estructura de cascada, en donde se depositan varias capas para formar uniones p-n conectadas en series. En la figura 4.7 se muestra la celda en cascada, la capa de mayor ancho de banda prohibida, TiO₂, se encuentra en la parte superior absorbiendo los fotones de mayor energía; a continuación aparecen las celdas InGaP y CuTiO₂ con menor ancho de

banda prohibida. Finalmente encontramos la celda de Ge, de manera que prácticamente absorbe toda la radiación solar. La función de la capa window, tal como se muestra en la Fig.4.7 es pasivar los estados superficiales asociados a la superficie del emisor, los cuales construyen trampas para los portadores minoritarios [79]. También encontramos una capa BSF cuya función es pasivar la interfaz de la sub-celda y la juntura túnel, en algunos casos esto ayuda a reducir la difusión de los dopantes desde la juntura túnel. Los requerimientos para obtener una buena capa BSF son similares a los de la ventana y debe ser, además, transparente a los fotones con energías en la zona de respuesta de la sub-celda que se encuentra por debajo de ella. La conexión entre sub-celdas es la parte más crítica para formar la celda multijuntura, ya que debe actuar como una conexión óhmica entre las juntas. Una forma de conectarlas es mediante las juntas túnel altamente dopadas [80-83], el mayor requerimiento de esta interfaz es que las capas deben ser muy delgadas para minimizar la recombinación de los portadores libres y el ancho de banda prohibida sea tan grande como el de la sub-celda superior para no tener una gran absorción óptica de los fotones que pasan hacia la sub-celda que se encuentra debajo de la misma [84]. También aparecen dos juntas túnel, que son uniones p-n con alta concentración de impurezas, las cuales garantizan que la corriente que circula a través de toda la celda solar sea la misma para cada una de las celdas particulares, que es un requisito indispensable para el funcionamiento de este tipo de celdas [85].

El espectro solar usado por irradiación es el 1.5 (AM1.5). Detrás del espectro AM1.5, los archivos indexados incluyen el índice de refracción dependiente de longitud de onda n y el coeficiente de extinción, para los materiales que conforman cada capa. Las capas correspondientes a los materiales Cu:TiO₂ y TiO₂ fueron diseñados a partir de un archivo del propio código, en el caso de las capas 7 y 8, Cu:TiO₂, extrajimos los datos obtenidos de los cálculos realizados en el capítulo 2, el Cu:TiO₂, fue la mejor alternativa para disociar agua y formar parte de la estructura de nuestro dispositivo. Para obtener los datos, partimos de que la estructura cristalina del Cu:TiO₂, con un 2.08% de impurezas de Cu, la densidad del compuesto es 1.023 E^{+27} átomos/m³. La mayor dificultad fue encontrar referencias experimentales para el parámetro de tiempo de vida media para estos materiales [86-87].

4.3.4 Resultados de la modelización.

Los resultados de la simulación pueden ser examinados en primer lugar con el diagrama de bandas. El diagrama de bandas esta en equilibrio, (cuando los materiales se unen el nivel de Fermi debe ser constante en todo el sistema en condiciones de equilibrio térmico) y para 3V son mostrados en las figuras 4.9 (a–b), donde se puede observar claramente como el ancho de banda prohibida varia cuando la sub-celda va desde el TiO₂ en la cara frontal del dispositivo a la capa de Ge en la cara inferior del mismo [88]. También podemos notar que muy cerca de las juntas túnel los electrones de la banda de valencia parecen estar alineados, a los estados de valencia vacíos.

En la Fig.4.9a, podemos observar que el nivel de Fermi se mantiene, y las junturas túnel se encuentran presentes, la banda de valencia en la parte superior de la celda tiene un fuerte dopado tipo p, en el medio de la celda se puede observar que existe un comportamiento predominante del dopado tipo n. En la Fig. 4.9b, los cuasi niveles de Fermi están ubicados en la parte superior de la estructura energética de la celda solar y las junturas túnel tienen una gran concentración de dopado tipo n^+ y p^+ , que permite la transferencia de electrones y huecos.

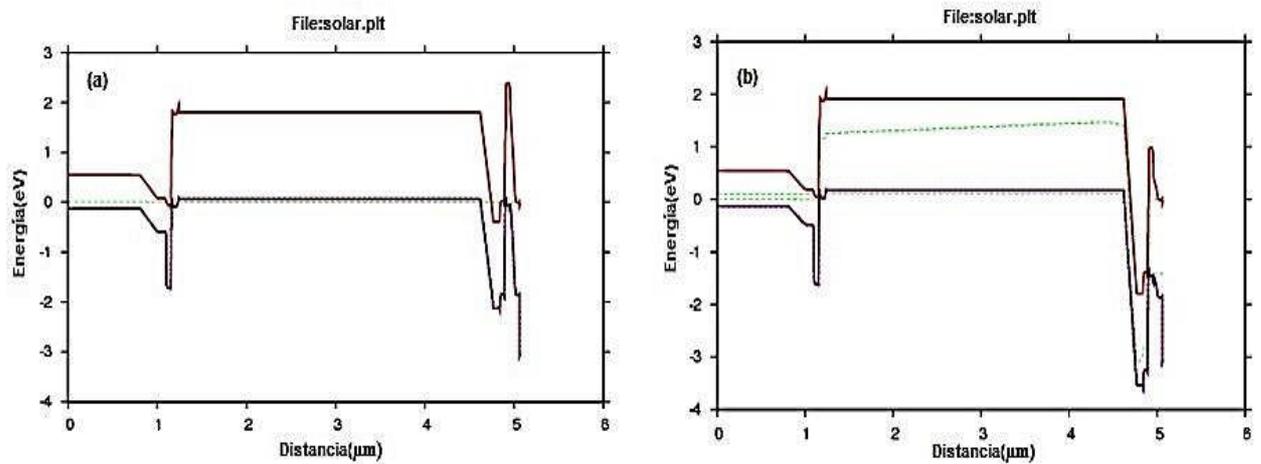


Fig. 4.9 Diagramas de banda de la estructura de la celda solar multijuntura: (a) sin iluminación (b) a 3V con irradiación solar.

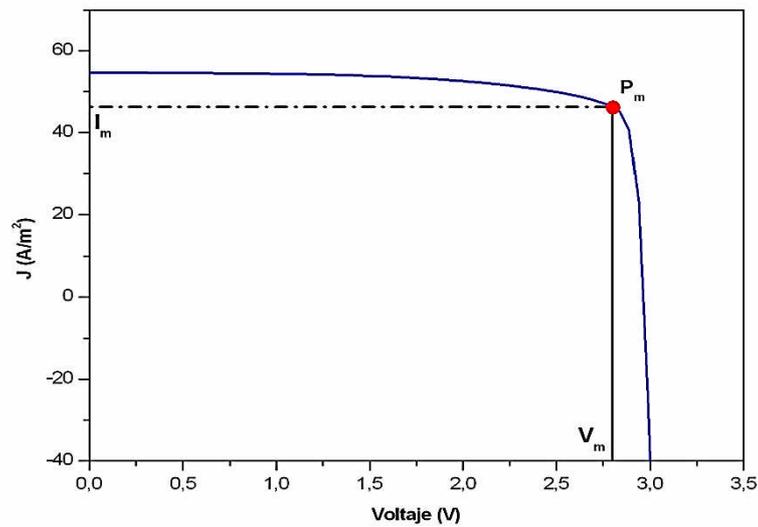


Fig.4.10 Curva característica I-V, resultado de la simulación para la celda solar multijuntura a partir del código

En la Fig.4.10 observamos que el gráfico ha sido invertido con respecto al eje Y, donde se representa la densidad de corriente con valores positivos. De esta manera observamos el cambio del gráfico I-V cuando el dispositivo es iluminado y contribuye a la corriente oscura. El voltaje de circuito abierto está alrededor de 3V y una densidad de corriente de corto circuito de alrededor 42 A/m². Posteriormente, con los parámetros extraídos de la gráfica se obtuvo que el rendimiento de la celda multijuntura, sea de 10.4% aproximadamente.

Capítulo 5

Estudio de materiales para el almacenamiento de Hidrógeno.

"I will get right to the point. Energy is the single most important problem facing humanity today. We must find an alternative to oil. We need to somehow provide clean, abundant, low-cost energy throughout the world to the 6 billion people that live on the planet today, and the 10+ billion that are expected by the middle of this century. The cheaper, cleaner, and more universally available this new energy technology is, the better we will be able to avoid human suffering, and the major upheavals of war and terrorism."

*Richard E. Smalley
Nobel Prize in Chemistry, 1996.*

En el presente capítulo, estudiaremos la estructura cristalina, propiedades electrónicas, y energía de formación de los compuestos binarios (Li_mH_n , BeH_n) y ternarios (LiXH_3 , $\text{X}=\text{Al}$, Be , B , Ga , In , Li , Fe , Sc , Ti , V y Cr), por medio de los cálculos de primeros principios en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad. Hemos investigado teóricamente la estabilidad de las diferentes fases cristalinas y espacios puntuales, mediante la variación de la cantidad de hidrógeno en la molécula. En este proceso, se busca obtener la energía mínima de cada hidruro y a partir de ellas las estabilidades relativas de las diferentes estructuras cristalinas, con respecto a los compuestos estables correspondientes a las dos series de hidruros: binarios y ternarios. Adicionalmente, se discutirá la influencia de la variación de las concentraciones de Hidrógeno ($n=1,2,4$) en los hidruros binarios y la substitución de átomos de Li por los átomos X para la formación de los compuestos ternarios, para finalmente realizar una propuesta del compuesto que sería la alternativa más conveniente para utilizarse como reservorio de H .

5.1 El hidrógeno como portador de energía.

El Hidrógeno (H), es el elemento más abundante en el universo, fue descubierto en 1766 por Henry Cavendish, quien lo denominó como "aire inflamable". Esto fue observado en la combustión de hidrógeno en el aire, y la formación de agua, por lo que se le atribuyó el nombre "hidrógeno", el cual significa "formador de agua". Por su baja densidad, 0.09g/L, a temperatura ambiente, hace que rápidamente se difunda, cuando es liberado en el aire.

El H es ampliamente considerado como un portador de energía limpia, prometedor para el futuro, debido a que tiene una gran densidad de energía gravimétrica y su único producto de combustión es el agua pura ($H_2+O_2 \rightarrow H_2O+237kJ/mol$).

El hidrógeno puede ser producido mediante una variedad de procesos, tales como la electrólisis (empleando electricidad), vaporización (conversión de gas natural en hidrógeno), y conversión de biomasa (usando microorganismos para obtener de residuos orgánicos el hidrógeno) [89]. Hoy en día, es principalmente producido a partir de combustibles fósiles, un proceso el cual libera grandes cantidades de CO_2 en la atmósfera. Una alternativa, no contaminante, es la electrólisis del agua, debido a que en este proceso se producen hidrógeno y oxígeno.

En este sentido, el H debería ser producido, a fin de satisfacer las necesidades energéticas exigidas por la sociedad actual. Desafortunadamente es difícil encontrarlo como un átomo libre y menos aún como un sólido. Zurek et al [90], realizó investigaciones en las cuales combinándolo con un metal, como Li o Be, sería posible obtener compuestos

estables o relativamente estables que contengan H. Si bien el H no es una fuente de energía por sí mismo, puede considerársele como un vector energético, el cual es posible almacenarlo, transportarlo y emplearlo en muchas formas, generando energía.

5.2 Naturaleza y tecnología de los hidruros. Hidruros salinos.

El término "*hidruro*", describe la combinación binaria de un hidrógeno y un metal o metaloide. De la misma manera, se puede definir un hidruro como un compuesto en el que se encuentra un enlace metal-hidrógeno [91].

Los hidruros salinos, también conocidos por su carácter iónico, son formados por la reacción de los metales alcalinos fuertemente electropositivos, o metales alcalinos-térreos con hidrógeno, es un elemento altamente electronegativo, generando una importante transferencia electrónica en los compuestos donde participa.

El enlace de este tipo de hidruros, es el resultado de las fuerzas electrostáticas fuertes, existentes entre las diferentes cargas eléctricas de los dos iones. En este sentido, los hidruros salinos son altamente polares, como en el caso del NaCl [92-94].

5.3 Antecedentes experimentales y teóricos acerca de los hidruros.

Debido a investigaciones previas y al interés permanente en resolver el problema del almacenamiento de H, mediante el uso de compuestos formados con H (hidruros), para su aplicación como reservorios de hidrógeno, es de urgente necesidad ampliar los estudios experimentales debido a que en la actualidad no se han desarrollado completamente.

Diversos autores han realizado cálculos de primeros principios, sobre las propiedades de compuestos binarios [95-97] durante la última década, también encontramos investigaciones que se enfocaron a obtener diferentes propiedades con un alto grado de precisión [98-102].

En este sentido, encontramos en la literatura, solo dos estructuras cristalinas sintetizadas con datos experimentales, de las series de hidruros binarios estudiadas. Por un lado, encontramos el LiH con estructura cúbica, similar a la estructura del compuesto NaCl ($Fm-3m$), que pertenece al espacio puntual 225, con una formula unidad por celda unidad. Por otro lado tenemos el hidruro BeH₂, con estructura ortorrómbica ($Ibam$), espacio puntual 72 y con doce formulas unidad por celda unidad [103]. En el caso de los hidruros ternarios, encontramos como única referencia experimental al compuesto LiBeH₃, que fue sintetizado en 1968 por Bell y Coates [104].

5.4 Métodos computacionales. Detalles de los cálculos realizados.

Todos los cálculos han sido realizados dentro del contexto de la Teoría de la Funcional Densidad, usando el método FP-LAPW el cual ha sido implementado en el código WIEN2k y el FPLO (Full potential local orbital minimum basis scheme) para los compuestos binarios, mientras que solamente se utilizó el FPLO en los ternarios. En la parte de intercambio y correlación, se consideró la funcional propuesta por J.P. Perdew, S. Burke y M. Ernzerhof (PBE) [ver Capítulo 2], la cual ha sido desarrollada dentro del contexto de GGA. Hemos tomado en cuenta las siguientes consideraciones, que se describen a continuación:

- Los cálculos realizados han sido convergidos mediante el criterio de la variación de la densidad de carga en 10^{-5} u.a.
- El parámetro $R_{MT} \times K_{max}$ igual a 7, mientras que el parámetro $G_{max} = 14Ry$.
- Para los cálculos en función del volumen, utilizamos el parámetro R_{MT} igual a 1.55 bohr para el Be, y R_{MT} igual a 0.83 bohr para el H en los compuestos de BeH_n , mientras que el parámetro R_{MT} para el Li y el H, en los compuestos Li_mH_n son 1.74 bohr y 0.94 bohr, respectivamente.
- El espacio recíproco fue descrito por una grilla de aproximadamente de 2000 puntos k, en toda la zona de Brillouin, este valor es un promedio de los puntos utilizados en nuestros cálculos, debido a que su variación depende del tipo de estructura estudiada.

5.5 Compuestos Binarios. Cálculos de Primeros principios de las series de hidruros Li_mH_n y BeH_n .

Hemos iniciado el estudio de estos compuestos con las propiedades estructurales desde el punto de vista teórico. Muchos autores han realizado investigaciones sobre las propiedades de estos compuestos, y en la última década algunos de ellos lo llevaron a cabo mediante los cálculos de primeros principios [100,105,106,107], con la finalidad de obtener diferentes propiedades con un alto grado de precisión.

5.5.1. Propiedades Estructurales

Hemos propuesto el estudio teórico de seis estructuras cristalinas en la serie Li_mH_n , una de ellas es el compuesto LiH-225, que cuenta con datos

experimentales [108]. En el caso de este compuesto se han podido comparar los valores teóricos obtenidos en este trabajo con los experimentales. Mientras que, las veintiún estructuras restantes han sido desarrolladas teóricamente como posibles alternativas para el almacenamiento de hidrógeno (LiH_221, LiH_129, LiH₂_191, LiH₂_194, LiH₂_221, LiH₂_224, LiH₂_227, LiH₃_197, LiH₃_215, LiH₃_221, LiH₄_197, LiH₄_215, LiH₄_221, LiH₆_221, LiH₇_221, Li₂H_224, Li₂H₃_221, Li₂H₆_221, Li₃H₂_221, Li₄H_221 y Li₅H₃_221). En la actualidad aún no han sido sintetizadas, y no existe referencia de estudios experimentales.

En el caso de la serie de BeH_n, hemos propuesto el estudio teórico de siete estructuras cristalinas, una de ellas, el BeH₂_72 (fase *Ibam*), es la única estructura con parámetros conocidos experimentales [103], y las seis estructuras restantes propuestas fueron desarrolladas teóricamente en fase cúbica y hexagonal (BeH_221, BeH_225, BeH₂_191, BeH₂_194, BeH₄_215 y BeH₄_221).

Para estudiar las propiedades estructurales de los compuestos, debemos conocer la energía total en función del volumen de sus diferentes fases cristalinas Li_mH_n y BeH_n, m=1, 2, 4 y n=1, 2,4,6 y 7 (algunas de estas solo para el Li). Las Fig.5.1 y 5.2 muestran las estructuras cristalinas con las que se llevaron a cabo los cálculos teóricos.

Las propiedades estáticas como la constante de equilibrio de la red (volumen de equilibrio V₀), el módulo de Bulk y la energía del estado fundamental E₀ fueron obtenidas utilizando los valores de la energía total y el ajuste realizado con la ecuación de Birch-Murnaghan (detallado en el Capítulo 2).

Un parámetro importante para los sólidos es el Módulo de Bulk (B_0), el cual es obtenido del ajuste de energías totales y da cuenta de la calidad del cálculo. Por este motivo se ha calculado B_0 para el LiH_225. Estos resultados y los de otros autores pueden verse en la Tabla 5.1. Los parámetros del volumen optimizado están dados en la Tabla 5.2.

Compuesto	Bo (GPa)	Bo (GPa)	Origen
	Exp.	Calc.	
LiH-225	35.7 [109]	36.29[*]	LAPW(GGA-PBE)
	35.7 [110]	36.6 [111]	LDA
		25.5 [112]	
		33.9 [113]	GGA
		36.1 [113]	GGA

Tabla 5.1 Valores experimentales y teóricos del módulo de Bulk(B_0) para el compuesto LiH_225. [*]Presente trabajo

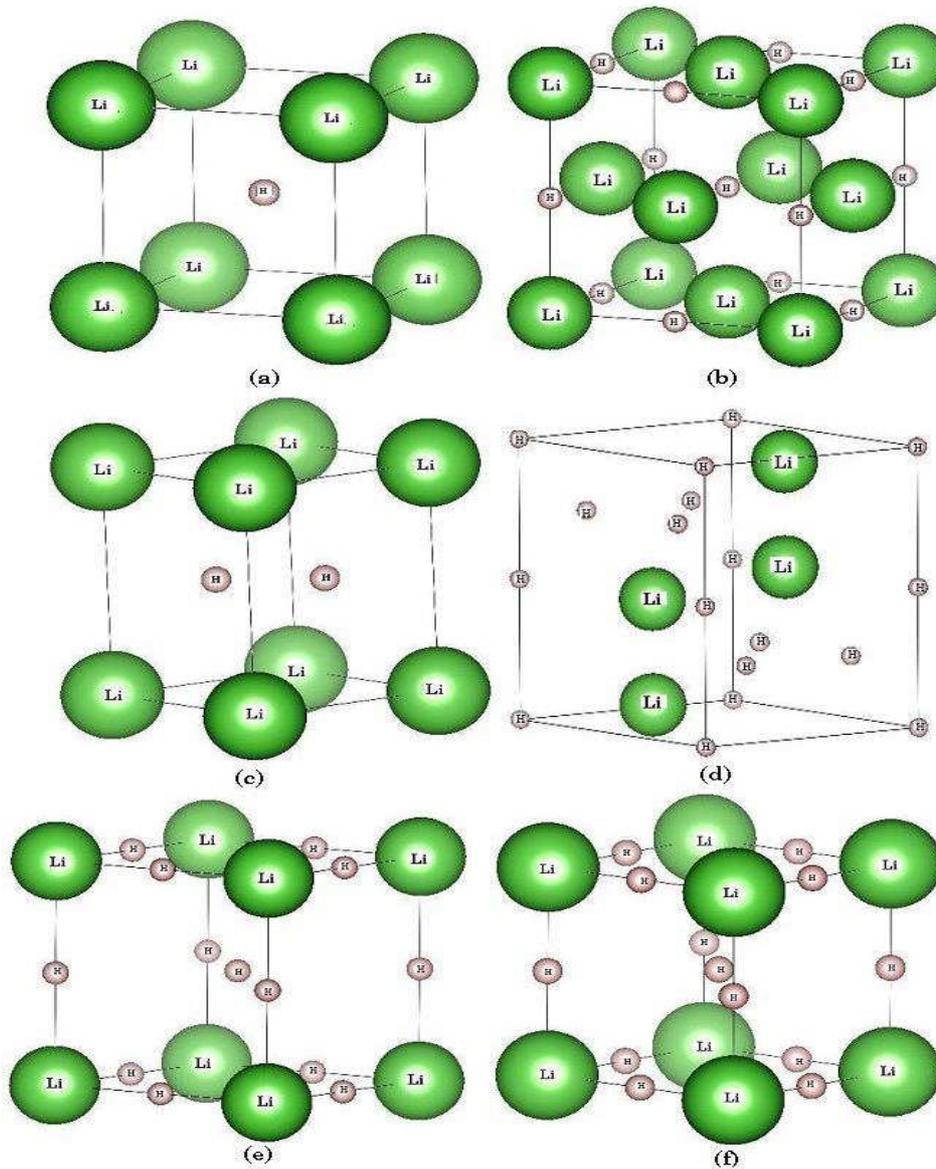


Fig. 5.1 Estructuras cristalinas de : (a) LiH_{221} y (b) LiH_{225} en fase cúbica , (c) LiH_2_{191} y (d) LiH_2_{194} en fase hexagonal, (e) LiH_4_{215} y (f) LiH_4_{221} en fase cúbica. Las esferas grandes y pequeñas representan los átomos de Li e H, respectivamente.

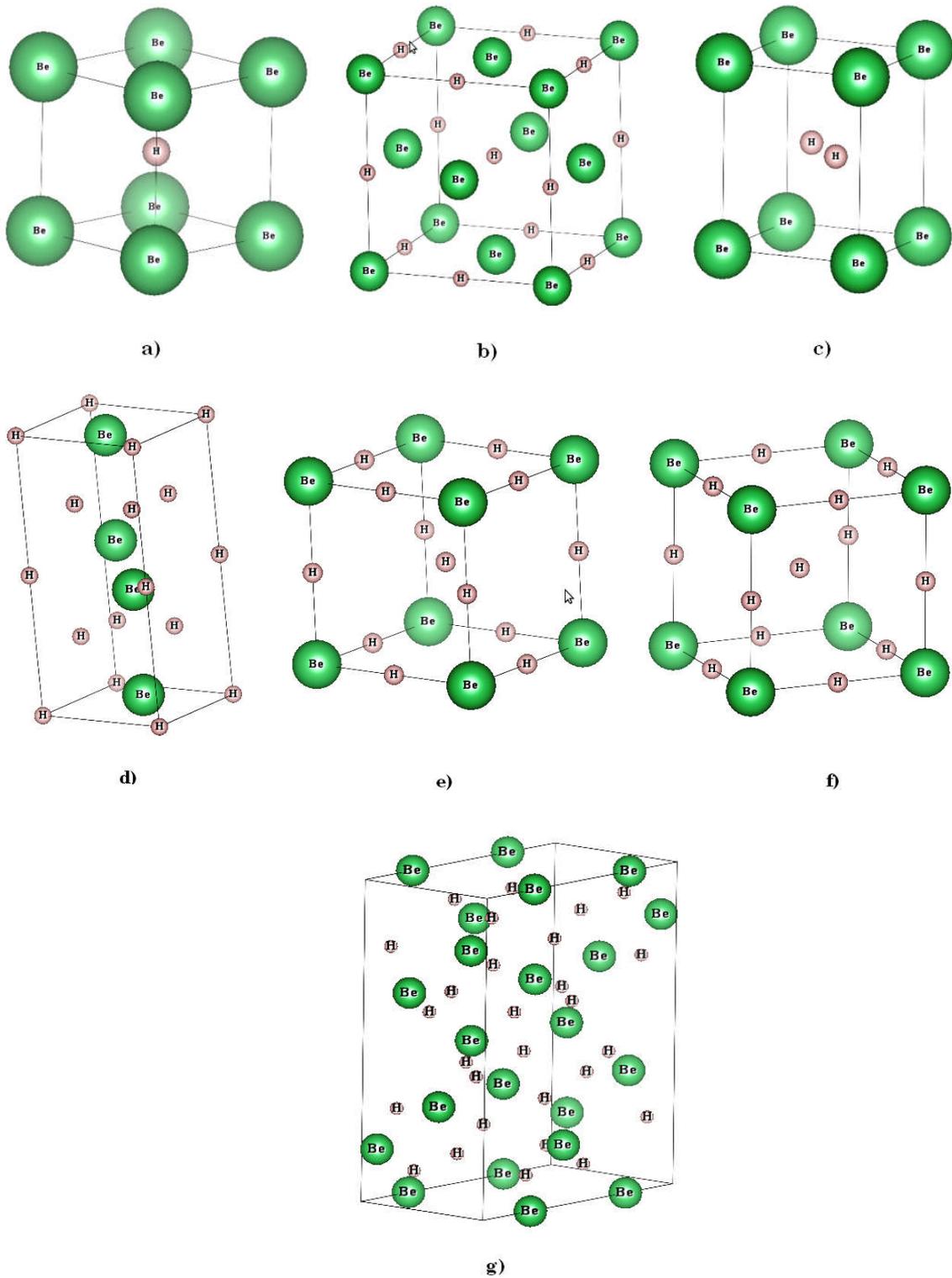


Fig. 5.2 Estructuras cristalinas de: (a) BeH₂221 y (b) BeH₂225 en fase cúbica, (c) BeH₂191 y (d) BeH₂194 en fase hexagonal, (e) BeH₄215 y (f) BeH₄221 en fase cúbica y (g) BeH₂72 en su forma ortorrómbica.

Compuestos	Fase	Espacio Puntual	Volúmen de equilibrio (u.a. ³)			
			LAPW	FPLO	Exp.	
			Calc.	Calc.		
LiH	Cúbica	221		106.8		
		225	433.9	434.9	459.5[94]	
		225				431.9[95]
						403.6[96]
						400.3[97]
					444.2[97]	
Tetrag.	129		250.4			
LiH ₂	Hexag.	191		123.5		
		194		492.6		
	Cúbica	221		349.4		
		227		449.9		
LiH ₃	Cúbica	197		300.2		
		215		141.1		
		221		141.2		
LiH ₄	Cúbica	197		1459.3		
		215		249.4		
				233.1		
LiH ₆	Cúbica	221				
LiH ₇				344.4		
Li ₂ H		224		550.1		
Li ₂ H ₃		221		270.2		
Li ₂ H ₆				576.0		
Li ₃ H ₂				378.1		
Li ₄ H				502.4		
Li ₅ H ₃				651.6		
BeH		Cúbica	221		84.1	
	225			315.1		
BeH ₂	Ortorr.	72	2079.5[*]	2122.1	1965.1[103]	
					1944.7[100]	
					1926.2[105]	
	Hexag.	191		290.1		
		194		1266.8		
BeH ₄	Cúbica	215		212.1		
		221		185.1		

Tabla 5.2. Parámetros estructurales optimizados: Volumen de equilibrio de los compuestos Li_mH_n y BeH_n[*] En el presente trabajo.

5.5.2 Propiedades Electrónicas.

La estructura electrónica de un material contiene información importante sobre las características de los mismos; una de ellas es la que permite determinar si el material es un metal, semiconductor o un aislante.

La Figura 5.3 representa la densidad electrónica de estados (DOS, siglas en inglés) en función de su energía para la serie Li_mH_n . Las figuras 5.3 (a-b) muestran el carácter semiconductor y aislante de los compuestos LiH_{221} y LiH_{225} , respectivamente, mientras para las figuras 5.3 (c-f) se representan las densidades de estados, para las estructuras cristalinas LiH_2_{191} , LiH_2_{194} , LiH_4_{215} y LiH_4_{221} , que muestran un comportamiento metálico.

En el compuesto LiH_{225} , la banda de valencia y de conducción tiene contribuciones de los orbitales $\text{Li-}2s$ e $\text{H-}1s$, lo que ha permitido una significativa hibridación [114].

En la Tabla 5.3, es posible observar la población de los orbitales atómicos de los compuestos más estables de la serie de hidruros LiH_{221} , LiH_{225} y LiH_{129} , el orbital $2s$ del Li , con solo un electrón, pierde aproximadamente el 85% de la carga electrónica, aportando una parte de esta al orbital $2p$ (~20%) del Li y un 60% al orbital $1s$ del H . Mientras que en los compuestos restantes de Li_mH_n , la cantidad que recibe el orbital $1s$ del H es menor al 50%, cuando esto ocurre los compuestos tienen un carácter inestable.

En el caso de los compuestos de BeH_n , también hemos estudiado la contribución atómica de cada compuesto, es decir, cómo los átomos de Be y H se comportan, en la unión de metal -hidrógeno.

Los compuestos BeH_2 (Fig. 5.4 b), BeH_4 (Fig. 5.4 e, f) y BeH_2 (Fig. 5.5), se muestran en las figuras 5.4 b, e, f y 5.5, los cuales son aislantes. En los restantes, BeH_2 (Fig. 5.4 a), BeH_2 (Fig. 5.4 c) y BeH_2 (Fig. 5.4 d), tienen un comportamiento metálico. Ellos se muestran en las Fig. 5.4 a, c, y d.

La contribución de átomos de Be, tiene un comportamiento similar a los orbitales atómicos del Li. Los orbitales 2s del Be, con dos electrones, pierden aproximadamente 30% de la carga electrónica, repartiendo una parte de su carga (>55%) al orbital 2p del Be y aporta un 30% al orbital 1s del H. En las figuras 5.4 y fig 5.5, se observa la contribución de los orbitales de Be-2s, Be-2p e H-1s. La densidad electrónica total de estados (DOS) por celda unidad en el caso de la ortorrómbica BeH_2 se ilustra en la figura 5.5. Podemos observar la hibridización de los estados H-1s y los estados 2s y 2p del Be, en todo el rango de la banda de valencia.

Por lo tanto sólo hay un electrón de valencia, con baja energía de ionización, el cambio de energía ($s \rightarrow p$) es relativamente grande en los elementos metal-alcinos, frecuentemente los hidruros metal-alcinos tienen un enlace iónico, debido a que los electrones de valencia en los átomos de metal-alcinos son completamente transferidos a los átomos de H [115]. Una componente covalente bien definida existe en el enlace Be-H, es la responsable de la estabilización de la estructura del BeH_2 (Fig. 5.4 d). Esta

covalencia es predominante debido a la hibridación de la H-1s y estados Be-2p cerca del tope de la banda de valencia.

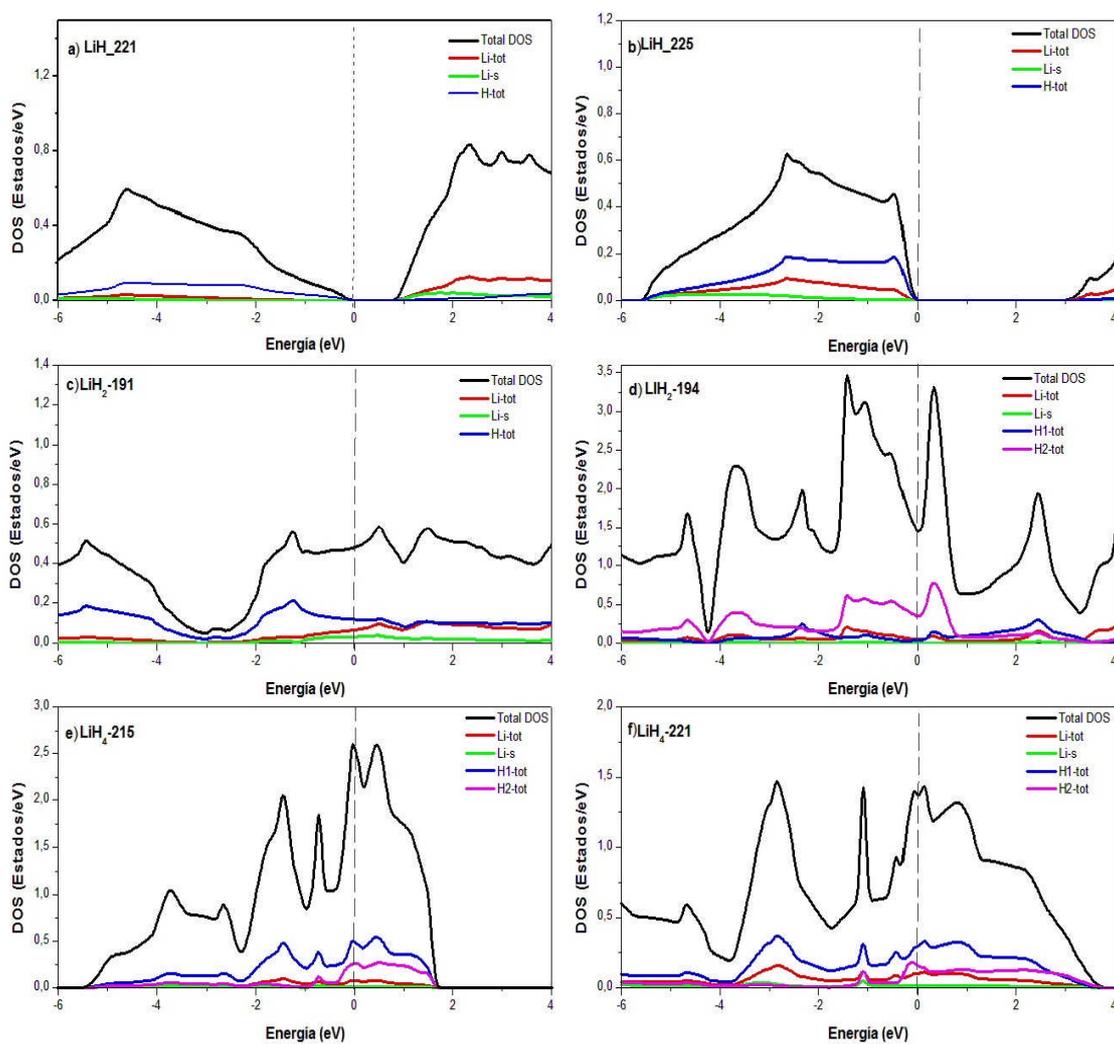


Fig.5.3 Densidades de Estados (DOS) para: (a) LiH_{221} , (b) LiH_{225} , (c) LiH_2_{191} , (d) LiH_2_{194} (e) LiH_4_{215} y (f) LiH_4_{221} .

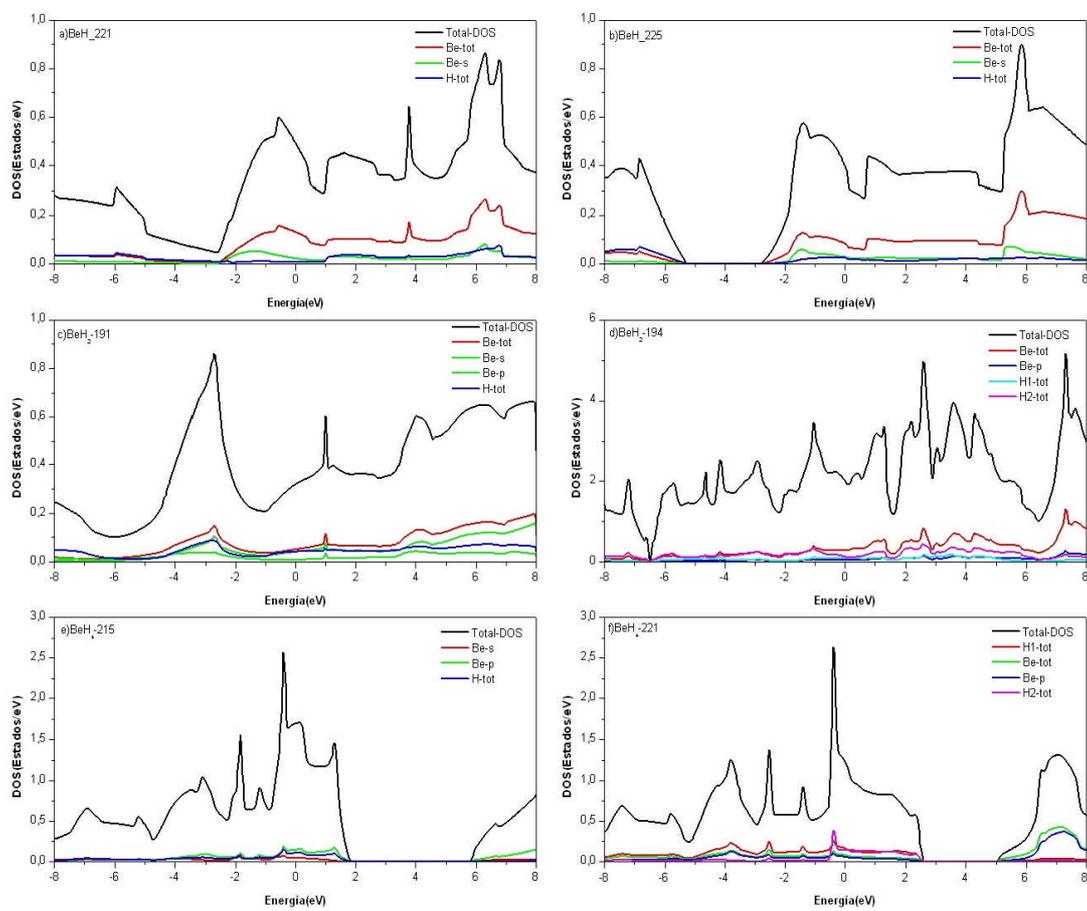


Fig.5.4. Densidades de Estados (DOS) para: (a) BeH₂₂₁, (b) BeH₂₂₅, (c) BeH_{2_191}, (d) BeH_{2_194}, (e) BeH_{4_215}, y (f) BeH_{4_221}.

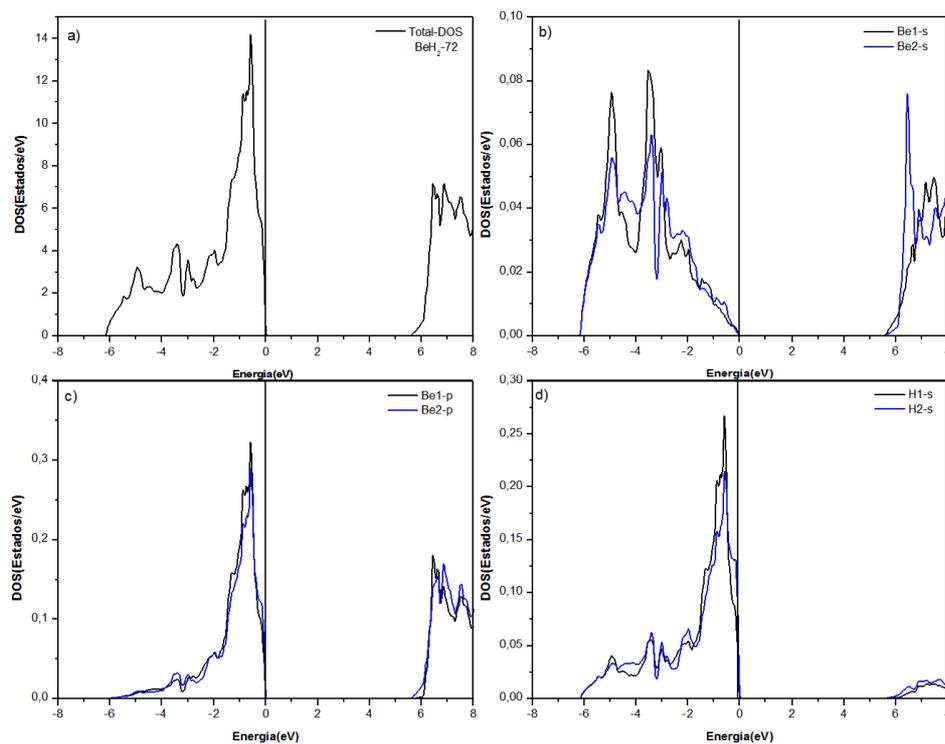


Fig. 5.5. Densidades de estados DOS del compuesto BeH_2_{72} .

5.5.3 Propiedades Termodinámicas. Energía de formación.

Con la finalidad de estudiar la estabilidad de los hidruros de Li_mH_n y BeH_n , la energía de formación ΔE es uno de los importantes parámetros que se deben investigar cuando hablamos de sistemas de almacenamiento de hidrógeno. En virtud de las condiciones de hidrogenación (proceso por el que se adiciona hidrógeno) y des-hidrogenación (proceso por el que se extrae hidrógeno) y su gran dependencia con la energía de formación en el diseño y síntesis de los materiales destinados al almacenamiento de hidrógeno [116-118], la hidrogenación tiende a afectar a la red cristalina del metal, esta puede causar la expansión de la red, y en consecuencia, un cambio en la estructura del compuesto.

Si se grafica la energía de formación en función del porcentaje de H en las moléculas de los compuestos estudiados, y los valores mínimos se unen con una línea, se formará un polígono convexo “line hull” [119] que indica cuales son los compuestos más estables. Cualquier compuesto con un ΔE que se encuentre por encima de esta línea, es inestable. Los extremos de este polígono son los elementos estables que dan lugar a los hidruros, es decir: el metal (Li-bcc) o (Be-hcp) y el H₂ molecular.

Para determinar las energías de formación de la series Li_mH_n y BeH_n, utilizamos la ecuación (5.1) [120].

$$\Delta E(M_p H_q) = \frac{1}{p+q} \left[E(M_p H_q) - pE_f(M) - \frac{q}{2} E(H_2) \right] \quad (5.1)$$

Donde q es el número de átomos de H añadidos en el sistema $E(M_p H_q)$, la energía del compuesto en el valor del volumen de equilibrio, $E_f(M)$ es la energía de la fase estable del Li (Be) y $E(H_2)$ es la energía de la molécula de H calculada en una caja de gran dimensión para simular que se encuentra aislada.

Las energías del compuesto y el metal, pueden ser calculadas a partir de primeros principios, lo mismo que la de la molécula de H₂.

La energía total del H₂ también es calculada a partir de primeros principios, considerando la molécula de H₂ en una gran caja, de manera de simular que se encuentra aislada. En la Fig.5.6, lo que podemos resaltar es que la gran mayoría de hidruros son inestables en la serie Li_mH_n, con respecto a su descomposición, excepto por los compuestos LiH_225, LiH_221 y LiH_129. En particular este último compuesto, se encuentra relativamente más cerca

al LiH₂₂₅, la diferencia de energías con la estructura más estable es 0.25eV.

En la Fig.5.7, la mayoría de compuestos de la serie BeH_n están muy alejados del compuesto sintetizado BeH₂₇₂, lo que indica que los compuestos restantes son inestables.

En las gráficas previamente analizadas, las figuras 5.6 y 5.7, se han realizado los cálculos con dos diferentes códigos de primeros principios, cada uno de los códigos con diferente representación de sus bases, el objetivo no fue comparar los resultados, y evaluar la precisión sino; mostrar que ambos códigos convergen con resultados muy similares, lo cual daba un soporte de precisión a los resultados en el caso de los compuestos no sintetizados de las series de hidruros de Li y Be.

Adicionalmente podemos mencionar como regla general de estos elementos que si la electronegatividad, varía entre los valores de 1.35 y 1.82, no formarán hidruros estables. En el caso de la electronegatividad del Li y Be, tienen valores de 0.98 y 1.57, respectivamente; conforme a la regla citada anteriormente, los compuestos de Li_mH_n, tendrían una mayor probabilidad de formar hidruros estables en comparación a los compuestos de BeH_n. Sin embargo, este criterio no es válido para los cálculos realizados, debido a que los compuestos tienen diferentes estructuras, por lo que no se pueden comparar.

Compuesto	p	q	q(p+q)	ΔE (eV/at.)	Pop. 2s	Pop. H-1s	Pop. 2p
LiH_221	1	1	0.50	-0.169	0.125	1.658	0.198
LiH_225	1	1	0.50	-0.416	0.158	1.570	0.252
LiH_129	1	1	0.50	-0.266	0.128	1.640	0.211
LiH ₂ _191	1	2	0.67	+0.220	0.101	1.352	0.168
LiH ₂ _194	1	2	0.67	+0.509	0.103	1.436	0.203
LiH ₂ _221	1	2	0.67	+0.486	0.213	1.210	0.319
LiH ₂ _224	1	2	0.67	+0.757	0.031	1.355	0.243
LiH ₂ _227	1	2	0.67	+0.644	0.081	1.316	0.308
LiH ₃ _197	1	3	0.75	+0.594	0.053	1.250	0.156
LiH ₃ _215	1	3	0.75	+0.595	0.101	1.217	0.204
LiH ₃ _221	1	3	0.75	+0.597	0.101	1.217	0.204
LiH ₄ _197	1	4	0.80	+0.590	0.088	1.279	0.168
LiH ₄ _215	1	4	0.80	+1.355	0.058	1.150	0.278
LiH ₄ _221	1	4	0.80	+1.214	0.030	1.258	0.229
LiH ₆ _221	1	6	0.857	+0.340	0.090	1.124	0.074
LiH ₇ _221	1	7	0.875	+0.340	0.097	1.095	0.061
Li ₂ H_224	2	1	0.33	+0.019	0.361	1.365	0.423
Li ₂ H ₃ _221	2	3	0.60	+0.144	0.063	1.443	0.294
Li ₂ H ₆ _221	2	6	0.75	+0.609	0.083	1.258	0.314
Li ₃ H ₂ _221	3	2	0.40	+0.118	0.307	1.527	0.308
Li ₄ H_221	4	1	0.20	-0.048	0.435	1.406	0.387
Li ₅ H ₃ _221	5	3	0.375	+0.154	0.189	1.467	0.252
BeH_221	1	1	0.50	+0.996	0.683	1.401	0.778
BeH_225	1	1	0.50	+0.706	0.617	1.323	0.912
BeH ₂ _72	1	2	0.67	-0.011	0.383	1.382	0.855
BeH ₂ _191	1	2	0.67	+0.878	0.553	1.259	0.743
BeH ₂ _194	1	2	0.67	+1.073	0.596	1.333	0.662
BeH ₄ _215	1	4	0.80	+1.037	0.058	1.158	0.276
BeH ₄ _221	1	4	0.80	+0.869	0.272	1.392	0.568

Tabla 5.3 Valores de la energía de formación de los compuestos Li_mH_n y BeH_n , la 6th y 8th columna corresponden a las poblaciones de los orbitales en los átomos de Li y Be.

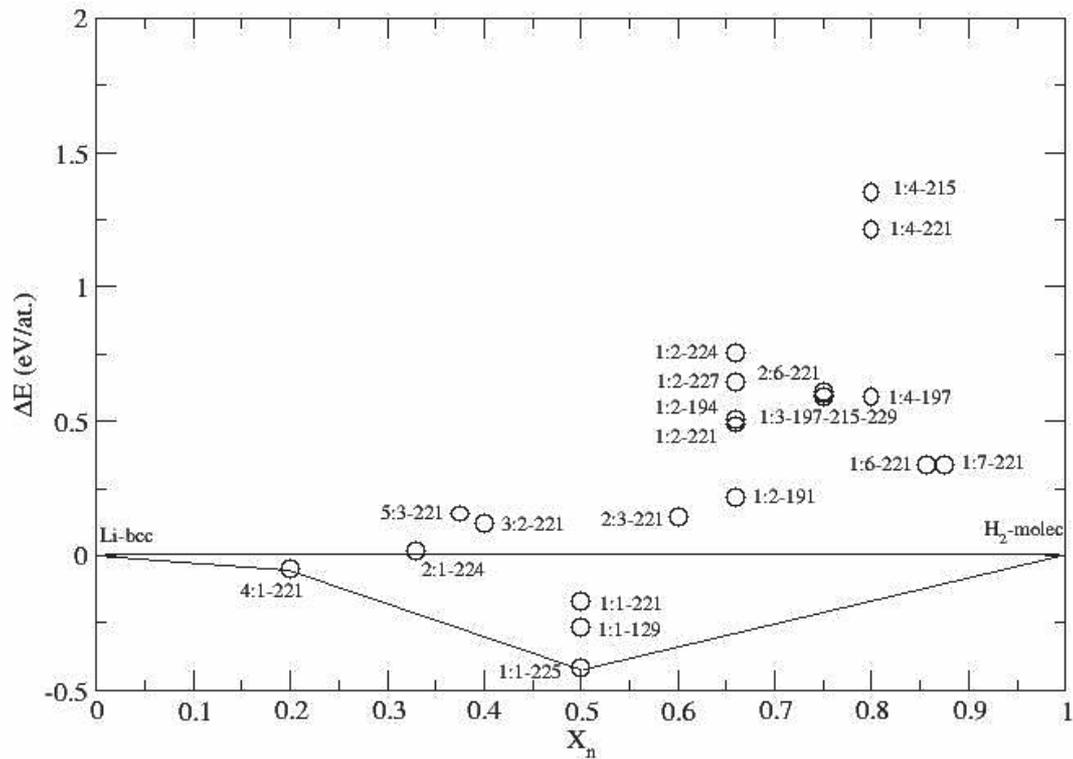


Fig.5.6. Energías de formación de los compuestos pertenecientes a la serie de hidruros Li_mH_n

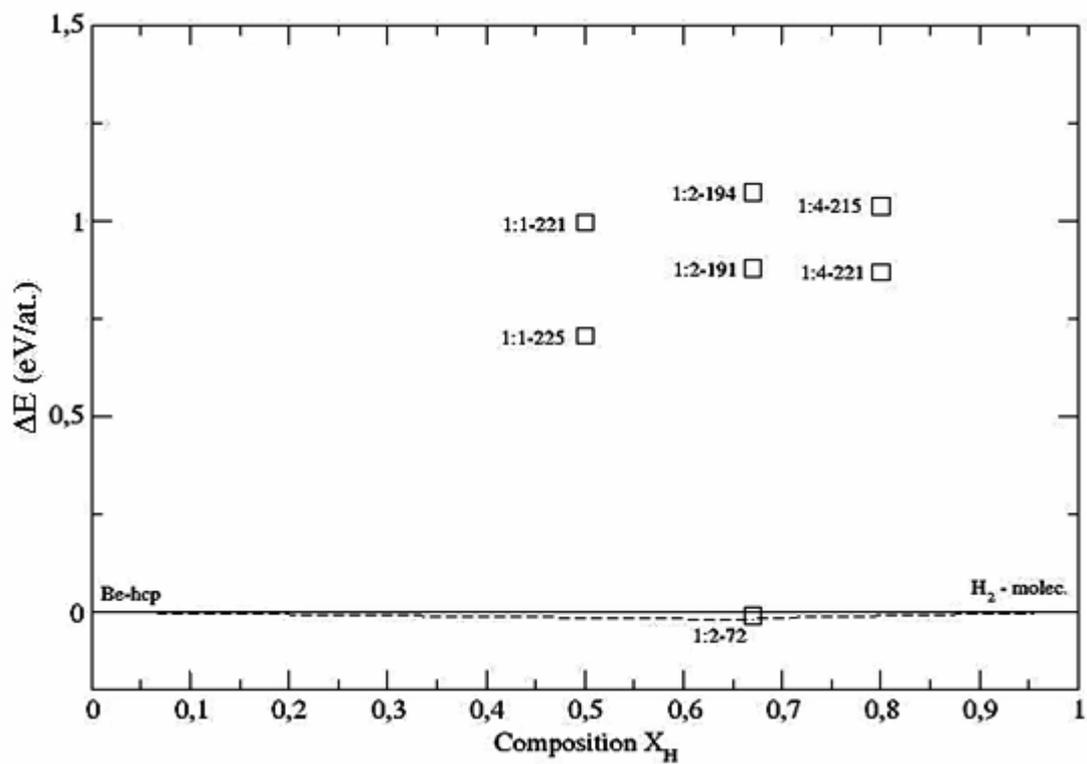


Fig.5.7. Energías de formación de los compuestos pertenecientes a la serie de hidruros BeH_n

5.6 Compuestos Ternarios. Cálculos de Primeros principios de los compuestos LiXH_3 (X=Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V y Cr).

En la presente sección, se analizarán las propiedades estructurales y termodinámicas de los compuestos ternarios LiXH_3 donde el átomo X (X=Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V y Cr), substituye a un átomo ubicado en el origen de la celda cúbica del compuesto, Esta substitución preferencial del átomo X está relacionado con los cambios que podrían producirse en la estructura cristalina del compuesto, basándonos en el compuesto LiBeH_3 , que ha sido previamente estudiado [121].

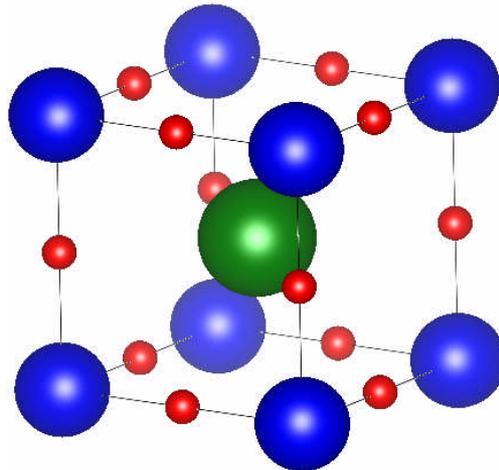


Fig.5.8. Estructura cristalina de los compuestos ternarios LiXH_3 . Las esferas verdes, azules y rojas representan a los átomos de Li, X=Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V y Cr e H, respectivamente.

5.6.1 Propiedades Estructurales

Estos materiales forman una estructura cúbica tipo $Pm-3m$, espacio puntual N° 221, con el átomo X en la posición (0,0,0), el Li $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ y el H

$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$. La estructura cristalina de este compuesto es mostrada en la Fig.5.8, la optimización de los parámetros internos de la celda cristalina, se realizó con el código FPLO [Ver Capítulo 2]. Para obtener los valores de energía mínima de cada compuesto ternario, se procedió en forma estándar, variando el volumen, obteniendo las energías totales para cada uno de estos valores y luego ajustándolos por medio de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. Este ajuste, adicionalmente, nos permite determinar, el volumen de equilibrio, el módulo de Bulk, y su derivada con respecto a la presión.

Realizaremos el estudio de los compuestos, en los cuales se substituyó el átomo X de la estructura cristalina LiXH_3 , por los átomos de Al, B, Ga e In pertenecientes al grupo 13 de la tabla periódica. De la misma manera, realizamos la substitución empleando los átomos de Li y Be correspondientes al periodo 2 y finalmente también empleamos metales de transición 3d (Sc, Ti, V, Cr y Fe).

Compuesto	Módulo de Bulk(B_0) GPa	Volúmen (u.a) ³	ΔE (eV/f.u)
LiLiH ₃	30.99	268.50	0.14
LiBeH ₃	57.38	211.08	0.69
LiBH ₃	41.09	222.91	1.30
LiAlH ₃	53.14	258.41	0.36
LiGaH ₃	37.20	299.02	0.45
LiInH ₃	40.14	348.48	0.42
LiScH ₃	71.56	263.08	-0.37
LiTiH ₃	89.33	228.67	-0.05
LiVH ₃	97.97	209.94	0.40
LiCrH ₃	104.26	197.93	0.60
LiFeH ₃	156.93	186.39	0.63

Tabla 5.4. Parámetros optimizados: Módulo de Bulk(B_0), Volúmen de equilibrio y energías de formación ΔE de los compuestos ternarios LiXH₃.

5.6.2 Propiedades Electrónicas

En esta sección determinaremos el carácter aislante, metálico o semiconductor de los compuestos ternarios, mediante el análisis de sus respectivas densidades de estados (DOS), las cuales son mostradas en las figuras 5.9, 5.10 y 5.11.

En la Fig. 5.9 se observa que en la banda de valencia y conducción de estos compuestos predominan los orbitales correspondientes al átomo de H-1s y las contribuciones de los orbitales Al-3p, B-2p, Ga-4p e In-5p. Estos compuestos muestran un carácter metálico,

Los compuestos resultantes de la substitución del átomo X por los elementos de transición 3d (Sc, Ti, V, Cr y Fe), en la Fig. 5.10, también muestran un carácter metálico, tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción se presentan hibridizaciones entre los orbitales 3d de los metales de transición y el orbital H-1s.

En la Fig. 5.11, en la banda de conducción del compuesto LiLiH_3 , se observa hibridaciones entre los orbitales de los átomos de Li-2s e H-1s, mientras que, en la banda de valencia, es notorio un mayor aporte del orbital H-1s.

En el caso del LiBeH_3 se encuentra las contribuciones de los orbitales Be-2s, y H-1s en la banda de conducción y valencia.

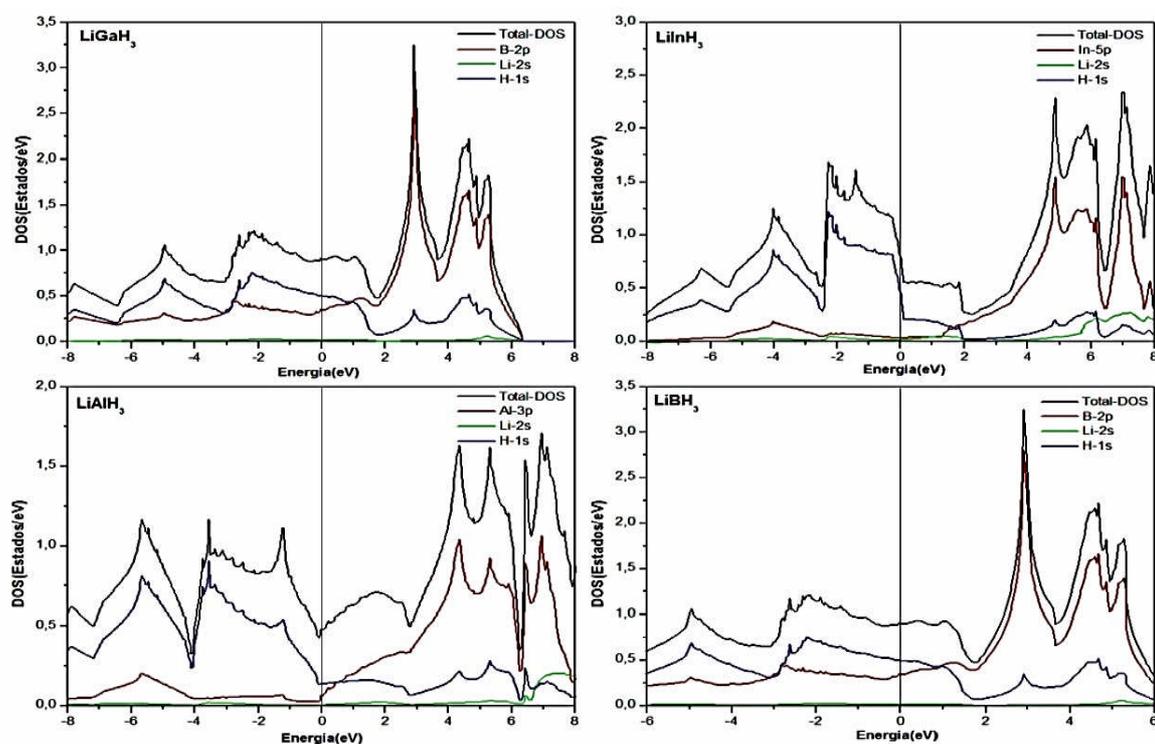


Fig.5.9. Densidades de Estados de los compuestos LiGaH_3 , LiInH_3 , LiAlH_3 y LiBH_3 .

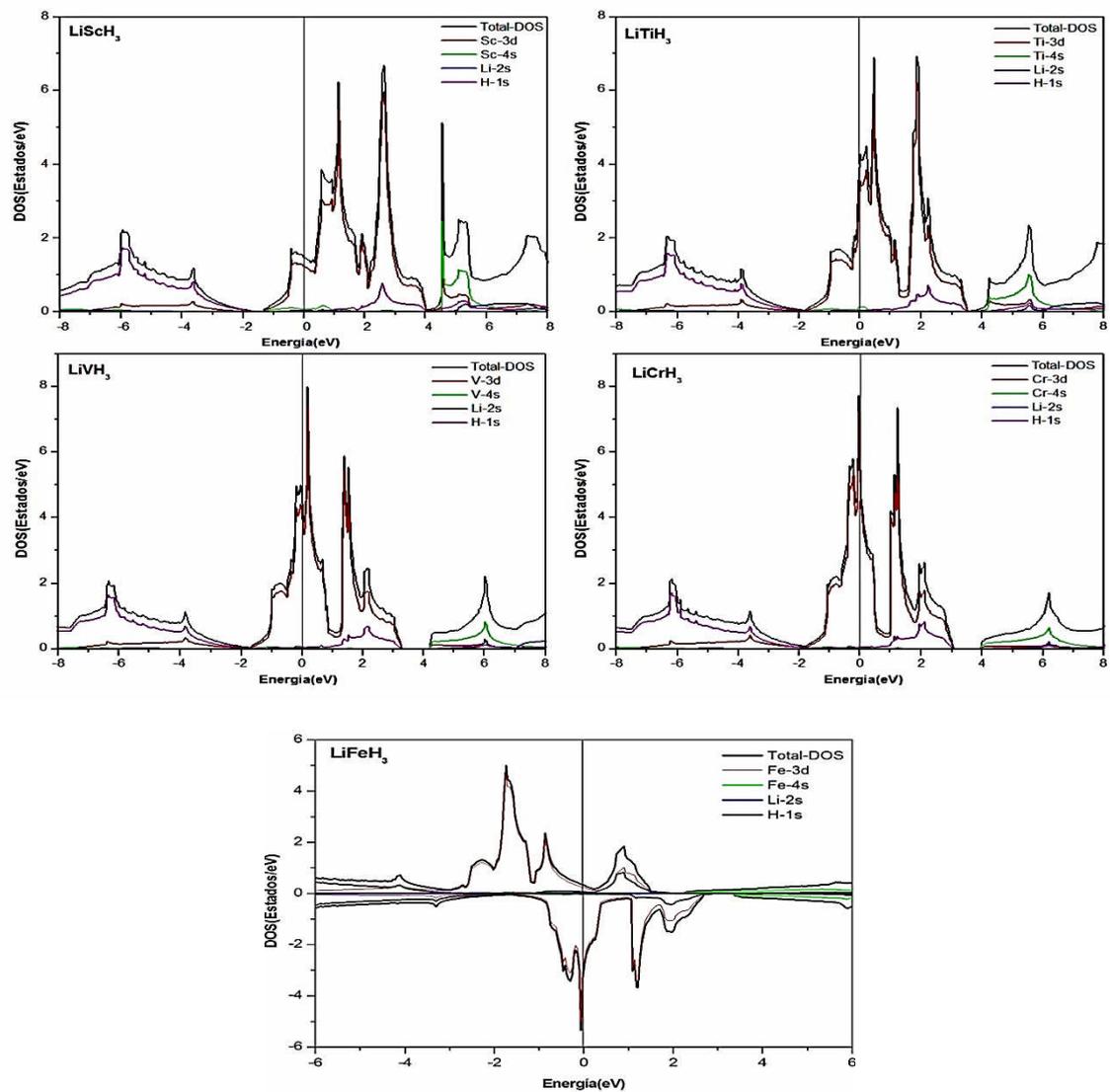


Fig.5.10. Densidades de Estados de los compuestos LiScH₃, LiTiH₃, LiVH₃, LiCrH₃ y LiFeH₃.

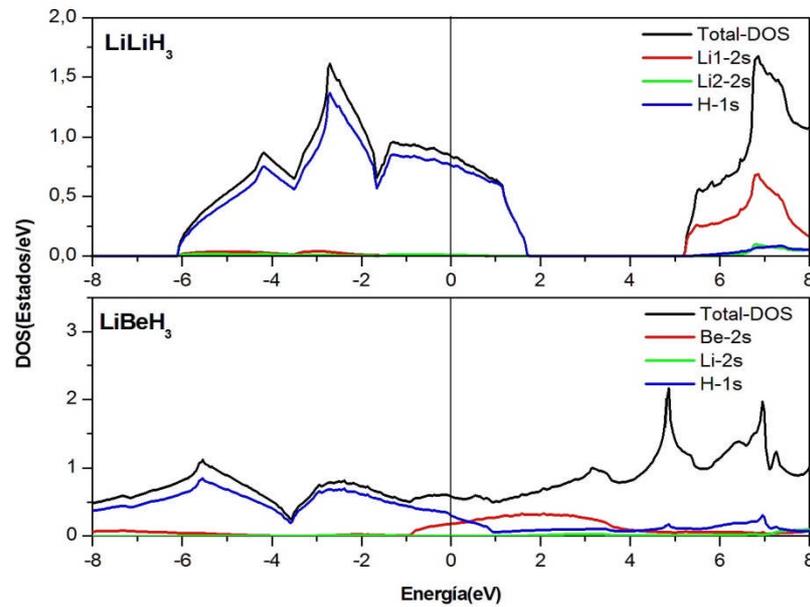


Fig.5.11. Densidades de Estados de los compuestos LiLiH_3 y LiBeH_3 .

5.6.3 Propiedades Termodinámicas

De acuerdo a lo descrito en la sección 5.5.3, sobre la estabilidad de los hidruros binarios, la energía de formación ΔE es un parámetro importante de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para determinar la estabilidad de un compuesto.

Para resolver este problema, aplicamos el concepto de energía de formación, establecida por Wolverton [120], en hidruros ternarios,

$$\Delta E = \frac{1}{q+p+r} \left[E(\text{LiXH}_n) - \frac{q}{2} E(\text{H}_2) - pE(\text{Li}) - rE(\text{X}) \right] \quad (5.2)$$

Donde la ecuación (5.2), representa la cantidad ΔE , que es la energía de formación para los compuestos ternarios LiXH_3 , q es el número de átomos

de H, p es el número de átomos de Li, r es el número de átomos X . El primer término del segundo miembro de la ecuación $E(LiXH_n)$ es la energía del estado fundamental del compuesto, $E(H_2)$ es la energía del estado fundamental de la molécula H_2 , el tercer término corresponde al estado fundamental del Li, y finalmente el cuarto término pertenece a la energía del estado fundamental del elemento X .

En la Fig.5.12, lo que podemos resaltar es que la gran mayoría de hidruros son inestables, con respecto a su descomposición, a excepción de los compuestos $LiScH_3$ y $LiTiH_3$. Estos fueron conformados por metales de transición 3d, puesto que los demás compuestos ($LiGaH_3$, $LiInH_3$, $LiAlH_3$, $LiBH_3$, $LiBeH_3$, $LiLiH_3$) tienen diferentes grupos y períodos dentro de la clasificación de la Tabla periódica.

Se puede ver que la energía de formación del $LiScH_3$ ($\Delta E = -0.37 eV/at$) se encuentra próxima a la del LiH_{225} ($\Delta E = -0.41 eV/at$) pero es ligeramente menos negativa, esto implica que el compuesto es menos estable que el LiH_{225} , mucho menos lo es el $LiTiH_3$ ($\Delta E = -0.05 eV/at$), pero es más estable que los dos binarios LiH_{221} y LiH_{129} . Todos ellos se encuentran en un rango de 0.25eV de energía.

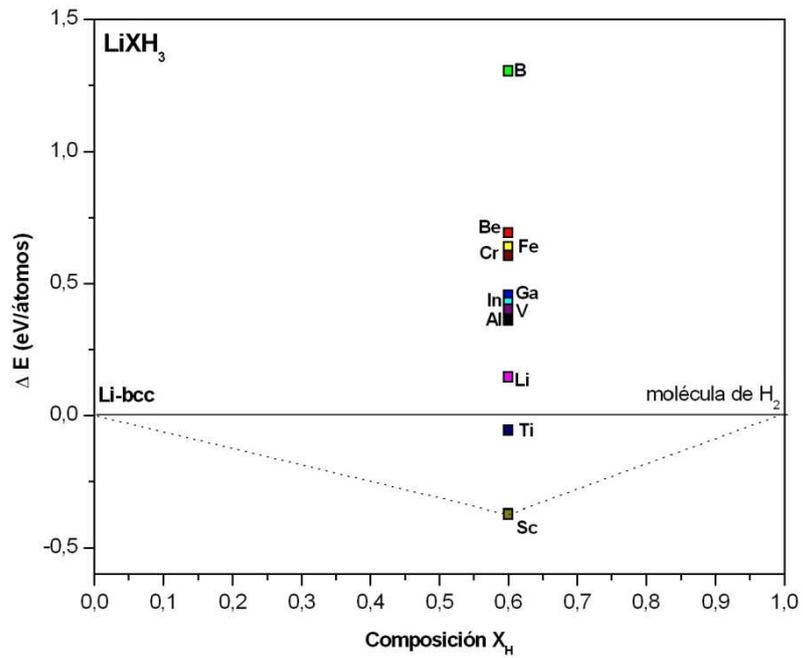


Fig. 5.12 Energías de formación (ΔE) de los compuestos ternarios LiXH_3

Capítulo 6

Conclusiones generales

Aquí se presentan las conclusiones a partir de los resultados que fueron obteniéndose en los capítulos 3, 4 y 5. En esta tesis se ha puesto el énfasis y el foco en utilizar los materiales estudiados mediante primeros principios en dispositivos electrónicos con aplicación al ciclo de producción y almacenamiento de hidrógeno. En el marco de esta idea, es que se han desarrollado nuestras investigaciones. La combinación de estos estudios sobre materiales y dispositivos es uno de los objetivos básicos, que ha permitido contribuir con un innovador aporte a un área de investigación de la ciencia e ingeniería de los materiales, en continuo avance. En virtud de esto, presentamos las conclusiones de los estudios realizados en los tres capítulos mencionados, para finalizar se ha incluido un punto donde se sugieren futuras acciones y recomendaciones a seguir.

a) Estudio de materiales semiconductores por medio de cálculos de primeros principios para lograr la disociación del agua.

Esta tarea se ha realizado mediante códigos de primeros principios, en el marco de la DFT utilizado el potencial de intercambio TB-mBJ. Con esta herramienta se estudiaron las propiedades electrónicas del TiO_2 y de los sistemas $\text{M}:\text{TiO}_2$. Esto nos ha permitido describir en forma muy precisa, los anchos de banda prohibida E_{gap} , los niveles de energía del Ti-3d y la hibridización entre los estados Ti-3d, O-2p y los 3d de las impurezas introducidas. Estos resultados brindan un aporte fundamental para entender el comportamiento de los compuestos $\text{M}:\text{TiO}_2$.

Los estudios realizados sobre la serie de impurezas introducidas en el TiO_2 muestran que solamente compuestos como el $\text{Cr}:\text{TiO}_2$, $\text{Cu}:\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}:\text{TiO}_2$ poseen anchos de bandas prohibidas con valores en el rango de 1.7 a 1.9eV.

En la presente tesis se ha preferido realizar el análisis sobre los materiales no magnéticos, debido a que existe mayor información experimental y estequiometrías coincidentes, por lo que, dentro del conjunto de materiales mencionados previamente solo analizaremos los resultados obtenidos con los compuestos $\text{Cr}:\text{TiO}_2$ y $\text{Cu}:\text{TiO}_2$.

Estos materiales poseen un ancho de banda prohibida capaz de absorber radiación electromagnética dentro del rango del visible (400nm-750nm).

Con el desarrollo de estos materiales se puede avanzar sobre la siguiente etapa del estudio y construcción de una celda solar capaz de disociar el agua.

b) Modelización de una celda solar.

Se ha optado en este trabajo la realización de celdas solares multijuntura, en vista del mejor aprovechamiento de la radiación solar que estas poseen. Con los materiales que se

obtuvieron en la etapa anterior, se desarrolló la estructura del dispositivo, una celda solar multijuntura ($\text{TiO}_2/\text{Cu}:\text{TiO}_2/\text{Ge}$).

Mediante este código, se realizó el diseño en tres capas de una celda solar, cada una de ellas con un ancho de banda prohibida de $3.0\text{eV}/1.77\text{eV}/0.66\text{eV}$, de mayor a menor, respectivamente. Con este ordenamiento se logra un mejor aprovechamiento de la radiación solar incidente y por tanto una mayor eficiencia del dispositivo.

Mediante la estructura propuesta, se ha logrado una eficiencia para la producción de hidrógeno de aproximadamente 10%. La inclusión de las impurezas mencionadas (Cr y Cu) en el TiO_2 ha sido determinante para obtener este valor. Se debe tener en cuenta, que se ha mejorado la eficiencia, 100 veces con respecto a la celda propuesta por Fujishima y Honda [41].

Con los materiales desarrollados teóricamente e incluidos en la conformación de la celda solar se ha logrado generar potenciales capaces de realizar el proceso de fotoelectrólisis, con ello la disociación del agua, para finalmente producir la liberación de hidrógeno.

Hasta el momento se ha avanzado en dos de los tres pasos necesarios en el circuito propuesto, el último es:

c) Almacenamiento de Hidrógeno.

Los materiales para el almacenamiento de H, deben ser capaces de retener y liberar hidrógeno. Con este propósito, se han utilizado hidruros, en diferentes estructuras cristalinas, basándonos en el estudio de compuestos binarios Li_mH_n , BeH_n y compuestos ternarios LiXH_3 ($X = \text{Al, Be, B, Ga, In, Li, Fe, Sc, Ti, V y Cr}$).

Durante el desarrollo del presente trabajo, se ha observado como los cálculos de primeros principios pueden contribuir a un mejor entendimiento de muchos aspectos relacionados a los materiales propuestos para el almacenamiento de hidrógeno.

Los resultados de nuestras investigaciones nos indican que el compuesto LiH₂₂₅ es el compuesto más estable, lo que concuerda con los datos experimentales existentes. Los compuestos restantes de las series de hidruros binarios y ternarios que hemos estudiado, presentan diferentes grados de menor estabilidad de acuerdo a las energías de formación, ΔE , obtenidas. Los compuestos LiH₂₂₁, LiH₁₂₉, LiScH₃ y LiTiH₃ tienen una energía menos negativa, en comparación al LiH₂₂₅. Estos compuestos podrían presentar una alternativa para el diseño de nuevos materiales para el almacenamiento de H. Se debe considerar también, un hecho importante en lo que hace a la cantidad de H a almacenar. El compuesto ternario, posee una mayor cantidad que el binario en la celda unidad, con una relación de 3:1, con un volumen de 229u.a³, mientras que el binario tiene un volumen de 105 u.a³, siendo en este caso que la relación es de 2:1. Vemos que los compuestos ternarios presentarían una mejor perspectiva para el almacenamiento de H.

Futuras investigaciones y recomendaciones.

De todo lo anterior, se hace evidente la importancia en prepararse para cambios futuros en la infraestructura energética, basados en una amplia explotación de la energía solar y en la utilización del hidrógeno como portador energético. La idea es priorizar las investigaciones para el aprovechamiento de la energía solar, y en particular la de los materiales de avanzada necesarios, que como se ha visto, son los que determinan su efectividad (por ejemplo, eficiencia de la celda solar).

En particular, en la presente tesis se han realizado los estudios en base al compuesto TiO_2 , pero es claro que se necesitaría un mayor volumen de investigación en nuevos compuestos, para identificar a aquellos que tengan un apropiado ancho de banda prohibida que permita absorber gran parte del espectro solar.

Por otra parte, se debería estudiar cómo mejorar el diseño del dispositivo mediante la optimización de cada capa y mediante el incremento del número de juntas en la celda fotovoltaica. Dado que, la eficiencia de una celda solar depende directamente de los materiales que se utilizan en ella, se debe seguir investigando para saber cuáles son los materiales que puedan producir eficiencias mayores. La utilización de modelos mejorados nos permitiría realizar la predicción del funcionamiento y la optimización de celdas solares multijuntura basadas estos materiales en forma más precisa.

Los mismos pasos deben ser dados para todos aquellos materiales que deban ser utilizados como contenedores del H. El incremento en la cantidad de investigación sobre estos nos brindará en el futuro mejores soluciones que las presentes.

Cuando se cumplan estos retos, la disociación del agua, podrá emerger como una vía económicamente viable y verdaderamente renovable hacia el hidrógeno limpio.

Creemos que el mayor progreso vendrá de los esfuerzos de investigación que resulten de una estrecha colaboración entre lo teórico y lo experimental.

Bibliografía

- [1] R.M. Martin, *Electronic Structure, Basic theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, New York (2004).
- [2] D. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*. Kluger Academic Publishers Boston/Dordrecht/London, 1994.
- [3] S. Cottenier, *Density Functional Theory and The Family of (L)APW-METHODS :A Step - by - Step Introduction* .Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4 (2002).
- [4] T.Markvart. *Photovoltaic solar energy conversion*. European summer university: Energy for Europe(2002).
- [5] A. A. Fujishima, K.K Honda, *Nature* 238(5358):37-8(1972)

- [6] J. G. Mavroides, J. A. Kafalas, and D. F. Kolesar, *ApplPhysLett* **28**:241-43, 1976.
- [7] Gratzel, *Nature* **353**, 737-740, 1991.
- [8] I.E. Castelli, T. Olsen, S. Datta, D.D. Landis, S. Dahl, K.S. Thygesen and K.W. Jacobsen, *Energy & Environmental Science* **5**, 5814-5819, (2012).
- [9] T. Umebayashi, T. Yamaki, I. Hisayoshi, K. Assai, *J Phys and Chem of solids* **63**:1909-1920(2002).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, and B.Trickey *Comput. Phys. Commun.*, vol. **59**, p. 399, 1990.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical Review B*, vol. **136**, p. 13864, 1964.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang *Physical Review B*, vol. **45**, p. 13244, 1992
- [13] Michael G. Walter, Emily L. Warren, James R. McKone, Shannon W. Boettcher, †QixiMi, Elizabeth A. Santori, and Nathan S. Lewis*, *Chem. Rev.* **110**, 6446–6473(2010).
- [14] Smith DK, Leider HR. *Journal of Applied Crystallography* 1968; **1**(4):246-249.
- [15] B.T. Wang, P. Zhang, H.L. Shi, B. Sun, and W.D. Li, *Eur. Phys. J. B* **74**, 303 (2010).

- [16] M. Born and R. Oppenheimer. *Annalen der Physik* 84:457(1927).
- [17] Fock, V, *Z. Phys.* 61, 126(1930)
- Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. I, McGraw Hill.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical Review B*, vol. 136, p. 13864, 1964.
- [19] W. Kohn and L.J. Sham *Physical Review* 140(1965) A1133.
- V. Z. Fock. *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 209.
- [20] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, An approach to the Many-Body Problem*. Springer, 1990
- [21] R.O. Jones and O. Gunnarsson. *Reviews of Modern Physics* 61 (1989) 689.
- [22] J. P. Perdew and Y. Wang *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992. J. P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha *Physical Review Letter*, vol. 82, p. 2544, 2000.
- [23] Koepernik, Klaus Eschrig H. Full-potential non-orthogonal local-orbital minimum-basis band structure scheme. *Physical Review B* 1999;59(3):1743–1757.

- Koepernik, K. Velicky, B. Hayn R, Eschrig H., Physical Review B 1997;55(9):5717–5729.
- Opahle I, Koepernik K, Eschrig H. Physical Review B 1999;60(20):14035–14041.
- [24] H. Eschrig. Optimized LCAO method and the electronic structure of extended systems. Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [25] S. Cottenier, Density Functional Theory and The Family of (L)APW-METHODS :A Step - by - Step Introduction .Instituutvoor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, ISBM 90-807215-1-4 (2002).
- [26] D. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method. Kluger Academic Publishers Boston/Dordrecht/London, 1994.
- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, 1976.
- [27] F.D. Murnaghan. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 30 (1944) 244.
- [28] F. Birch. Physical Review 71:809 (1947).
- [29] Tran F, Blaha P, PRL 102, 22640 (2009)
- [30] G. Barcaro, I. O. Thomas and A. Fortunelli, The Journal of Chemical Physics 132, 124703 (2010)

- [31] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka, and J. Luitz, *An augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Propertie.* KarlheinzSchwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, SBN 3-9501031-1-2., 1999.
- P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, and B.Trickey. *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, p. 399, 1990.
- [33] J. P. Perdew , S. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letter*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [34] G. W. Pratt *Physical Review*, vol. 88, p.1217, 1952.
- [35] D. Singh, H. Krakauer, and C.-S. Wang *Physical Review B*, vol. 34, p.8391, 1986.
- [36] C.L. Fu and K.M. Mo. *Physical Review B*, vol. 28, p. 5480, 1983.
- [37] M. Methfessel and A. T. Paxton. *Physical Review B*, vol. 40, p. 3616, 1989.
- [38] P. E.Blachd, O.Jepsen, and O. K. Andersen. *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [39] T.Markvart. *Photovoltaic solar energy conversion.* European summer university: Energy for Europe(2002).

- [40] Boddy, P, J. Electrochem. Soc. 115:199-203(1968).
Boddy, P, Kahng, D., Chen, Y.S. J. Electrochem. Acta. 13:1311-1328(1968).
- [41] A. A. Fujishima, K.K Honda, Nature 238(5358):37-8(1972)
Desplat, JL, J.Appl.Phys, 47:5102-4 (1976).
- [42] Harris L.a and Wilson R.H Ann.RevMater.Sci 1978, 8:99-134.
- [43] I.E. Castelli, T.Olsen, S.Datta, D.D.Landis, S.Dahl, K.S.Thygesen and K.W. Jacobsen Energy Environ. Sci., 5, 5814-5819(2012)
- [44] M. Ashokkumar . Int. J Hydrogen Energy 23, 427-438 (1998)
- [45] A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev 38, 253-278 (2009).
A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates Jr .Chem.Rev. 95,735-758(1995)
A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk. J.PhotochemPhotobiology C. Rev 1, 1-21(2000)
- [46] A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, J. Am. Chem. Soc., 121, 11459 (1999).
- [47] C.E. Ekuma, D. Bagayoko, Japanese Journal of applied Physics, Vol.50:10,101103-101103-7(2011).
F. A. Grant, Reviews of Modern Physics, 31:646 (1959).

- [48] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 521 – 544
- [49] J.G. Mavroides, J.A.Kafalas, D.F.Kolesar, Appl.Phys.Lett 28,241(1976)
- [50] W. Choi, A. Termin, and Michael R. Hoffmann J. Phys. Chem 98, 13669-13679(1994).
- [51] Y. Wang, Y. Hao, H. Cheng, J. Ma, B. Xu,W. Li, S. Cai. J.Mat. Sci34, 2773-2779 (1999).
- [52] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. J PhysChem Solid 63, 1909-1920(2002).
- [53] J.Muscat, V. Swamy, N.M. Harrinson, PRB 65:224112(2002).
- [54] International Tables of Crystallography, Vol A: Space Group Symmetry, 5th Ed. Teo Hahn. Ed Springer (2005)
- [55] Y. Gai, J. Li, S. Li, J.Xia and S. Wei. PRL 102, 036402 (2009).
- [56] G.Shao, J.Phys.Chem C 112,18677-18685(2008).
- [57] R. Zhang, Q. Wang, J. Liang, Q. Li, J. Dai, W. Li. Physica B407, 2709-2715 (2012).
- [58] J.Chen, P.Rulis, L.Ouyang, S.Satpathy, W.Y.Ching, PRB 74,235207(2006).

- [59] Matsumoto.Y, Kurimoto .J, Shimizu T, J. Electrochem. Soc 128 (1981) 1040-1044.
- [60] Y. Gai, J. Li, S. Li, J.Xia and S. Wei. PRL 102, 036402 (2009).
- [61] M. G. Walter, E.L. Warren, J.R. Mckone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N. S.Lewis Chem.Rev.110, 6446-6473(2010).
- [62] C. E. Fritts, American Journal of Science, 26, 465-472 (1883).
- [63] R. S. Ohl, "Light-sensitive electric device including silicon," U. S. Patent 2,443,542, June 27, 1941.
- [64] H. J. Queisser, "Detailed balance limit for solar cell efficiency," Materials Science and Engineering: B, vol. 159–160, 2009, pp. 322.
- [65] M. A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 41)," Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 21, 2013, pp. 1.
- [66] National Renewable Energy Laboratory Website - <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [67] N.V. Yastrebova et al., "High-efficiency multijunction solar cells: Current status and future potential," University of Ottawa, 2007.
- [68]. R.H. Bube, "Series on properties of semiconductor materials. Vol. 1 - Photovoltaic Materials", Imperial College Press, (1998).
- [69] National Renewable Energy Laboratory Website - <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [70] J.Singh Dispositivos electrónicos Editorial Mc Graw Hill 1997.

- [71] S.J. Fonash Solar cell device physics Editorial Mc Graw Hill 2010.
- [72] A. Goetzbager, J. Knobloch, B. Vob, Crystalline Silicon Solar cells Editorial J. Wiley & Sons 1994.
- [73] S.M. Sze y Kwok K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed, John Wiley & Sons (2007).
- [74] B. Vallejo, M. Gonzalez-Mañas, J. Martínez-López, F. Morales, M.A. Caballero, Solar Energy Materials and Solar Cells 86, 299 (2005).
- [75] M. A.Green. Physica E 14, 65-70(2002).
- [76] M. Yamaguchi. Solar Energy Materials & Solar Cells, 75:261-269(2003).
- [77] "Advanced Physical Models of Semiconductor Devices" by Crosslight Software Inc., Burnaby, BC, Canada, ed.
- [78] J. G. Fossum. IEEE Transactions on Electron Devices Vol. Ed 24 N°4 (1977).
- [79] G.C. De Salvo, A.M. Barnett, "Investigation of alternative windows for GaAs solar cells", IEEE Transactions on Electron Devices 40, 705 (1993).
- [80] J.M. Olson, D.J. Friedman, S. Kurtz, "Chapter 9: High-efficiency III-V multijunction solar cells", en "Handbook of photovoltaics", A. Luque y S. Hegedus editores, John Wiley & Sons, (2003).

- [81] T. Takamoto, M. Yamaguchi, S.J. Taylor, Ming-Ju Yang, E. Ikeda, H. Kurita, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58, 265 (1999)
- [82] C.H. Henry, *Journal of Applied Physics* 51, 4494 (1980).
- [83]. S.M. Bedair, S.B. Phatak, J.R. Hauser, *IEEE Transactions on Electron Devices* 27, 822 (1980)
- [84] T. Takamoto, E. Ikeda, H. Kurita, M. Ohmori, *Appl. Phys.Lett* 70,381(1997).
- [85] L.Hernández García, L.M Revista Digital Universitaria de la Universidad de La Habana, 8:12 (2007)
- [86] W.W. Tyler, R. Newman, H.H Woodbury; *PR* 97;3 (1955)
- [87] K. Wilke, H.D. Breuer, *J.Photochem Photobiology A:Chem.* 121,49-53(1999).
- [88] Z. Q. Li, Y. G. Xiao, and Z. M. S. Li, “Modeling of multi-junction solar cells by Crosslight APSYS,” in *High and Low Concentration for Solar Electric Applications*, Proceedings of the SPIE, San Diego, Calif, USA.
- [89] E. Wilhelm and M. Fowler, *Bull. Sci. Tech. Soc.*, 26, 278 (2006).
- [90] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft NW, Oganov AR, LyakhovAO. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2009; 106(42): 17640–3.

- [91] T.R.P. Gibb, Jr., Compounds, *J. Electrochem. Soc.*, 93: 198-211(1948)
- [92] W.M Mueller, J P.Blackledge, GG Libowitz, editors. Metal hydrides. New York: Academic Press; 1968.
- [93] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414, 353 (2001).
- [94] DK. Smith, HR. Leider *Journal of Applied Crystallography* 1(4):246–249(1968).
- [95] J. Hama, K. Suito, N. Kawakami, *Physical Review B* 39(5):3351–3360(1989).
- [96] S. Lebègue, CM. Araújo, O. Eriksson, B. Arnaud, M. Alouani, R. Ahuja, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19(3):036223(2007).
- [97] JL. Martins, *Physical Review B* 41(11):7883–7886(1990).
- [98] HF. Zhang, Y. Yu, YN. Zhao, WH Xue, T Gao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(7):976–982(2010).
- [99] Ahuja R, Eriksson O, Johansson B. *Physica B: Condensed Matter* 1999;265(1-4):87–91.
- [100] Hantsch U, Winkler B, MilmanV. *Chemical Physics Letters* 2003;378(3-4): 343–348.
- [101] Ravindran P, Vajeeston P, Fjellvåg H, Kjekshus a. *Computational Materials Science* 2004;30(3-4): 349–357.

- [102] Zhang HF, Yu Y, Zhao YN, Xue WH, Gao T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71(7):976–982(2010).
- [103] Smith, G. S. Johnson, Q. C. Smith, D.K. Cox, D.E. Zalkin A. *Solid State Communications* 1988;67(5):491–494.
- [104] Bell N.A, Coates G.E, 1968 *J.Chem. Soc(A)* 628(1968).
- [105] P. Vajeeston, P. Ravindran, a. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Journal of Alloys and Compounds* 387(1-2):97–104(2005).
- [106] Napán Rocío, P y B E.L. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(7): 5784–5789(2012).
- [107] M.J. van Setten, V.A. Popa, G.A. de Wijs, G. Brocks. *Physical Review B* 75,035204(2007).
- [108] Smith DK, Leider HR. *Journal of Applied Crystallography* 1968; 1(4):246-249.
- [109] Pretzel, F E, Rupet, G N, Mader, C L, Storms C K, Gritton G V RCC. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 16(7):10–20(1960).
- [110] Stephens, D. R. Lilley EM. *Journal of Applied Physics* 39(1):177,1968.
- [111] Hama J, Suito K, Kawakami N, LiH S. *Physical Review B* 39(5):3351–3360(1989).
- [112] Perrot F. *Physica Status Solidi (B)* 77(2):517–525(1976).

- [113] Kunz, A. B. Mickish DJ. *Physical Review B* 1975;11(4):1700–1704.
- [114] Smithson H, Marianetti CA, Morgan D, Van der Ven A, Predit A, Ceder G. *Phys.Rev B* 2002;66:144107.
- [115] B.T. Wang, P. Zhang, H.L. Shi, B. Sun, and W.D. Li, *Eur. Phys. J. B* 74, 303 (2010).
- [116] K. Miwa and A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* 65, 155114 (2002).
- [117] A. Andreasen, Predicting formation enthalpies of metal hydrides, Ris National Laboratory Report, Ris-R-1484(EN), (2004).
- [118] K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori, and S. Orimo, *Phys. Rev. B* 69, 245120(2004).
- [119] Mihalkovic M, Widom M, *Physical Review B* 2004;70(14):1-12.
- [120] Wolverton C, Ozoliņš V, Asta M. *PRB* 2004;69(14):1–16.
- [121] M.R. Press, B.K. Rao, P.Jeia *PRB* 38:4(1988)
- J. Feng, R.G. Henning, N. W.Ashcroft, R. Hoffmann *Nature* Vol. 451 (2008).
- C. Hu, A.R.Oganov, Y.M.Wang, H.Y.Zhou, A.Lyakhov, J.Hafner, *Journal of ChemicalPhysics* 129,234105(2008).