



Estudio teórico de Cu_2O y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: estructura electrónica y alineamiento de bandas

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magíster en Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias

por

Karla Andrea Jiménez Meza

Diciembre, 2018

Director de Tesis: **Dr. Eduardo Menéndez Proupin**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

Karla Andrea Jiménez Meza

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 12 de Diciembre de 2018.

Director de Tesis

Dr. Eduardo Menéndez Proupin

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Alejandro Cabrera Oyarzún

Dr. Patricio Fuentealba Rosas

Dr. Francisco Muñoz Saez

BIOGRAFÍA



Karla Andrea Jiménez Meza nació el 27 de Enero de 1988 en Talca, Región del Maule. Vivió y creció durante 17 años en Constitución, Región del Maule. Realizó sus estudios de Enseñanza Básica y Media en el Colegio Arturo Prat, actualmente el Colegio San Alberto Hurtado de Constitución. En 2006 ingresa a estudiar Pedagogía en Ciencias mención Física a la Universidad Católica del Maule, sede Talca. Al finalizar sus estudios de Pregrado, trabajó por dos años en los Colegios Concepción y Manuel Larraín de Talca. En el 2014 decide irse a vivir a Santiago de Chile para ingresar al programa de Magíster en Ciencias mención Física de la Universidad de Chile.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al profesor Eduardo Menéndez Proupin, quien me brindó todo su apoyo, su enseñanza y paciencia en el desarrollo de esta tesis. De él, he aprendido no sólo temas particulares de mi tesis, sino también de diversos temas de la física y la docencia en tiempos actuales. Agradecer al proyecto FONDECYT 1150538, "Synthesis, characterization and theoretical study of perovskite solar cells based on electrochemically synthesized ZnO nanorods as electron transporting and Cu₂O as hole transporting materials", con investigador responsable Humberto Gómez Meier, por el apoyo económico brindado para la realización de la presente tesis, ya sea por el subsidio para el tesista como el financiamiento a cursos y congresos afín. Powered@NLHPC: Esta investigación fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02).

Mi permanencia en el programa del magíster fue posible gracias a la Beca para estudios de postgrado "Profesor Auxiliar de Pedagogía en Física y Matemática para el Departamento de Física" desde Agosto de 2015 hasta Diciembre de 2017, otorgado por el Departamento de Física y la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

A Raquel y Raúl, mis padres, por el apoyo absoluto, por entregarme las primeras herramientas para desenvolverme como persona, quienes siempre me han fomentado a seguir estudiando. A Jeronimo Troncoso, quien me acompañó siempre e incondicionalmente, y me apoyó en los momentos más difíciles para seguir superándome tanto como en al ámbito profesional como personal. Mis hermanos, Camila, Karen y Victor, por mostrarme que con perseverancia nada es imposible y por creer en mí a pesar de todo.

También, quiero expresar mis agradecimientos a mi buen amigo Marco Casanova,

Magister en Ciencias con Mención en Física, quien de manera desinteresada y con buena voluntad siempre me prestó todo el apoyo técnico en temas particulares de mi tesis, y además, de hacer de este proceso ligero y más entretenido.

Al grupo de GNM, académicos, funcionarios y compañeros del postgrado pertenecientes al Departamento de Física, quienes siempre me brindaron ánimo en este difícil camino.

*“Quien tiene una misión ha de cumplirla, aunque conduzca al abismo mas profundo
y oscuro, aunque un salto mortal siga a otro.”*

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Energías renovables y celdas solares | 1 |
| 1.2. Celdas solares de perovskita y sustitución del <i>hole-transport material</i> por Cu ₂ O | 3 |
| 1.3. Objetivos | 6 |
| 2. Cálculo computacional mecánico-cuántico en la escala atómica | 7 |
| 2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT) | 7 |
| 2.1.1. Ecuación de Schrödinger | 7 |
| 2.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn | 8 |
| 2.1.3. Ecuación de Kohn-Sham | 9 |
| 2.2. Funcionales de intercambio y correlación | 11 |
| 2.2.1. Aproximación de densidad local | 11 |
| 2.2.2. Aproximación de gradientes generalizados (GGA) | 12 |
| 2.2.3. Funcionales híbridos | 13 |
| 2.3. Quantum ESPRESSO | 14 |
| 3. Cálculo de superficies con <i>slab model</i> | 16 |
| 3.1. Estudio de convergencia del Cu ₂ O y MAPI | 16 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.1.1. | Parámetros fundamentales para un cálculo SCF del Cu_2O . . . | 16 |
| 3.1.2. | Parámetros fundamentales para un cálculo SCF del MAPI . . . | 27 |
| 3.2. | <i>Slab model</i> | 30 |
| 3.3. | Alineamiento de bandas | 31 |
| 4. | Resultados | 33 |
| 4.1. | Estructuras cristalinas | 33 |
| 4.1.1. | Estructura cristalina del Cu_2O | 33 |
| 4.1.2. | Estructura cristalina del MAPI | 35 |
| 4.2. | Potencial electrostático y posiciones de bandas de las celdas primitivas del Cu_2O y MAPI | 37 |
| 4.2.1. | Cálculo para la celda primitiva del Cu_2O | 37 |
| 4.2.2. | Cálculo para la celda primitiva del MAPI | 38 |
| 4.3. | Cálculos de potencial electrostático para las superficies del Cu_2O . . . | 39 |
| 4.4. | Cálculos de Potencial electrostático para las superficies del MAPI . . | 43 |
| 4.5. | Correcciones con funcional híbrido | 46 |
| 4.5.1. | Cu_2O | 46 |
| 4.5.2. | MAPI | 46 |
| 4.6. | Alineamiento de bandas | 48 |
| 4.7. | Discusión | 50 |
| 5. | Conclusión | 52 |

RESUMEN

Se estudia el óxido de cobre (I) (Cu_2O) y la perovskita MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). El Cu_2O es propuesto como material transportador de huecos en las celdas solares de perovskita y en esta interfaz ocurre la separación de los portadores de carga. Se efectúan cálculos mecanocuánticos de estructura electrónica, usando el paquete Quantum ESPRESSO [1] para hallar el alineamiento de las bandas del Cu_2O y del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El procedimiento consiste en calcular el perfil del potencial electrostático en la interfaz cristal/vacío usando el denominado *slab model*. Previamente se diseñan los modelos de las superficies. Se estudia la estabilidad de los modelos propuestos por medio de cálculos de energía total, usando técnicas de minimización de energía. Para los modelos estables se estudia en detalle el potencial electrostático.

ABSTRACT

The interface between cuprite (Cu_2O) and perovskite MAPI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) was studied through density functional theory (DFT). The Cu_2O was proposed as the hole transporting material in the perovskite solar cells, and in this interface will occur the separation of the carrier charge. Electronic structure calculations were carried out through quantum mechanics using the Quantum ESPRESSO package. We have found the bands alignment of Cu_2O and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. The procedure consist in calculating the profile of the electrostatic potential in the crystal/vacuum interface using the slab model. Previously the surface models were designed. The stability of the proposed models will be studied by means of total energy calculations, it using techniques of energy minimization. For stable models, the profile of electrostatic potential was studied in detail .

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energías renovables y celdas solares

En estos últimos años, Chile lidera en la creación de energía renovables. La energía renovable se singulariza por generar en sus procesos una transformación y usufructuar en energía rentable. Algunos ejemplos son la creación de energía eólica, capacidad de desarrollar biogas, construcciones de plantas solares, entre otras. El Ministerio de Energía de Chile está implementando a lo largo del país, el Programa Techos Solares Públicos (PTSP) que desea disponer sistemas fotovoltaicos (SFV) en las cubiertas de los edificios públicos, cuyo objetivo es contribuir en la fructificación del mercado fotovoltaico para autoconsumo. El presupuesto es de 13 millones de dólares desde el 2015 hasta el 2019 [2].

Las celdas fotovoltaicas o celdas solares, son la base de la estructura de los paneles solares. Estos paneles sirven para captar la energía solar y luego convertirla en energía eléctrica que se puede utilizar en oficinas, alumbrado público, empresas, casas, etc. Las celdas de los paneles solares pueden estar elaboradas de diferentes materiales, conductores y semiconductores, ya que deben conducir la energía eléctrica bajo ciertas condiciones. La función que cumplen las celdas fotovoltaicas en los paneles solares

es capturar los fotones para luego convertir en energía eléctrica. Este proceso comienza cuando los fotones entran en la capa superior de la celda solar. Luego, ésta capa superior absorbe los fotones hacia el interior de dicha estructura. Posteriormente, los fotones se absorben, excitando a los electrones, para luego dispensarlos a la siguiente capa. Luego, los electrones emanan por los circuitos metálicos que se conectan entre otras celdas solares, para luego ser enviados al inversor y pueden ser utilizado como la energía eléctrica que puede ser administrada.

Las celdas solares se dividen en tres generaciones, la primera generación se basan principalmente en celdas de silicio, la segunda generación se basan en silicio amorfo; cobre, indio, galio y selenio (CIGS) y telururo de cadmio (CdTe), y la última generación utiliza materiales orgánicos.

1.2. Celdas solares de perovskita y sustitución del *hole-transport material* por Cu_2O

Las perovskitas fotovoltaicas son uno de los materiales más prometedores para la producción de energía renovable. La eficiencia récord certificada de la celda solar de perovskita son de 23.3% [3]. La perovskita fotovoltaica es un material híbrido orgánico-inorgánico. Su estructura cristalina (ver figura 1.1(a)), con composición ABX_3 , tiene cationes orgánicos o cesios (A) que neutralizan un enrejado negativo formado por cationes (B) coordinados octaédricamente por haluros (X). El material más estudiado de esta familia es el yoduro de plomo metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, conocido abreviadamente como MAPI. En el MAPI el catión A es metilamonio CH_3NH_3^+ , el catión B es el plomo Pb^{2+} y el haluro es yoduro I^- . La figura 1.1(b) muestra el

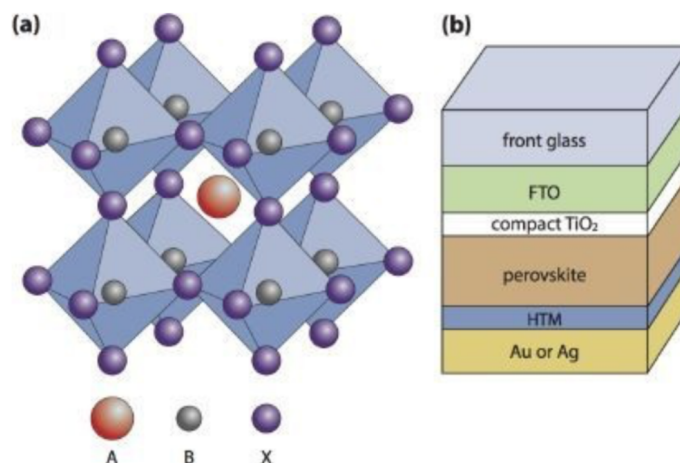


Figura 1.1: (a) Esquema de la estructura cristalina de perovskita. Los iones se indican por esferas X (anión), A y B (catión). (b) Estructura de capa de una celda solar de perovskita basada en una película delgada. Tomado de *Solar Energy*, A.H.M. Smets et al, UIT Cambridge, England, (2016).

esquema de una celda solar de capa delgada de perovskita. En esta celda solar, la

perovskita MAPI es el material que absorbe la luz y genera pares electrón-hueco. Estos se separan al llegar a las interfaces de la perovskita con el material transportador de electrones (TiO_2 en la figura 1.1(b)) o en el material transportador de huecos (HTM en la figura 1.1(b)). Las celdas solares con mejor eficiencia se han obtenido utilizando spiro-OMeTAD como HTM. Este material es relativamente caro y se han buscado materiales alternativos. En esta tesis, se explora la factibilidad del óxido cuproso como HTM en la celda solar de perovskita. Para eso se realiza un cálculo mecánico-cuántico del alineamiento de las bandas en la interfaz Cu_2O /perovskita. La cualidad que se busca para un HTM es que, además de ser un semiconductor tipo p, su máximo de la banda de valencia (VBM) esté alineado en energía con el VBM del material absorbente, MAPI en este caso. Esto se explicará en la sección 4.4. El MAPI tiene una brecha energética entre bandas (*band gap*) de aproximadamente 1.6 eV, el cual se encuentra en el rango óptimo para una celda solar. Su estructura de bandas ha sido calculada por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT), que es actualmente una herramienta estándar en teoría de materia condensada. Se ha establecido que para el MAPI es necesario incluir el acoplamiento espín-orbita (SOC), pues el mínimo de la banda de conducción se deriva de los orbitales 6p del plomo, lo cual reduce en casi 1 eV el valor del gap sin SOC. Esto se aprecia en la figura 1.2. Además el *band gap* es fuertemente subestimado por las aproximaciones estándar de la DFT, como la aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradiente generalizado (GGA). Los valores correctos del gap se pueden obtener utilizando los llamados funcionales híbridos o el método de funciones de Green GW [4–6]. En la figura 1.2 se puede apreciar que el acoplamiento espín-orbita (SOC) no solamente afecta el *band gap*, sino también la forma de la banda de conducción, especialmente en el caso de la perovskita con plomo. El óxido de cobre

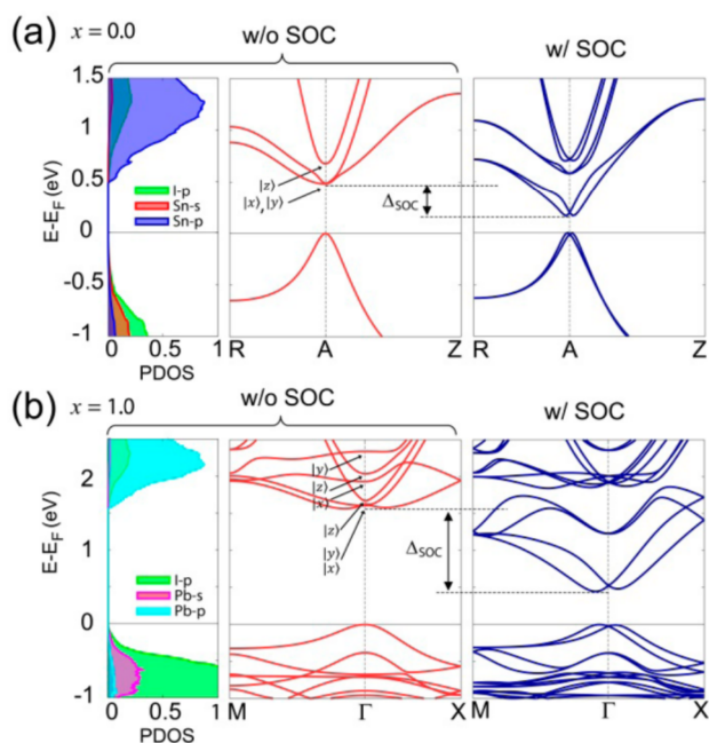


Figura 1.2: Estructuras de bandas electrónica de (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ y (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Los paneles izquierda (a) y (b) corresponden a la densidad proyectada de estados (PDOS). Las columnas medias y derecha corresponden a estructuras de bandas sin acoplamiento espín-órbita (SOC) y con el SOC, respectivamente (gráficos tomados de [6]).

(I) u óxido cuproso, Cu_2O , es un cristal cuya red cristalina es cúbica simple con base de seis átomos. F. Bruneval [7] estudió la estructura electrónica del Cu_2O mediante técnicas DFT y GW. Bruneval encontró que los funcionales LDA y GGA generan aproximadamente la misma estructura de bandas, aunque GGA (PBE) genera un parámetro de red más cercano al valor experimental. Encontró algunas diferencia en la estructura de bandas usando LDA y GGA usando los parámetros de red teóricos para cada funcional. Dado que GGA genera un mejor parámetro de red, se considera una mejor aproximación para el óxido de cobre (I). El *band gap* del óxido de cobre

(I) es severamente subestimado por LDA y GGA, Bruneval demostró que se obtiene un acuerdo razonable usando el método GW. Otros autores han obtenido valores adecuados del *band gap* usando funcionales híbridos [8,9]. Varios autores [10,11] han realizado cálculos DFT para superficies de bajo índice de óxido cuproso (100), (110), (111), determinando las superficies más estables y valores de las energías de bandas alineadas con respecto al vacío. La estabilidad relativa de las distintas superficies depende de los potenciales químicos del oxígeno y del cobre. Así, calcularon la energía libre superficial de diversas terminaciones superficiales, donde se presenta la energía en función del potencial químico del oxígeno. Los cálculos de Isseroff Bendavid y Carter [11] sugieren que la terminación Cu/O(110) es la más estable en la mayoría de las condiciones ambientales. Sin embargo sólo hay datos experimentales para las superficies (100) y (111). De hecho los microcristales de Cu₂O son típicamente cúbicos u octaédricos, lo que indica que las caras más estables son los planos (100) y (111). Cabe señalar que la superficie O(100) (donde O significa que es terminada en oxígeno) [11]. En la presente Tesis, se estudiará la terminación O (100) debido a que es más sencilla y no hay datos experimentales para la interfaz Cu₂O/MAPI.

1.3. Objetivos

El Objetivo General de este trabajo es evaluar el alineamiento de bandas del Cu₂O con la perovskita MAPI, para evaluar su utilidad como material transportador de huecos (HTM). Los objetivos particulares son:

- Obtener el alineamiento de las bandas del Cu₂O con respecto al vacío.
- Obtener el alineamiento de las bandas del MAPI con respecto al vacío.
- Obtener el alineamiento de las bandas del Cu₂O con respecto al MAPI.

Capítulo 2

Cálculo computacional mecánico-cuántico en la escala atómica

2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

2.1.1. Ecuación de Schrödinger

Consideremos una estructura, de N electrones, que interactúan entre sí y se encuentran bajo un potencial externo $V(r)$. El hamiltoniano está expresado como

$$H_{total} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i^N V(r_i). \quad (2.1)$$

El primer término pertenece a la energía cinética, para este caso r_i es el conjunto de las coordenadas. El segundo término pertenece a la repulsión electrón-electrón, donde p_i es momento, e es la carga. Y el último término se refiere al potencial externo $V(r)$, que está expresado por

$$V(r_i) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{|R_A - r_i|}. \quad (2.2)$$

Ya conociendo cada término del Hamiltoniano, el problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger

$$H\Psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N) = E_n\Psi_n(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.3)$$

donde Ψ es la función de onda de la estructura que depende de las coordenadas r_1, r_2, \dots, r_N de los N electrones y E_n autovalor de energía que va incorporado a Ψ_n . Una solución para determinar el estado fundamental es aplicando el conocido método de teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT). En DFT, el objetivo es encontrar la densidad electrónica $\rho(r)$, la cual se define como

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (2.4)$$

2.1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El método llamado DFT se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn, quienes demostraron que para el estado fundamental existe una relación unívoca entre el potencial externo $v(r)$ y la densidad electrónica $\rho'(r)$ [12]. Es decir, la densidad electrónica en el estado fundamental, incluye toda la información de un sistema electrónico. La densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$, debe cumplir

$$\int \rho'(r) dr = N, \quad (2.5)$$

donde N simboliza el número de electrones de un sistema. Además

$$E[\rho'(r)] \geq E_0, \quad (2.6)$$

donde $E[\rho'(r)]$ se define como

$$E[\rho'] = F[\rho'] + \int \rho'(r)v(r)dr \quad (2.7)$$

y $F[\rho']$ corresponde a

$$F[\rho'] = \langle \psi[\rho'] | T + U | \psi[\rho'] \rangle, \quad (2.8)$$

siendo $\psi[\rho']$ el estado fundamental con $\rho'(r)$ como densidad de prueba, T es la energía cinética y U es la energía de la interacción electrón-electrón. Cabe destacar, que la densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de energía $E[\rho']$. Finalmente, si se desea determinar la energía de un sistema en función de la densidad electrónica del sistema $E = E[\rho(r)]$, definiéndose como

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)], \quad (2.9)$$

siendo $T[\rho(r)]$ la energía cinética, $U[\rho(r)]$ corresponde a la energía de interacción entre los electrones y $E_{ext}[\rho(r)]$ es la energía debido a la carga del núcleo.

2.1.3. Ecuación de Kohn-Sham

Continuando los estudios realizados por Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham [13] elaboraron su teoría, la cual consiste, en aproximar la energía de un conjunto de N electrones interactuantes, por la expresión

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)], \quad (2.10)$$

donde $T_S[\rho(r)]$ corresponde a la energía cinética de N partículas independientes con igual densidad que los electrones. Por otro lado $E_H[\rho(r)]$ se define como la energía de Hartree expresada como

$$E_H = \int \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (2.11)$$

y finalmente $E_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de correlación-intercambio. La densidad $\rho(r)$ que minimiza la energía 2.10, se obtiene a partir de resolver la ecuación de autovalores

de Kohn-Sham

$$H_{KS}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r). \quad (2.12)$$

Reemplazando los respectivos valores, se obtiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = E_i\psi_i(r), \quad (2.13)$$

donde $V_H[\rho(r)]$ esta expresada como:

$$V_H[\rho(r)] = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.14)$$

y $V_{xc}(r)$ está definida por

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.15)$$

De las ecuaciones de Kohn- Sham se pueden obtener $N' \geq N$ autofunciones $\psi_i(r)$. Por medio de estas se puede llegar a conseguir la densidad electrónica del estado fundamental, descrito como:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\rho_i(r)|^2. \quad (2.16)$$

Las soluciones de 2.13 se obtienen por medio de un proceso iterativo, iniciando con una densidad $\rho_o(r)$ que facilita los potenciales V_{xc} y V_H , para luego obtener los orbitales (ψ_i) de Kohn-Sham y finalmente conseguir un nuevo valor de la densidad electrónica El proceso iterativo está simbolizado en el siguiente esquema:

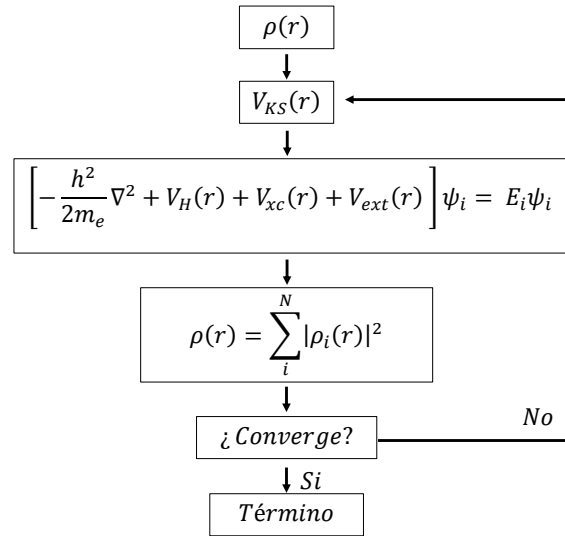


Figura 2.1: Método de Kohn-Sham.

2.2. Funcionales de intercambio y correlación

En DFT es primordial definir la energía E_{xc} , esto es:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr. \quad (2.17)$$

El potencial de correlación e intercambio V_{xc} de una partícula se deriva mediante la ecuación 2.15.

A partir de las anteriores expresiones, se pueden deducir tanto la aproximación de densidad local como las aproximaciones de gradientes generalizados.

2.2.1. Aproximación de densidad local

La aproximación de densidad local, conocida como LDA (Local Density Approximation), es apreciada como la aproximación eficaz más simple para el funcional de

intercambio y correlación. LDA está definida como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr, \quad (2.18)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ corresponde a la energía de intercambio y correlación por partícula para un gas homogéneo de electrones de densidad electrónica ρ . Hay que destacar que la integral es sobre todo el espacio.

Esta aproximación es utilizada para sistemas homogéneos con enlaces covalente, iónicos y metálicos, donde las geometrías se reproducen bien. Sin embargo una de sus limitaciones, es que no se desempeña bien para sistemas con enlaces moleculares débiles.

2.2.2. Aproximación de gradientes generalizados (GGA)

Otra aproximación para el funcional de intercambio y correlación es la conocida aproximación de gradiente generalizado (GGA). Esta aproximación es semilocal porque depende tanto de la densidad electrónica como de su gradiente.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr. \quad (2.19)$$

Algunos ejemplos de funcionales tipo GGA son los llamados BP86 [14], BLYP [15] y PBE [16].

Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

El funcional PBE está expresado como

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(r)] = E_x^{PBE}[\rho(r)] + E_c^{PBE}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

donde el funcional de intercambio es E_x^{PBE} y el funcional de correlación E_c^{PBE} se desarrollan en [16]. El funcional PBE, es del tipo GGA, que mantiene las características correctas de la LDA y presenta algunas mejoras asociadas a las energías

de enlace, las energías atómicas, las longitudes y ángulos de enlace, las geometrías y las propiedades dinámicas. Desde el punto de vista computacional, PBE es muy eficiente, a lo cual se debe que es uno de los funcionales más utilizados.

En el estudio teórico de Cu_2O y MAPI de esta tesis, se utilizó el funcional PBEsol. El funcional PBEsol [17] es una modificación del funcional PBE para mejorar algunas propiedades de equilibrio (distancia de enlace, constantes de red) en sólidos densos y superficies. En general es peor que PBE para otras propiedades como energías de atomización. En el caso de MAPI, el uso de PBEsol representa una buena mejora a la constante de red con respecto al valor que da PBE. PBEsol se obtuvo a partir de PBE modificando dos coeficientes que controlan la contribución del gradiente de la densidad electrónica a la energía de intercambio y correlación [17].

Los funcionales GGA tienen algunos defectos, el más notable de los cuales es que subestiman fuertemente el *band gap* y las energías de los extremos de las bandas de valencia y conducción. Estos problemas están asociados al término de intercambio. Una de las soluciones actuales se encuentra en los funcionales híbridos.

2.2.3. Funcionales híbridos

Los funcionales híbridos incorporan una combinación de intercambio y correlación DFT (en la aproximación GGA) con la de intercambio de Hartree-Fock, E_x^{HF} .

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j^*(r_2) dr_1 dr_2, \quad (2.21)$$

Algunos ejemplos de funcionales híbridos son B3LYP [18], PBE0 [19] y HSE [20]. El funcional PBE0 se define como

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_x^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{PBE} + E_c^{PBE}. \quad (2.22)$$

El funcional HSE se construye a partir de PBE0, según la expresión

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4}E_x^{HF,SR}(\mu) + \frac{3}{4}E_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE}, \quad (2.23)$$

donde las siglas SR y LR indican la separación de la interacción de electrón-electrón de corto y largo alcance, respectivamente. Cabe destacar que la correlación electrónica corresponde al funcional PBE. La separación del núcleo de Coulomb en corto y largo alcance se obtiene de la siguiente expresión

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\mu r_{12})}{r} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r}, \quad (2.24)$$

donde $r_{12} = |r_1 - r_2|$, la función error es $\text{erf}(\mu r_{12})$, la función error complementaria es $\text{erfc}(\mu r_{12})$ y μ corresponde al parámetro que define el rango de la separación electrón-electrón. El funcional HSE06, utilizado ampliamente considera el valor óptimo $\mu = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. En general, el funcional HSE reduce significativamente el costo computacional de PBE0, mejora el *band gap* de muchos semiconductores y permite tratar sistemas metálicos y de pequeño *band gap* [20].

2.3. Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (QE) es un paquete de códigos informáticos que realiza cálculos de propiedades de materiales basados en DFT. Este programa realiza cálculos de estructura electrónica para modelar a nanoescala los materiales estudiados, basándose en la teoría del funcional de la densidad, utilizando los métodos de ondas planas y pseudopotenciales [21]. QE, ha sido creado con la finalidad de ser un programa abierto siendo el resultado de la colaboración de varios grupos, tales como, *Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati* (SISSA), el Centro Internacional de Física Teórica Abdus Salam (ICTP), el Centro Nacional de Supercomputación

CINECA, la Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, la Universidad del Norte de Texas, la Universidad de Oxford, y coordinada por Quantum ESPRESSO Foundation. Actualmente, QE *foundation* ofrece en colaboración del ICTP, cursos con tutoriales de fácil aprendizaje sobre la teoría moderna de la estructura electrónica.

Capítulo 3

Cálculo de superficies con *slab model*

3.1. Estudio de convergencia del Cu_2O y MAPI

A continuación se presentarán los respectivos parámetros fundamentales para un cálculo autoconsistente (SCF) que se realizarán para Cu_2O y MAPI.

3.1.1. Parámetros fundamentales para un cálculo SCF del Cu_2O

Los parámetros fundamentales para un cálculo autoconsistente que se realizará para el Cu_2O o cuprita consta de dos partes. En primera instancia se realiza un estudio para las energías de corte (cutoff) y de los puntos k de la estructura cristalina a estudiar. Para ambos casos, se consideraron los siguientes pseudopotenciales:

| Elemento | Pseudopotencial |
|----------|---------------------|
| Cobre | Cu.pbe-n-van_ak.UPF |
| Oxígeno | O.pbesol-rrkjus.UPF |

Tabla 3.1: Pseudopotenciales utilizados en cálculos SCF de Cu_2O [22].

Estudio del *cutoff* para el Cu₂O

Para determinar la energía de corte (*cutoff*) en el desarrollo en ondas planas de las funciones de onda y la densidad electrónica, requerimos que las energías totales estén convergidas en 0.01 eV/átomo, esto es

$$|E(\textit{cutoff}) - E(\infty)| < 0,01 \frac{\textit{eV}}{\textit{atomo}}, \quad (3.1)$$

En QE se usan dos parámetros de *cutoff*: *ecutwfc* para las funciones de ondas y *ecutrho* para la densidad de carga. Estos se definen en unidades de Ry $\sim 13,6$ eV, que es la energía de enlace del átomo de hidrógeno.

En primera instancia, se realiza un estudio de convergencia variando *ecutwfc* y se registra la energía total. También es de utilidad ver como varía la presión. Como las energías de corte dependen solamente de los pseudopotenciales, hemos realizado el estudio de convergencia para una molécula CuO. En el gráfico 3.1 y la tabla 3.2, se puede visualizar que desde 20 Ry hasta 50 Ry, la variación de la energías es de 0,1 Ry. Como este cálculo se ha realizado para una molécula CuO, esta diferencia de energía corresponde a 0,68 eV/átomo, lo cual es mucho mayor bajo el criterio establecido. En cambio, cuando *ecutwfc* varía entre 50 Ry y 200 Ry, la variación de energía total es de 0,0008 Ry, equivalente a 0,0059 eV/átomo. Por lo tanto, con 50 Ry se establece el criterio de convergencia para el parámetro *ecutwfc*. Sin embargo, para hacer relajaciones con celda variable y obtener los vectores de la red cristalina, se debe asegurar que la presión está convergida. Para saber esto, se estudia la dependencia de la presión de la molécula CuO con el parámetro *ecutwfc*. Los errores menores que 1 kbar se consideran una buena precisión. Nótese que si bien una molécula en vacío debe tener presión nula, al no optimizar la distancia de enlace se obtiene una presión ficticia diferente de cero, lo cual es útil para el estudio de convergencia.

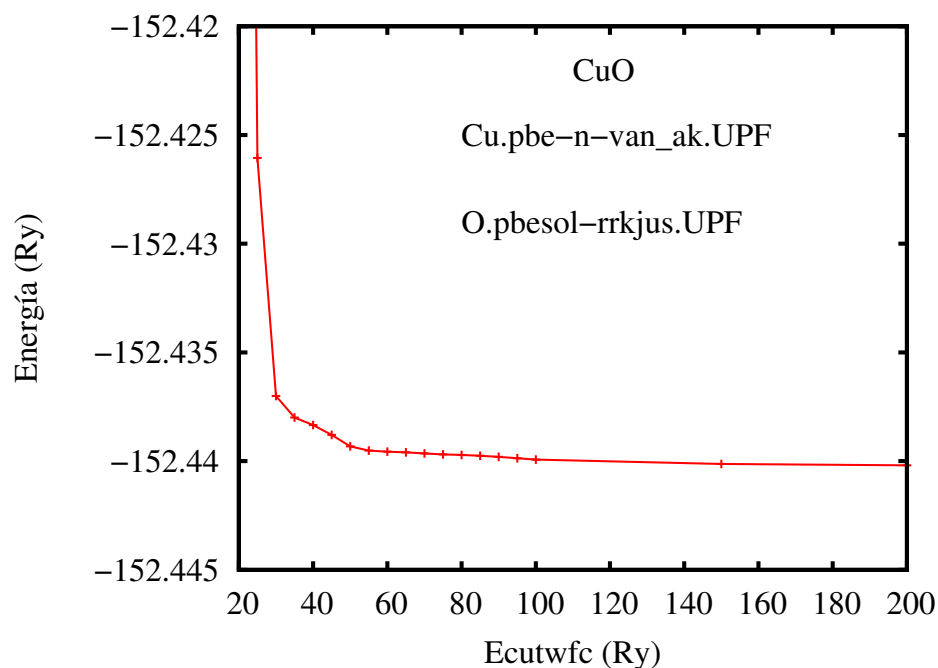


Figura 3.1: Estudio de convergencia de la energía para la molécula CuO variando el parámetro $ecutwfc$.

Por medio del gráfico 3.2 y la tabla 3.3, se puede observar entre 25 Ry y 40 Ry, la presión varía fuertemente. Para valores mayores del parámetro $ecutwfc$, la presión varía levemente, notándose que entre 40 Ry y 200 Ry la variación de la presión es menor que 1 kbar. Considerando los resultados previos para la energía de la molécula, se establece que la energía y la presión están convergidas con el parámetro $ecutwfc$ igual 50 Ry.

Ya establecido el parámetro $ecutwfc$, se procede a determinar el parámetro $ecutrho$, el cual controla la expansión en ondas planas de la densidad de carga. En el gráfico 3.3 y la tabla 3.4, se puede visualizar que desde 60 Ry hasta 180 Ry, la variación de la energía es de 0,1 Ry. Como este cálculo se ha realizado para la molécula de CuO, esta diferencia de energía corresponde a 0,68 eV/átomo, lo cuál es mucho mayor bajo

| Ecutwfc (Ry) | Energía (Ry) | Ecutwfc (Ry) | Energía (Ry) |
|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 20 | -152.33850793 | 70 | -152.43964294 |
| 25 | -152.42605458 | 75 | -152.43968768 |
| 30 | -152.43700327 | 80 | -152.43971505 |
| 35 | -152.43799645 | 85 | -152.43974983 |
| 40 | -152.43834311 | 90 | -152.43980310 |
| 45 | -152.43879529 | 95 | -152.43986636 |
| 50 | -152.43931661 | 100 | -152.43993145 |
| 55 | -152.43951695 | 150 | -152.44012623 |
| 60 | -152.43956636 | 200 | -152.44019405 |
| 65 | -152.43959880 | | |

Tabla 3.2: Estudio de convergencia de la energía para la molécula CuO variando el parámetro ecutwfc.

| Ecutwfc (Ry) | Presión (kbar) | Ecutwfc (Ry) | Presión (kbar) |
|--------------|----------------|--------------|----------------|
| 20 | -97.6967 | 70 | -20.81 |
| 25 | -33.8533 | 75 | -20.76 |
| 30 | -22.3433 | 80 | -20.7633 |
| 35 | -20.89 | 85 | -20.8133 |
| 40 | -21.0467 | 90 | -20.85 |
| 45 | -21.2067 | 95 | -20.86 |
| 50 | -21.0433 | 100 | -20.8267 |
| 55 | -20.84 | 150 | -20.7167 |
| 60 | -20.77 | 200 | -20.7233 |
| 65 | -20.81 | | |

Tabla 3.3: Estudio de convergencia de la presión para la molécula CuO variando el parámetro ecutwfc.

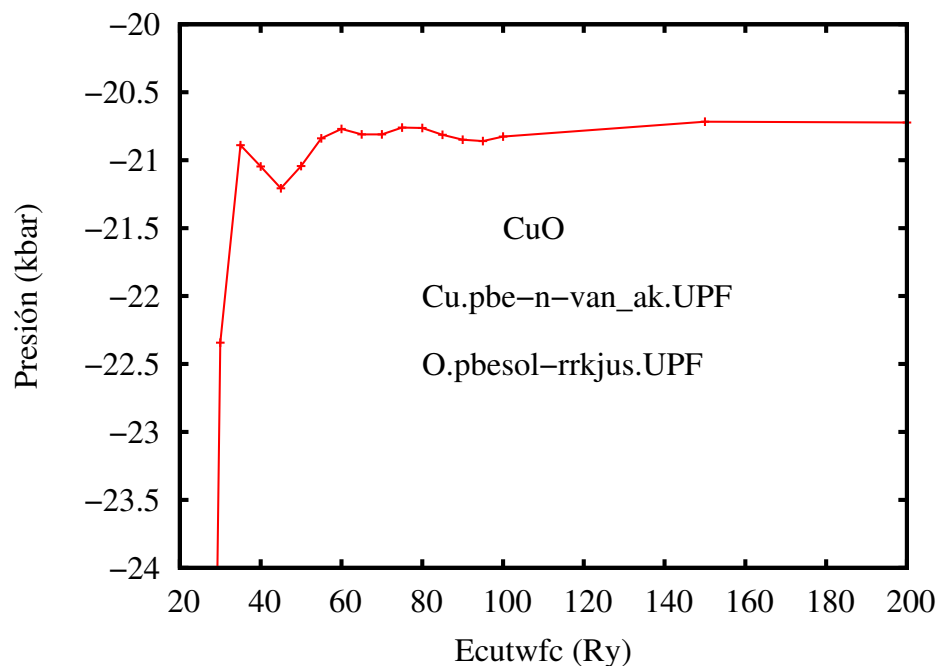


Figura 3.2: Estudio de convergencia de la presión para la molécula CuO variando el parámetro ecutwfc.

el criterio establecido. Sin embargo, cuando ecutrho varía entre 180 Ry y 340 Ry, la variación de energía total es de 0,0000127 Ry, equivalente a 0,0000863 eV/átomo. Por lo tanto, con 180 Ry se cumple el criterio de convergencia establecido para ecutrho. Además se debe saber si la presión es apropiada, donde errores menores a 1 kbar se considera una buena precisión. Por medio del gráfico 3.4 y la tabla 3.4, se puede observar que desde la energía 60 Ry hasta los 180 Ry, la presión va disminuyendo. Posteriormente, la energía disminuye levemente, pero la diferencia entre ellas es menor a 0,1 kbar. Por esta razón, se puede establecer que en 180 Ry, ya que tanto la energía y la presión, están dentro de los parámetros establecidos en el estudio, entonces, se puede decir que la energía en 180 Ry converge. Por lo tanto, la energía converge para el Cu₂O con ecutrho de 180 Ry y ecutwfc de 50 Ry.

| Ecutrho (Ry) | Energía (Ry) | Ecutrho (Ry) | Energía (Ry) |
|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 60 | -152.52809819 | 180 | -152.43878420 |
| 65 | -152.50990228 | 200 | -152.43875895 |
| 70 | -152.49196856 | 220 | -152.43877442 |
| 75 | -152.47989087 | 240 | -152.43878846 |
| 80 | -152.47171848 | 260 | -152.43881584 |
| 85 | -152.46431089 | 280 | -152.43881100 |
| 90 | -152.45887233 | 300 | -152.43879529 |
| 95 | -152.45397146 | 320 | -152.43878820 |
| 100 | -152.44962782 | 330 | -152.43879223 |
| 150 | -152.43905039 | 340 | -152.43879691 |

Tabla 3.4: Estudio de convergencia de la energía para la molécula CuO variando el parámetro ecutrho.

| Ecutrho (Ry) | Presión (kbar) | Ecutrho (Ry) | Presión (kbar) |
|--------------|----------------|--------------|----------------|
| 60 | 16.02 | 180 | -21.1933 |
| 65 | 4.45 | 200 | -21.2533 |
| 70 | -0.853333 | 220 | -21.2433 |
| 75 | -6.09667 | 240 | -21.2567 |
| 80 | -9.74 | 260 | -21.26 |
| 85 | -10.637 | 280 | -21.22 |
| 90 | -11.83 | 300 | -21.2067 |
| 95 | -13.89 | 320 | -21.2567 |
| 100 | -14.9167 | 330 | -21.2467 |
| 150 | -20.9 | 340 | -21.2467 |

Tabla 3.5: Estudio de convergencia de la presión para la molécula CuO variando el parámetro ecutrho.

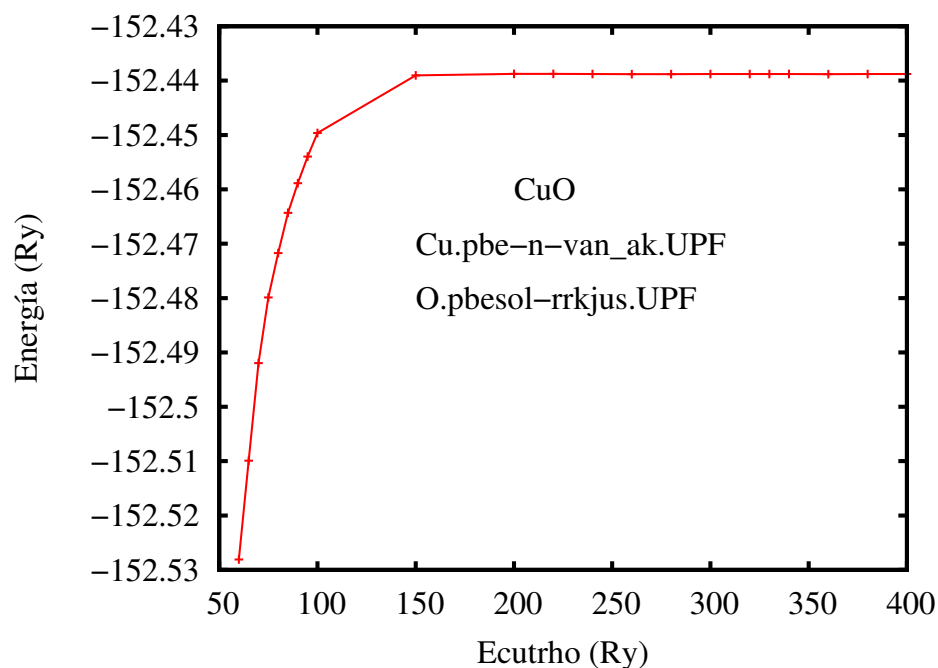


Figura 3.3: Estudio de convergencia de la energía para la molécula CuO variando el parámetro $ecutrho$.

Estudio de los puntos k para Cu_2O

Para determinar la malla de puntos k necesaria para simular la cuprita, se consideran como valores constantes $ecutrho$ y $ecutwfc$ obtenidos en la sección 3.1.1. En esta situación se va variando consecutivamente la cuadrícula de los puntos k ($nk_1 \times nk_2 \times nk_3$) como en las cuadrículas Monkhorst-Pack (cuadrícula desplazada por medio paso de cuadrícula en la dirección correspondiente). Cuando la variación de las energías respecto de los puntos k sea menor que 0.01 eV/átomo (ó 0.06 eV para 6 átomos), se puede afirmar la energía converge respecto al número de puntos k . Además, se debe saber si la presión es apropiada, donde errores menores que 1 kbar se considera una buena precisión. En el gráfico 3.5 y la tabla 3.6, se puede visualizar que desde $1 \times 1 \times 1$ hasta $6 \times 6 \times 6$ con malla de Monkhorst-Pack. Como este cálculo se

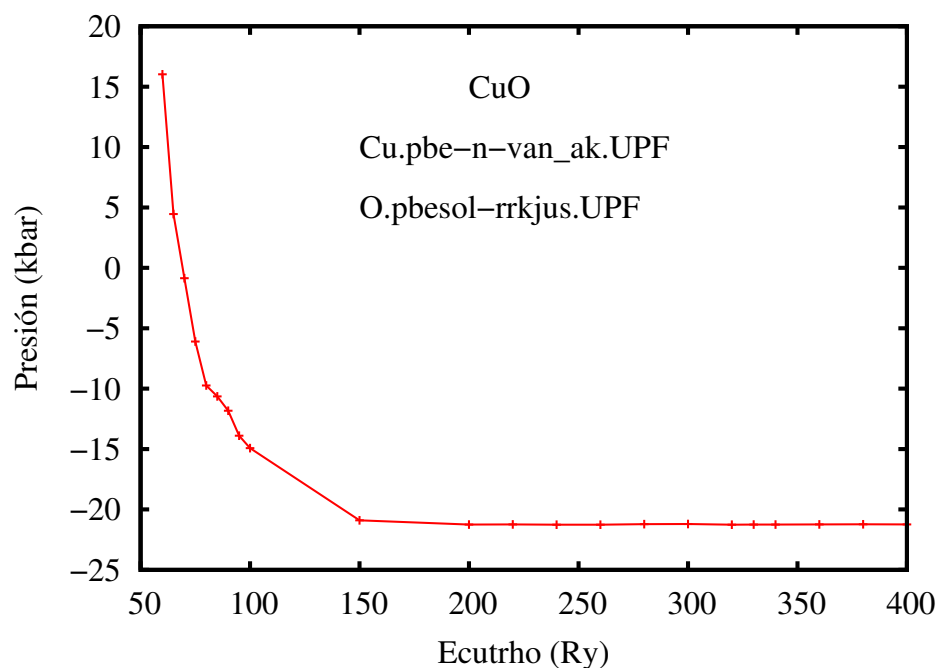


Figura 3.4: Estudio de convergencia de la presión para la molécula CuO variando el parámetro ecutrho.

ha realizado para el Cu_2O , con celda unidad de 6 átomos, esta diferencia de energía corresponde a 0,32 eV/átomo, lo cual es mucho mayor que el criterio establecido. En cambio, cuando los puntos k varían entre 6x6x6 y 11x11x11, la variación de energía total es de 0,0001 Ry, equivalente a 0,00022 eV/átomo. Por lo tanto, con 6x6x6 se cumple el criterio de convergencia establecido para los puntos k. Por medio del gráfico 3.6 y la tabla 3.7, se puede observar que para los puntos k desde 1x1x1 hasta 3x3x3, la presión oscila, fuertemente con una diferencia mayor que 0,1 kbar respecto entre ellas. Posteriormente variando, los puntos k desde 6x6x6 hasta 11x11x11 se observa que la diferencia de la presión entre ellas es menor a 0,2 kbar. Por esta razón, se puede establecer que desde 6x6x6, la presión, está dentro de los parámetros establecidos. Por lo tanto, para la estructura de la celda unitaria de Cu_2O , utilizando los

| División de la malla (nk1 x nk2 x nk3) | Energía (Ry) |
|--|---------------|
| 1x1x1 | -547.64868361 |
| 2x2x2 | -547.80485335 |
| 3x3x3 | -547.78623350 |
| 4x4x4 | -547.78548450 |
| 5x5x5 | -547.78491557 |
| 6x6x6 | -547.78478644 |
| 7x7x7 | -547.78473148 |
| 8x8x8 | -547.78471057 |
| 9x9x9 | -547.78470243 |
| 10x10x10 | -547.78469634 |
| 11x11x11 | -547.78469555 |

Tabla 3.6: Estudio de convergencia de la energía para Cu_2O variando el parámetro de los puntos k $nk1 = nk2 = nk3$.

| División de la malla (nk1 x nk2 x nk3) | Presión (kbar) |
|--|----------------|
| 1x1x1 | 81.49 |
| 2x2x2 | -53.76 |
| 3x3x3 | -45.16 |
| 4x4x4 | -44.63 |
| 5x5x5 | -43.92 |
| 6x6x6 | -43.78 |
| 7x7x7 | -43.67 |
| 8x8x8 | -43.61 |
| 9x9x9 | -43.58 |
| 10x10x10 | -43.56 |
| 11x11x11 | -43.56 |

Tabla 3.7: Estudio de convergencia de la presión para Cu_2O variando el parámetro de los puntos k .

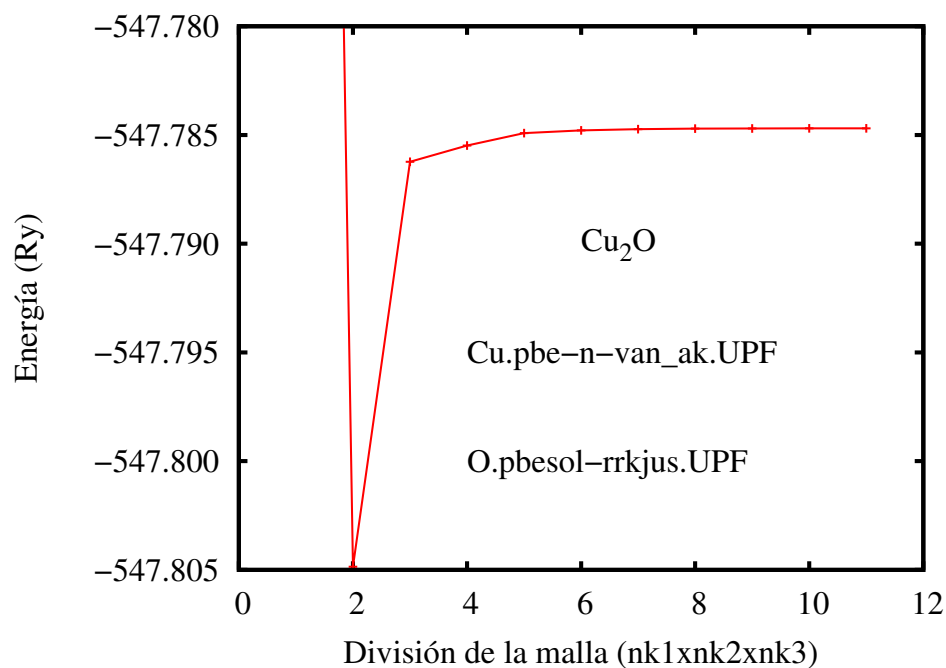


Figura 3.5: Estudio de convergencia de la energía para Cu₂O variando el parámetro los puntos k.

pseudopotenciales de la tabla 3.1, tanto la energía total como la presión convergen para un cálculo SCF cuando $ecutrho$ es 180 Ry, $ecutwfc$ es 50 Ry y los puntos k se definen en una malla de Monkhorst-Pack de 6x6x6.

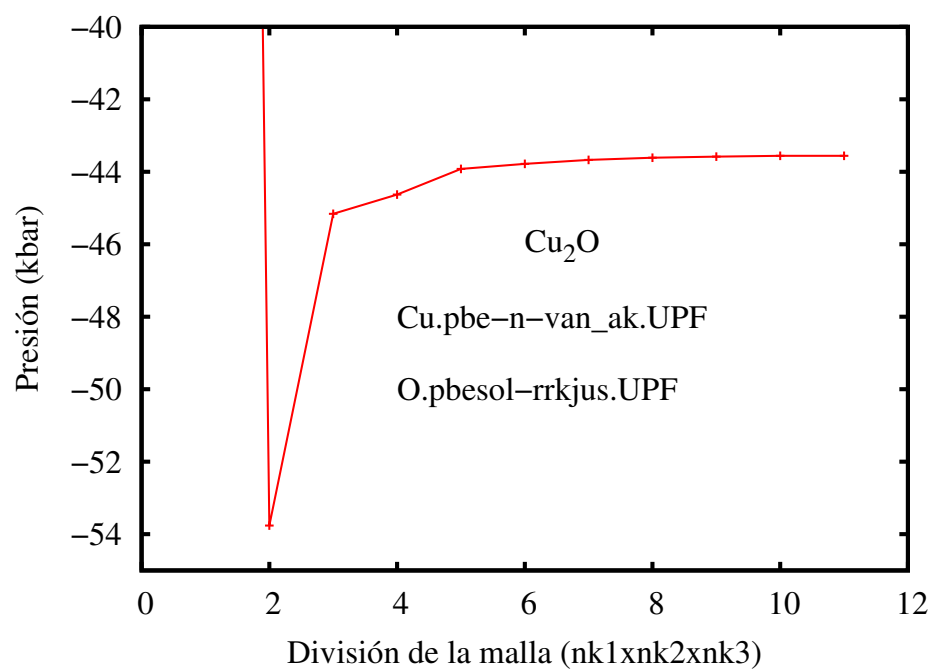


Figura 3.6: Estudio de convergencia de la presión para Cu_2O variando el parámetro de los puntos k .

3.1.2. Parámetros fundamentales para un cálculo SCF del MAPI

Para los cálculos de MAPI, he utilizado dos conjuntos de pseudopotenciales. Primeramente, he utilizado pseudopotenciales de norma conservada (NC) de la biblioteca SG15 ONCV [23,24]. También he utilizado pseudopotenciales de tipo ultra suave (US) de la biblioteca GBRV [25]. Los pseudopotenciales ultra suaves requieren menores energías de corte (parámetro $ecutwfc$) para la expansión de ondas planas de las funciones de onda, lo cuál representa un ahorro de recursos de recursos computacionales. Todos los cálculos de *slab* fueron desarrollados con estos pseudopotenciales. Los pseudopotenciales de norma conservada fueron utilizados en cálculos con funcional híbrido. El estudio de la convergencia para los pseudopotenciales de norma conservada (NC) fue desarrollado por el Profesor Eduardo Menendez Proupin, estableciéndose que para MAPI se requiere un parámetro $ecutwfc$ de 70 Ry y parámetro $ecutrho$ de 180 Ry. Tambien estableció que una cuadrícula de puntos k definida por 3x3x2 centrada en el punto Γ , es suficiente para la celda unidad de MAPI en su fase tetragonal, celda que tiene 48 átomos. En la presente tesis se realizó el estudio de convergencia para los pseudopotenciales ultra suave, cuyos resultados se indican a continuación.

Los pseudopotenciales que se escogieron para este estudio se presentan en la tabla 3.8.

| Elemento | Pseudopotencial de Norma Conservada (NC) Biblioteca SG15 [23, 24] | Pseudopotencial ultra suave (US) Biblioteca GBRV [25] |
|-----------|--|--|
| Carbono | C_ONCV_PBE1.0.upf | c_pbesol.v1.2.uspp.F.UPF |
| Hidrógeno | H_ONCV_PBE1.0.upf | h_pbesol.v1.4.uspp.F.UPF |
| Yodo | I_ONCV_PBE1.1.r.oncvpsp.upf | i_pbesol.v1.uspp.F.UPF |
| Nitrógeno | N_ONCV_PBE1.0.upf | n_pbesol.v1.2.uspp.F.UPF |
| Plomo | Pb_ONCV_PBE1.0.r.oncvpsp.upf | pb_pbesol.v1.uspp.F.UPF |

Tabla 3.8: Pseudopotenciales utilizados en cálculos en MAPI.

En la figura 3.7 se presenta las energías para la molécula de oxígeno con cada uno de los elementos que conforman el MAPI, en función del parámetro $ecutwfc$. Se puede ver que cuando el parámetro $ecutwfc$ varía entre 50 Ry y 200 Ry, la variación de energía total es de 0,016 Ry, lo cuál representa 0,01 eV/átomo. Por lo tanto, utilizaremos $ecutwfc$ igual a 50 Ry.

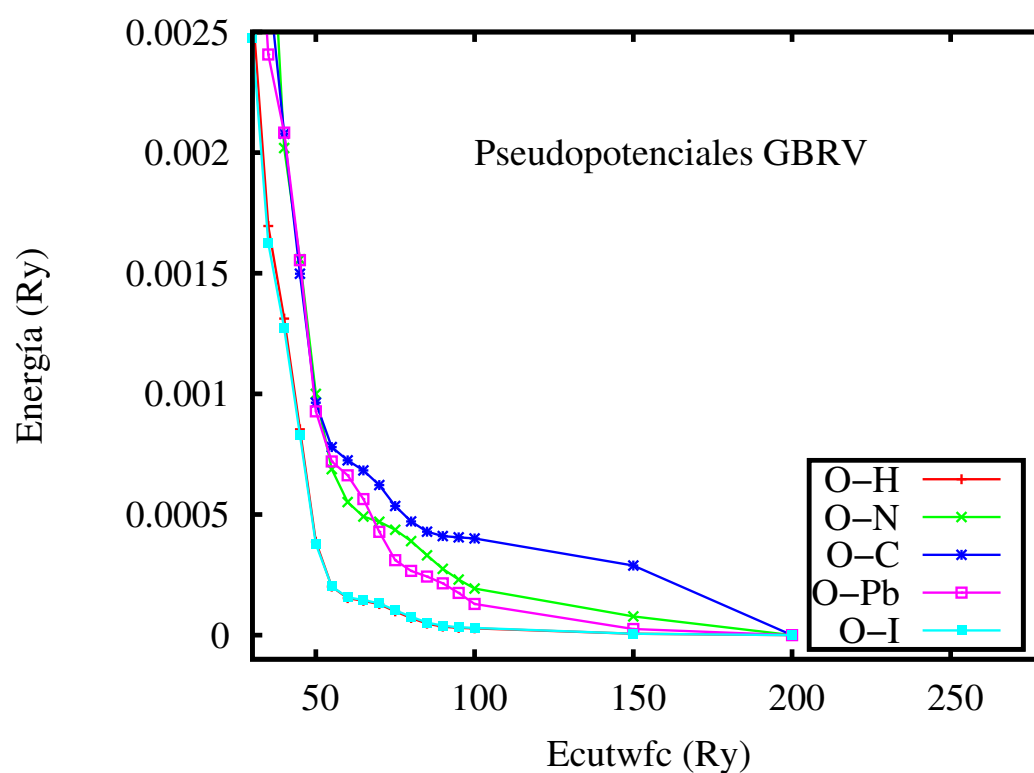


Figura 3.7: Estudio de convergencia de la energía para la molécula Oxígeno-Hidrógeno (O-H), Oxígeno-Nitrógeno (O-N), Oxígeno-Carbono (O-C), Oxígeno-Plomo (O-Pb) y Oxígeno-Yodo (O-I), variando el parámetro $ecutwfc$.

En la figura 3.8 se presenta las energías para la molécula de oxígeno con cada uno de los elementos que conforman el MAPI, en función del parámetro $ecutrho$. Se puede ver que cuando el parámetro $ecutrho$ es 180 Ry, el error es menor a 0,01 eV/átomo. Por lo tanto, utilizaremos $ecutrho$ igual a 180 Ry.

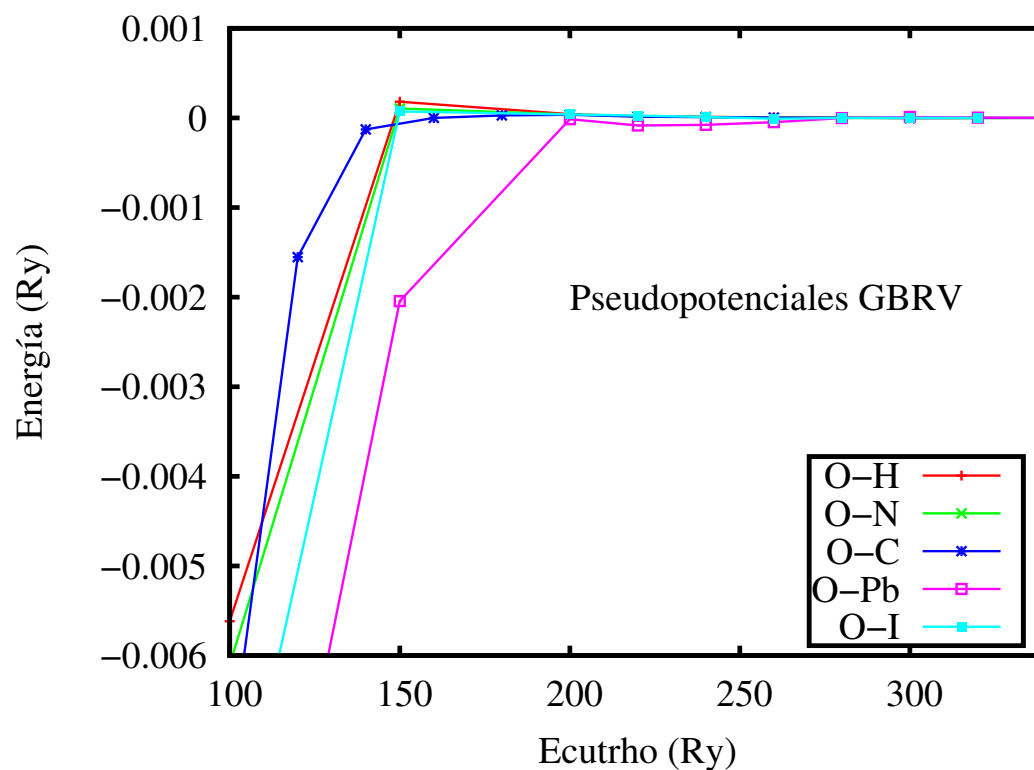


Figura 3.8: Estudio de convergencia de la energía para la molécula Oxígeno-Hidrógeno (O-H), Oxígeno-Nitrógeno (O-N), Oxígeno-Carbono (O-C), Oxígeno-Plomo (O-Pb) y Oxígeno-Yodo (O-I), variando el parámetro $ecutrho$.

Por lo tanto, para la estructura de la celda unitaria de MAPI utilizando pseudopotenciales US, utilizaremos los parámetros 50 Ry y 180 Ry para $ecutwfc$ y $ecutrho$, respectivamente. Usaremos puntos k definidos por $3 \times 3 \times 2$ centrados en el punto Γ .

3.2. *Slab model*

Para estudiar una superficie usaremos el denominado modelo de loza (*slab model*) [13]. En este modelo se define una supercelda con condiciones de borde periódicas. En la supercelda hay una región (*slab*) ocupada por átomos formando varios planos cristalinos contiguos. Esta región es continua en dos de las tres dimensiones espaciales y se repite periódicamente de acuerdo a las condiciones de borde. El *slab* simula dos superficies y los átomos que están hacia el interior del cristal. Hay otra región que está vacía, simulando el espacio entre ellas existente sobre o bajo las superficies. Esta región vacía debe ser suficientemente ancha para que la superficie no interactúe con sus imágenes periódicas. El *slab* puede representar una parte del cristal pegado a la superficie, como se muestra en la figura 3.9. Mientras más átomos y espacio vacío incluya el *slab model*, mejor se reproduce el sistema real, pero aumenta el costo computacional. Por lo tanto es necesario establecer un compromiso entre el costo y la precisión del cálculo. Para este caso, el procedimiento consta del diseño de un modelo para la interfaz entre Cu_2O y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Para ello se necesita identificar los planos cristalinos de estos materiales que tienen parámetros de red conmensurables. Esto se debe a que los cálculos con condiciones de contorno periódicas requieren una periodicidad común a los dos materiales que componen la interfaz. La constante de red para el Cu_2O es 4,27 Å, y una de las constante de red ortorrómbica de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es 8,55 Å, estando ambas en proporción 1:2. En base a lo anterior, podemos construir modelos de superficies (001) para ambos materiales.

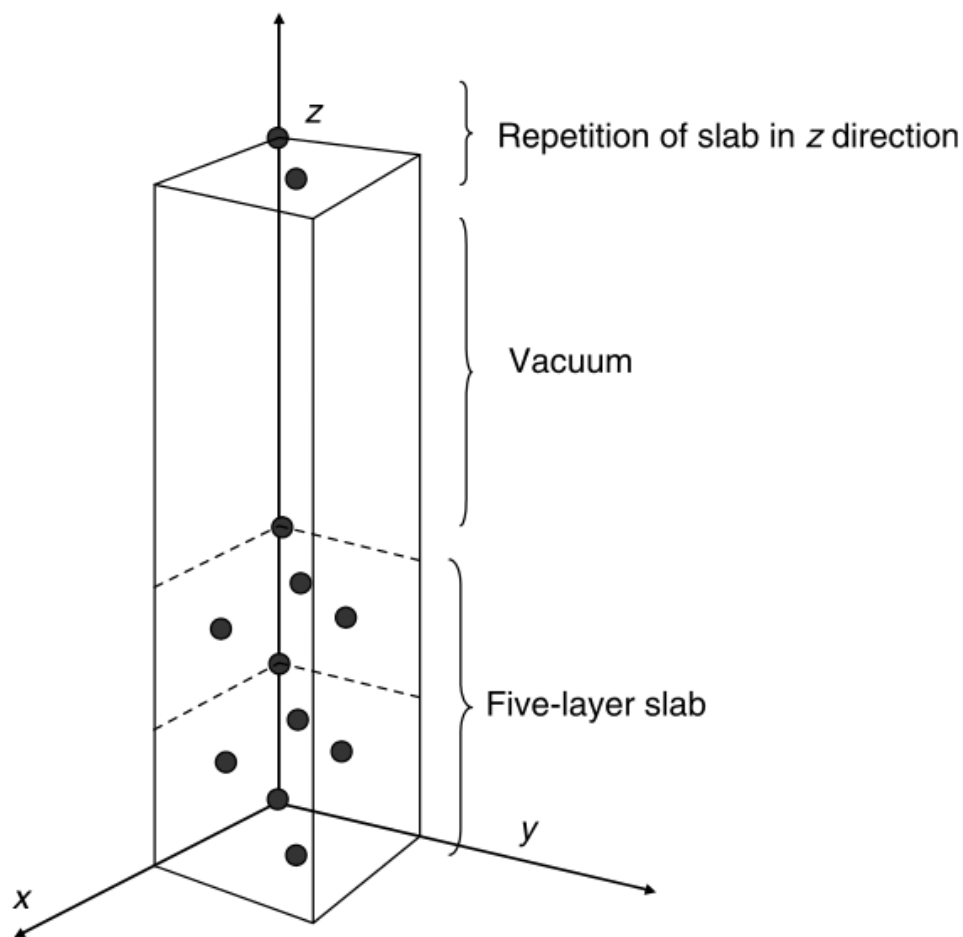


Figura 3.9: Supercelda con condiciones de borde periódicas [26]

3.3. Alineamiento de bandas

El procedimiento de alinear las bandas está descrito en [27, 28]. A modo de resumen, el procedimiento consiste en calcular el perfil del potencial electrostático en función de la coordenada perpendicular a la superficie, usando el *slab model*. Esto permite obtener el potencial electrostático promedio en el interior del cristal y restarle el potencial en el vacío lejos de la superficie, que se considera cero en la llamada escala absoluta. Luego, en un cálculo de cristal periódico (sin vacío), se obtienen las

energías del VBM y el CBM con respecto al potencial electrostático promedio. De esta manera, el diagrama de bandas de cada cristal se puede expresar en la misma escala de energías. El cálculo en el cristal periódico sin vacío se realiza con una celda primitiva y se puede hacer con un método que corrija el error del *band gap* (GW o funcional híbrido). El cálculo de la superficie se puede hacer al nivel GGA, pues lo que se obtiene de este es el perfil del potencial electrostático a través de la superficie. Este perfil es poco sensible al funcional utilizado [29]. Después de hallar el alineamiento de bandas respecto al vacío para el Cu_2O y para la perovskita MAPI, se deben contrastar los valores reportados experimentales y teóricos.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Estructuras cristalinas

A partir de las celdas primitivas se realizarán relajaciones por medio de procesos iterativos, cuyo objetivo es obtener una celda unidad sin vacío del material a estudiar y así obtener sus respectivos VBM, CBM, el potencial electrostático en el interior del material ($V(z)$) y los potenciales promedios ($\langle V \rangle$). Uno de los criterios fundamentales para realizar esta relajación, es lograr que las estructuras finales deben estar libre de tensiones y presiones.

A continuación, se presenta el procedimiento, criterio y sus respectivos resultados tanto para la celda unidad de la cuprita y del MAPI.

4.1.1. Estructura cristalina del Cu_2O

La cuprita o Cu_2O es un material de naturaleza diamagnética, teniendo 6 átomos por base, 2 átomos de oxígeno y 4 de cobre, con estructura cristalina es cúbica simple (SC). Si uno escoge como origen un átomo de oxígeno y el otro oxígeno está en $(1/2, 1/2, 1/2)$, las posiciones de los átomos de cobre son $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ y $(3/4, 3/4, 1/4)$.

Al considerar la celda primitiva de la cuprita, cuya constante de red es 8,068 bohr [7],

y los parámetros fundamentales para un cálculo SCF vistos en el capítulo 3.1.1, se realizarán relajaciones a la estructura básica para obtener una nueva celda sin vacío. Estas relajaciones serán procesos iterativos hasta que la estructura final tenga presiones menores a 0.1 kbar. A partir de los criterios antes mencionados, la constante que se obtuvo para Cu_2O es de 7,97 bohr. La constante de red teórica se usará para los futuros *slab*, se puede visualizar la estructura de Cu_2O en la figura 4.1.

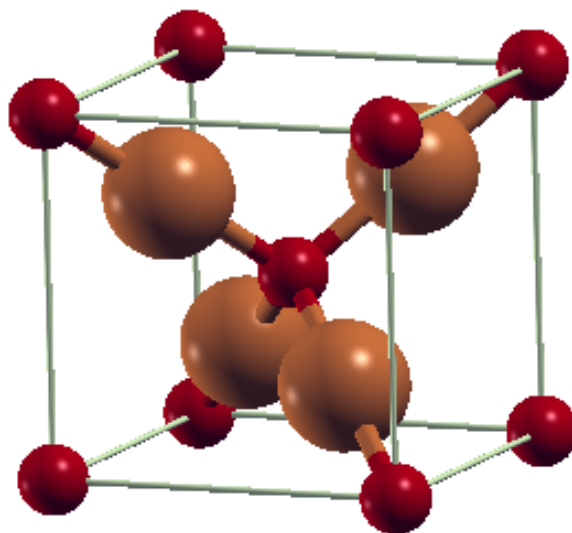


Figura 4.1: Estructura cristalina de Cu_2O . Los átomos se indican por esferas de color café (Cu) y rojo (O).

4.1.2. Estructura cristalina del MAPI

Para realizar relajaciones a la estructura básica y obtener una celda sin vacío del yoduro de plomo metilamonio, en primera instancia se debe considerar el parámetro de red de la celda primitiva y los parámetros obtenidos en la sección 3.1.2. Cabe destacar, que al igual que la cuprita, las relajaciones serán procesos iterativos hasta que la estructura final estudiada tenga presiones menores a 0,1 kbar. A partir de la relajaciones de la celda unidad del MAPI, se obtuvo que la constante de red c es $6,22 \text{ \AA}$. Además se obtuvieron las posiciones atómicas fraccionarias y los vectores de red que se presentarán en la tabla 4.1 y en la tabla 4.2, respectivamente.

A partir de las posiciones atómicas, se puede visualizar la estructura de MAPI en la figura 4.2.

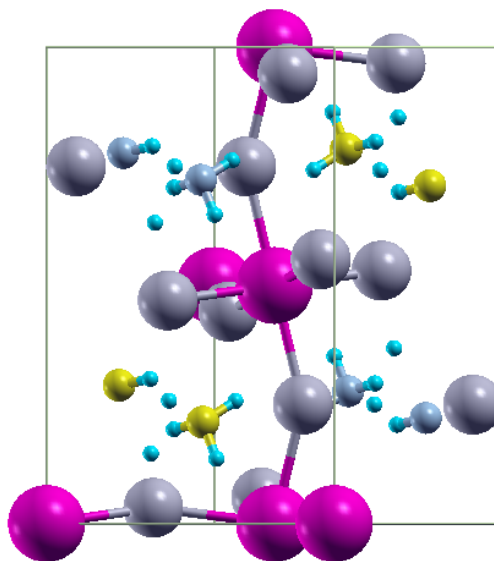


Figura 4.2: Estructura cristalina de MAPI. Los átomos se indican por esferas de color gris (I), lila (Pb), amarillo (C) y azul (N). Las esferas pequeñas indican los hidrógenos.

| Elemento | Posición atómica fraccionaria en x | Posición atómica fraccionaria en y | Posición atómica fraccionaria en z |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| I | 0.413507016 | 0.479032843 | 0.750029438 |
| I | 0.713138473 | 0.214033682 | -0.054846348 |
| I | 0.691573682 | 0.807654671 | 0.531448637 |
| I | -0.088401098 | -0.024439129 | 0.249855045 |
| I | 0.190595513 | 0.308588701 | 0.033154492 |
| I | 0.213741878 | 0.714692343 | 0.445002621 |
| I | 0.586506813 | 0.520973209 | 0.249973583 |
| I | 0.286808801 | 0.785910855 | 0.054859864 |
| I | 0.308428837 | 0.192339142 | 0.468558302 |
| I | 0.088397250 | 0.024452194 | 0.750183735 |
| I | 0.809390577 | 0.691398503 | -0.033153978 |
| I | 0.786276430 | 0.285300900 | 0.554989501 |
| N | 0.497744028 | 0.940793144 | 0.278047578 |
| N | 0.993659705 | 0.555997746 | 0.221729151 |
| N | 0.502264299 | 0.059219477 | 0.721956425 |
| N | 0.006349527 | 0.444010208 | 0.778270819 |
| C | 0.993114680 | 0.580570371 | 0.709561167 |
| C | 0.504405047 | 0.918311178 | 0.786768780 |
| C | 0.006889152 | 0.419433966 | 0.290435558 |
| C | 0.495577645 | 0.081681373 | 0.213214405 |
| H | 0.441167875 | -0.043548286 | 0.351653175 |
| H | 0.554622715 | 0.060947048 | 0.136083115 |
| H | 0.442620306 | 0.851575478 | 0.237129297 |
| H | 0.555498994 | 0.172982196 | 0.257428500 |
| H | 0.611350016 | 0.906830310 | 0.294497408 |
| H | 0.375046062 | 0.115566260 | 0.197999183 |
| H | 0.049858451 | 0.558567644 | 0.631766041 |
| H | -0.047311723 | 0.461369947 | 0.852746565 |
| H | 0.870299489 | 0.607006187 | 0.696155675 |
| H | 0.122891166 | 0.417792391 | 0.792601274 |
| H | 0.049701433 | 0.677547371 | 0.749801552 |
| H | -0.044795064 | 0.349027507 | 0.741843709 |
| H | 0.558849071 | 0.043574144 | 0.648349573 |
| H | 0.445354969 | -0.060962989 | 0.863901160 |
| H | 0.557384560 | 0.148417085 | 0.762887978 |
| H | 0.444480927 | 0.827028005 | 0.742543557 |
| H | 0.388662284 | 0.093194251 | 0.705496249 |
| H | 0.624934592 | 0.884413486 | 0.801985450 |
| H | -0.049850614 | 0.441436831 | 0.368232343 |
| H | 0.047317571 | 0.538640842 | 0.147251320 |
| H | 0.129702616 | 0.392990166 | 0.303838142 |
| H | 0.877120315 | 0.582223646 | 0.207402401 |
| H | 0.950294281 | 0.322462016 | 0.250194212 |
| H | 0.044814301 | 0.650974680 | 0.258158521 |
| Pb | 0.000000542 | 0.000002416 | 0.000008396 |
| Pb | 0.500005803 | 0.499991509 | -0.000000449 |
| Pb | 0.000005052 | -0.000005743 | 0.500008522 |
| Pb | 0.500005762 | 0.500000233 | 0.499998181 |

Tabla 4.1: Posiciones atómicas fraccionarias del MAPI a partir de una relajación de celda variable. Los elementos que se indican son yodo (I), Nitrógeno (N), Carbono (C), Hidrógeno (H) y plomo (Pb)

| | | | |
|----------------|--------------|-------------|--------------|
| Primer vector | 16.373153954 | 0.000000000 | 0.000000000 |
| Segundo vector | 0.000000000 | 16.59428237 | 0.000000000 |
| Tercer vector | 0.000000000 | 0.000000000 | 23.509578802 |

Tabla 4.2: Vectores de red optimizados a partir de una relajación de celda variable, cuya unidad de medida es bohr.

4.2. Potencial electrostático y posiciones de bandas de las celdas primitivas del Cu_2O y MAPI

Utilizando la metodología descrita en la sección 3.3, a partir de las celdas primitivas ya relajadas de Cu_2O y MAPI, se desea obtener sus respectivos VBM, CBM, el potencial electrostático en el interior del material ($V(z)$) y los potenciales promedios ($\langle V \rangle$).

4.2.1. Cálculo para la celda primitiva del Cu_2O

Se considera la celda primitiva de Cu_2O ya relajada, con su parámetro de red relajado, a fin de obtener el VBM y el CBM con respecto a $\langle V \rangle$. En primera instancia se hace un cálculo autoconsistente (SCF) para obtener $\rho(r)$. Luego con la densidad de carga fijada se hace cálculo no autoconsistente (NSCF) para obtener el VBM y CBM, que son las energías de las bandas de valencia y conducción en el punto Γ ($k=0$). Como el cálculo scf se hizo para una cuadrícula desplazada que no incluye $k=0$, se requiere este paso. Luego, a partir del cálculo SCF, se hace un cálculo de postprocesamiento para obtener el perfil del potencial electrostático $V(z)$ en la celda primitiva y su promedio $\langle V \rangle$. Este corresponde a 4,31 eV. Luego, por medio de estos dos valores, se procede a determinar que la energía del VBM es 8,76 eV y la energía del CBM es 9,37 eV. Estos resultados se pueden visualizar en la figura 4.3.

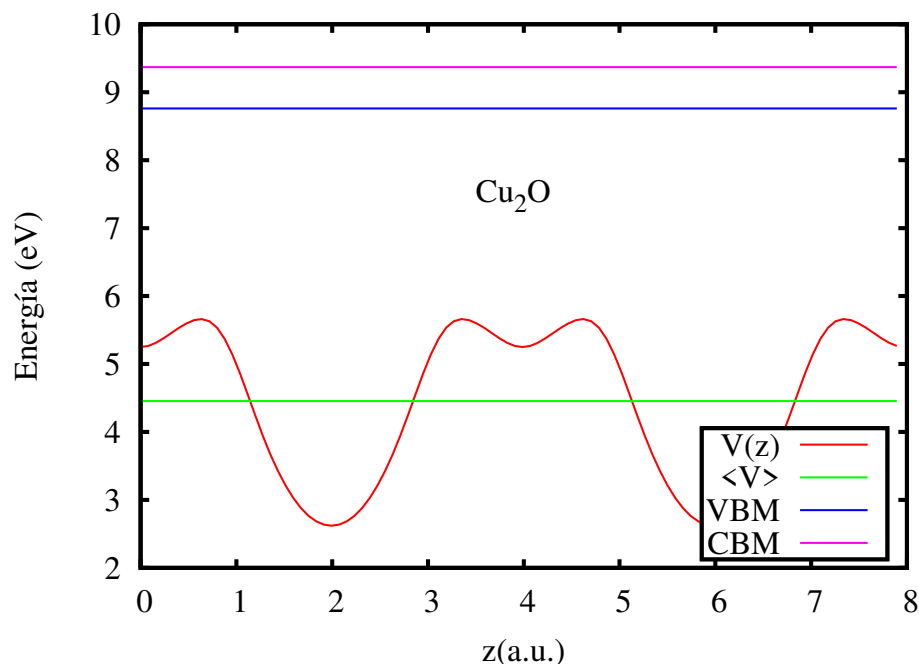


Figura 4.3: Potencial electrostático en la celda unidad de Cu₂O representada en la Figura 4.1. Además se indica el promedio $\langle V \rangle$, el VBM y el CBM.

Para ubicar el VBM y el CBM en el modelo de loza, necesitamos el VBM y el CBM con respecto a $\langle V \rangle$. Haciendo la sustracción se obtiene 4,45 eV y 5,06 eV, respectivamente.

4.2.2. Cálculo para la celda primitiva del MAPI

En el caso del MAPI, se considera su celda primitiva ya relajada, las coordenadas fraccionarias de la tabla 4.1 y sus vectores de red de la tabla 4.2, con la finalidad de obtener el VBM y el CBM con respecto a $\langle V \rangle$. Como primer paso, se hace un cálculo SCF para obtener $\rho(r)$. A partir del cálculo SCF, se hace un cálculo de postprocesamiento para obtener el perfil del potencial electrostático $V(z)$ en la celda primitiva y su promedio respectivo $\langle V \rangle$, que es 1,08 eV. Luego, por medio de estos

dos valores, se procede a determinar que VBM es 2,58 eV y CBM es 4,39 eV. Para determinar el VBM y el CBM en el modelo de loza, necesitamos el VBM y el CBM con respecto $\langle V \rangle$, y haciendo la sustracción se obtiene 1,58 eV y 3,5 eV, respectivamente. Estos resultados se pueden visualizar en la figura 4.4.

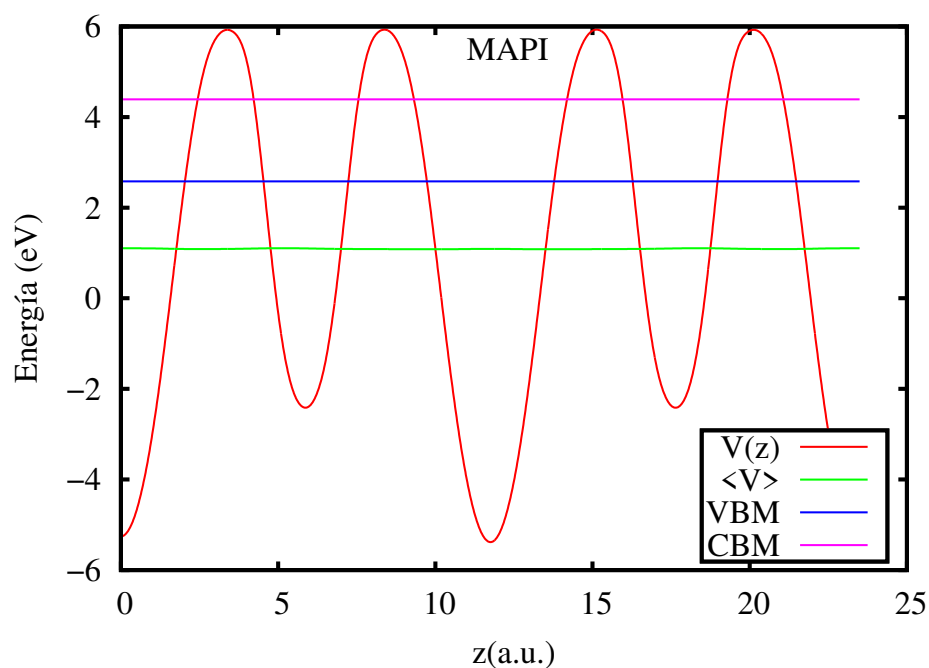


Figura 4.4: Potencial electrostático en la celda unidad de MAPI representada en la Figura 4.2. Además se indica el promedio $\langle V \rangle$, el VBM y el CBM.

4.3. Cálculos de potencial electrostático para las superficies del Cu_2O

Empleando el parámetro de red ya relajado de la Cu_2O obtenido en la sección 4.1.1 y utilizando la metodología descrita en la sección 3.2, se procede a construir *slabs* desde 7 hasta 19 capas. Luego de construir cada *slab* de Cu_2O , se calcula en cada uno de ellos el potencial electrostático.

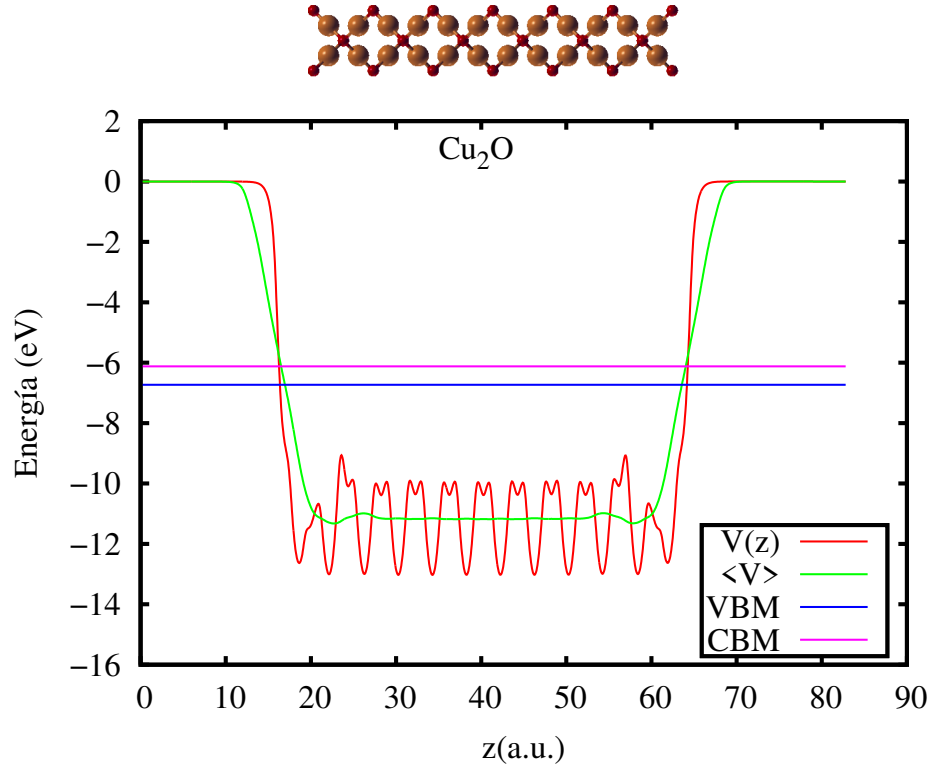


Figura 4.5: Perfil de potencial electrostático para un *slab* de 13 capas de Cu_2O . Se indica las energías del VBM y el CBM.

La figura 4.5, representa el potencial electrostático a través de un *slab* de 13 capas de Cu_2O . Por una capa se entiende un par de planos contiguos de cobre y oxígeno, que tiene la estequiometría de Cu_2O . La función $V(z)$ se define como el promedio en el plano xy de la función del potencial electrostático $V(x, y, z)$, es decir,

$$V(z) = \frac{1}{L_x L_y} \iint V(x, y, z) dx dy, \quad (4.1)$$

donde L_x y L_y son las constantes de red en el plano del *slab*. Se puede observar una región entre 20 y 60 a.u. (unidades atómicas bohr), donde la función $V(z)$ es oscilante, correspondiendo al interior del *slab*. Fuera de esa región, $V(z)$ tiende a un valor constante, correspondiente al potencial en el vacío. Además, la línea verde

representa el llamado potencial macroscópico $\langle V \rangle$, que se define mediante la expresión

$$\langle V(z) \rangle = \frac{1}{L_z} \int_{z-\frac{L_z}{2}}^{z+\frac{L_z}{2}} V(z') dz', \quad (4.2)$$

donde L_z representa una distancia de promediación, la cual puede ser la constante de la red en dirección z . Si el slab es suficientemente grueso, la densidad electrónica y el potencial promedio en el interior del *slab* deben ser equivalentes a los respectivos valores en un cálculo del *bulk*, como en la sección 4.2.1. En los cálculos de DFT con condiciones de borde periódicas, existe una arbitrariedad en la escala de energía. Por esa razón, el valor numérico de $\langle V \rangle$ no coincide en los cálculos de *bulk* y de *slab*. Sin embargo, las diferencias de energía potencial deben coincidir. Gracias a esto, del cálculo de *bulk* podemos tomar las diferencias de energía entre el VBM y $\langle V \rangle$, así como entre el CBM y el $\langle V \rangle$, y podemos transferirlas al gráfico de energías del *slab*. De acuerdo a los resultados demostrados en la sección 4.2.1, el VBM está en 4,45 eV por encima de $\langle V \rangle$ y el CBM está a 5,06 eV sobre $\langle V \rangle$. En la llamada escala absoluta de energía, el valor del potencial electrostático en el vacío, lejos de la superficie, se considera como el cero de energía potencial. De acuerdo a la figura 4.5, el VBM está 6,73 eV por debajo del potencial en el vacío. Por lo tanto, en la escala absoluta de energía el VBM tiene una energía de -6,73 eV. Así mismo, 6,73 eV es la energía de ionización del Cu_2O .

Los valores anteriores se calcularon con un *slab* de 13 capas de Cu_2O , el cual es óptimo según explicaremos a continuación. El número de capas necesario se ha determinado mediante un estudio de convergencia de la diferencia ΔV entre el potencial en el vacío y el potencial promedio $\langle V \rangle$. En la figura 4.6 se grafica la dependencia de ΔV como en función del número de capas que conforman el slab.

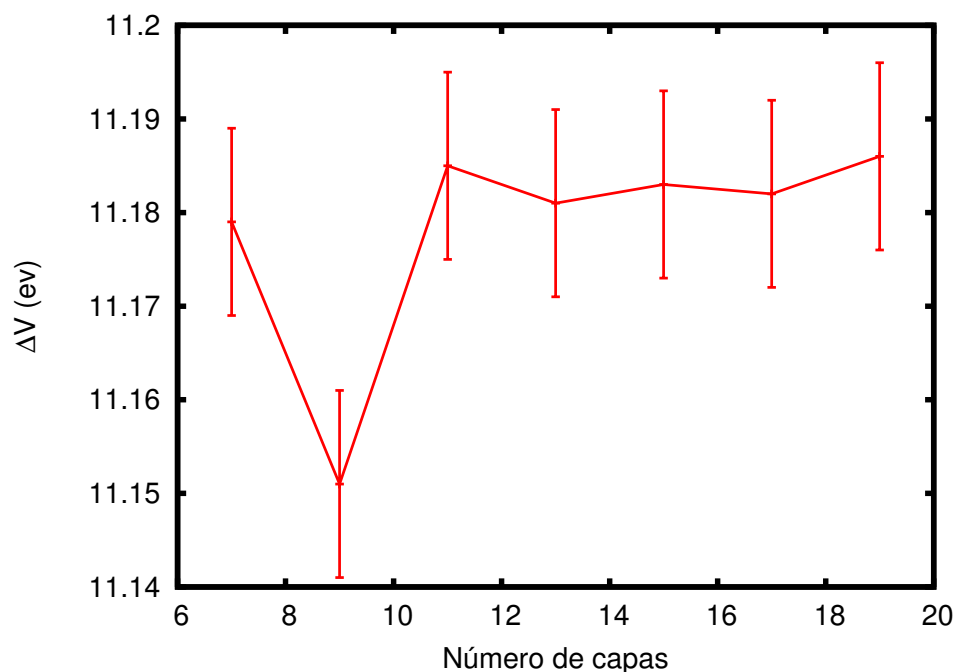


Figura 4.6: Diferencia de potencial ΔV en función del número de capas del Cu_2O .

Se puede observar del gráfico, que cuando la estructura es de 7 capas ΔV es igual a 11,18 eV. Para 9 capas, ΔV disminuye a 11,15 eV. Luego, al llegar a 11 capas de cuprita, ΔV es de 11,19 eV. Posteriormente, al sobrepasar este número de capas, el valor de ΔV se estabiliza. Es decir, desde 11 capas hacia adelante se puede estimar que ΔV está convergido con una incertidumbre menor que 0,1 eV. Esta incertidumbre es mucho menor que la cota de error indicada en la figura. Esta cota de error para la determinación de ΔV corresponde a una oscilación residual del potencial promedio macroscópico $\langle V \rangle$. Por lo tanto, se establece que cuando la estructura de Cu_2O posee 13 capas, es suficiente para el alineamiento de bandas. En la siguiente sección, se explica el mismo procedimiento para un *slab* de MAPI.

4.4. Cálculos de Potencial electrostático para las superficies del MAPI

Luego de haber realizado la relajación de la estructura de MAPI, donde se obtuvieron sus vectores de red y posiciones atómicas (sección 4.1.2), se emplea la metodología descrita en la sección 3.2. Desde la estructura base del MAPI, se contruyen superficies desde 5 a 17 capas. A partir de las superficies, se calcula el potencial electrostático para cada superficie $\langle V \rangle$.

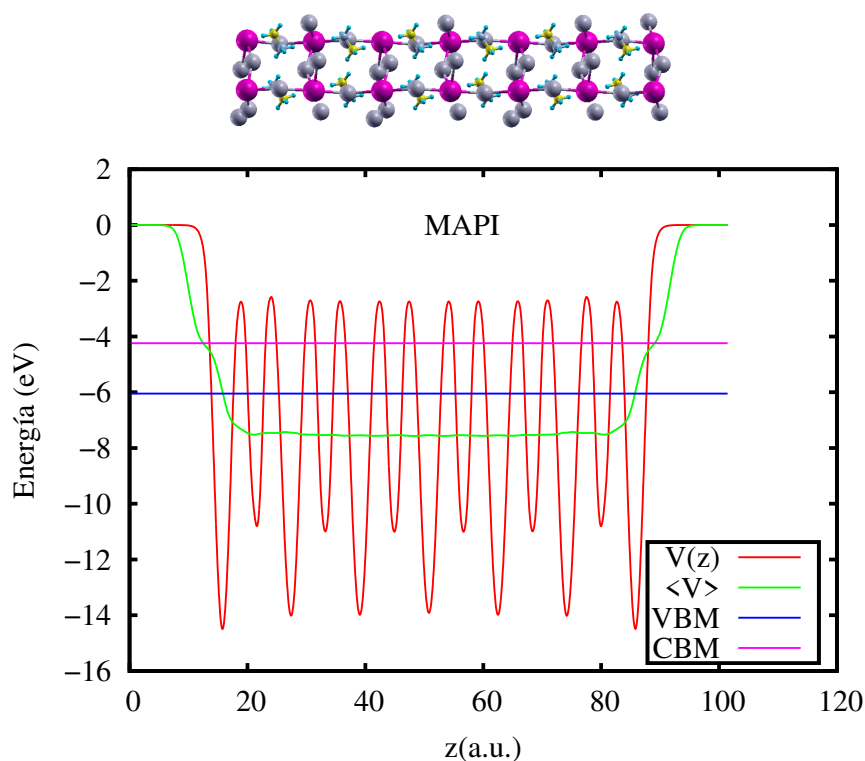


Figura 4.7: Perfil de potencial electrostático para un slab de 13 capas de MAPI. Se indica las energías del VBM y el CBM.

La figura 4.7, representa el potencial electrostático a través de un *slab* de 13 capas de MAPI, se han considerado capas de estequiometrías PbI_2 y MAI. Las funciones

$V(z)$ y $\langle V \rangle$, se definen en las ecuaciones 4.1 y 4.2, respectivamente. A partir de los resultados manifestados en la sección 4.2.2, el VBM está 1,58 eV por encima de $\langle V \rangle$ y el CBM está 3,39 eV sobre $\langle V \rangle$. Entonces, en la escala absoluta de energía el VBM tiene una energía de -6,05 eV. Por lo tanto 6,05 eV es la energía de ionización del MAPI. Todos los valores mencionados anteriormente, son con un *slab* de 13 capas de MAPI, el cual es óptimo a partir de la siguiente explicación. El número de capas necesario se ha determinado por medio un estudio de convergencia de la diferencia ΔV entre el potencial en el vacío y el potencial promedio $\langle V \rangle$. En la siguiente figura 4.8 se grafica la dependencia de ΔV en función del número de capas que conforman el *slab*.

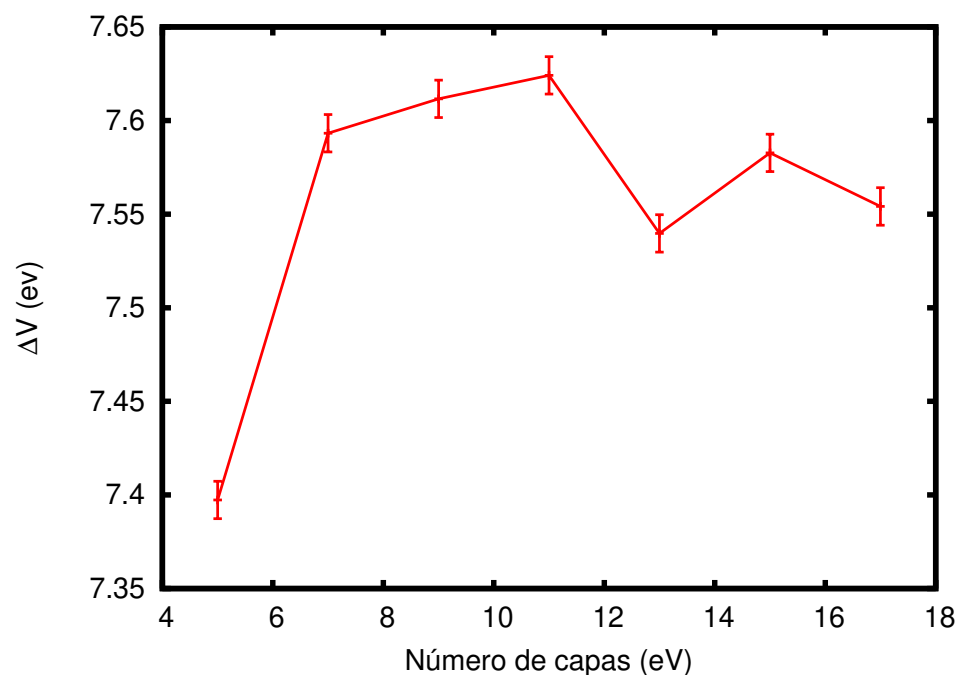


Figura 4.8: Energía de superficie en función al número de capas de la MAPI terminada en planos metilamonio-yodo.

Se puede observar del gráfico, que cuando la estructura del MAPI posea 5 capas

ΔV es igual 7,39 eV. Para 7 capas, ΔV aumenta a 7,59 eV. Posteriormente, ΔV va aumentando en 0,01 eV desde 9 hasta 11 capas, sin embargo, cuando MAPI tiene 13 capas su ΔV disminuye a 7,54 eV. A partir de esto, la energía en función del número de capas, tiene una cota de error de 0,03 eV una respecto a la otra. Esta cota de error para la determinación de ΔV corresponde a una oscilación residual del potencial promedio macroscópico $\langle V \rangle$. A partir del criterio anterior se determina, que cuando el *slab* de MAPI posea 13 capas, es suficiente para el alineamiento de bandas.

4.5. Correcciones con funcional híbrido

En esta sección se desea determinar la energía de ionización utilizando funcionales híbridos, específicamente HSE [29]. Se quiere determinar el valor de la energía de ionización con funcional híbrido para determinar la discontinuidad de la banda de valencia para la interfaz Cu₂O/MAPI. Para este caso, se obtendrá la energía para el MAPI y el Cu₂O, y así determinar la discontinuidad de la banda de valencia para Cu₂O/MAPI con funcionales híbridos.

4.5.1. Cu₂O

En primera instancia se desea determinar la corrección a la energía del VBM (ΔE_{VBM}) para luego obtener el valor corregido del VBM (E_{VBM}). ΔE_{VBM} se obtiene de

$$\Delta E_{VBM} = E_{VBM}(HSE) - E_{VBM}(PBEsol) \quad (4.3)$$

donde $E_{VBM}(HSE)$ es la energía del VBM calculada con un funcional HSE y $E_{VBM}(PBEsol)$ es la energía del VBM calculada con un funcional PBEsol. Para este caso, las energías de VBM son 10,27 eV y 11,21 eV, respectivamente, y utilizando la ecuación 4.3 [22], la variación de la energía ΔE_{VBM} es de -0,94 eV, lo que corresponde que la energía de ionización baja en 0,94 eV entre un funcional HSE y PBEsol.

4.5.2. MAPI

Se quiere determinar la corrección a la energía del VBM del MAPI (ΔE_{VBM}), para luego obtener el valor corregido del VBM (E_{VBM}). Cabe destacar, que para el MAPI no se pudo hacer el cálculo con HSE y con acoplamiento spin-órbita usando QE ya que los cálculos son para estructuras grandes y debido a esto el costo computacional es mayor en comparación a una estructura pequeña. Por esta razón se utilizó

este procedimiento indirecto. El ΔE_{VBM} se obtiene de

$$\Delta E_{VBM} = [E_{VBM}(HSE) - E_{VBM}(PBE)]^a + [E_{VBM}(PBE) - E_{VBM}(PBEsol)]^b \quad (4.4)$$

donde la energía del VBM para un funcional HSE, $E_{VBM}(HSE)^a$, es 1,51 eV y la energía del VBM para un funcional PBE, $E_{VBM}(PBE)^a$, es 1,78 eV, ambos datos fueron obtenidos de la referencia [4]. En cambio la energía del VBM para un funcional PBE, $E_{VBM}(PBE)^b$, es 2,2381 eV y la energía del VBM para un funcional PBEsol, $E_{VBM}(PBEsol)^b$, es 2,1243 eV, ambos datos fueron calculados con QE y obtenidos en esta tesis para la estructura tetragonal del MAPI. Finalmente, aplicando los datos obtenidos de la referencia [4] y los datos del cálculo con QE en la ecuación 4.4, se obtiene que la variación de la energía del VBM del MAPI es de -0,16 eV, lo que corresponde que la energía de ionización aumenta en 0,16 eV entre un funcional HSE y PBEsol. Nótese que el valor HSE, obtenido de la referencia [4], se incluye el acoplamiento espin-órbita.

4.6. Alineamiento de bandas

Luego de realizar los cálculos del potencial electrostático y haber determinado las respectivas posiciones de las bandas de la cuprita y del MAPI tanto para celdas unitarias como las distintas superficies, se graficaron sus potenciales electrostáticos, se escogieron las superficies donde converge la energía, que para el MAPI son 13 capas y la cuprita son 13 capas. A partir de lo anterior se desea determinar la salto de la banda de valencia para $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MAPI}$.

El máximo de la banda de valencia en la escala absoluta de energía es el negativo de la energía de ionización, que corresponde a la mínima energía necesaria para llevar un electrón del material hasta el exterior.

La salto de energía para las bandas de valencia en la superficie $\text{MAPI}/\text{Cu}_2\text{O}$ se obtiene como

$$\Delta V_V = E_{VBM}(\text{MAPI}) - E_{VBM}(\text{Cu}_2\text{O}) \quad (4.5)$$

donde $E_{VBM}(\text{MAPI})$ y $E_{VBM}(\text{Cu}_2\text{O})$ son las energías de VBM del MAPI y Cu_2O , respectivamente. La ecuación 4.5 es equivalente a

$$\Delta V_V = (\Delta E_{VBM} + E_{VBM}(\text{PBEsol}))(\text{MAPI}) - (\Delta E_{VBM} + E_{VBM}(\text{PBEsol}))(\text{Cu}_2\text{O}) \quad (4.6)$$

Por medio de la tabla 4.3, se puede observar que para el MAPI, en la escala de energía absoluta, la energía del VBM, $E_{VBM}(\text{PBEsol})(\text{MAPI})$, es -6,05 eV. Por lo tanto, la energía de ionización del MAPI es de 6,05 eV y su cambio en la energía del VBM, $\Delta E_{VBM}(\text{MAPI})$, es -0,16 eV. Para el Cu_2O , en la escala de energía absoluta, la energía del VBM, $E_{VBM}(\text{PBEsol})(\text{MAPI})$, es -6,73 eV. Por lo tanto, la energía de ionización del Cu_2O es de 6,73 eV y su cambio de energía del VBM, $\Delta E_{VBM}(\text{Cu}_2\text{O})$, es de -0,94 eV. Entonces, aplicando la ecuación 4.6, la energía E_{VBM} del Cu_2O es

de -6,21 eV y la energía E_{VBM} del MAPI es -7,67 eV. Luego utilizando la ecuación 4.5, el salto de la banda de valencia ΔV_V entre Cu_2O y MAPI es de 1,46 eV, lo cual corresponde a la barrera de los electrones de valencia al paso del Cu_2O al MAPI. Equivalentemente es, la barrera que experimentan los huecos al pasar de MAPI a Cu_2O .

| Energía | Cu_2O | MAPI | Energía | $\text{Cu}_2\text{O}/ \text{MAPI}$ |
|--------------------|-----------------------|----------|----------------------|------------------------------------|
| ΔE_{VBM} | -0,94 eV | -0,16 eV | $\Delta V_V(HSE)$ | 1,46 |
| $E_{VBM} (PBEsol)$ | -6,73 eV | -6,05 eV | $\Delta V_V(PBEsol)$ | -0,68 |

Tabla 4.3: Valores de ΔE_{VBM} , $E_{VBM} (PBEsol)$, $\Delta V_V(HSE)$ y $\Delta V_V(PBEsol)$ del Cu_2O y MAPI.

4.7. Discusión

En la presente tesis, se estudió de el óxido de cobre (I) y la perovskita MAPI mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se calculó el perfil del potencial electrostático en la interfaz cristal/vacío usando el denominado *slab model*. Con el fin de validar este estudio versus a otros estudios teóricos y/o experimentales, en esta sección se presentarán los VBM de Cu_2O y MAPI reportados en la literatura.

En la siguiente tabla, se presenta los datos bibliográficos del VBM para el Cu_2O . Se puede observar de la tabla 4.4 que existen valores experimentales y teóricos.

| Referencia | VBM (eV) | Observación |
|------------|----------|--|
| [11] | -5,29 eV | Método teórico con funcional PBE+U |
| [11] | -5,62 eV | Método teórico con funcional HSE |
| [11] | -6,00 eV | Método teórico con funcional PBE0 |
| [30] | -4,9 eV | Método experimental a pH=12,85 |
| [11] | -5,25 eV | Método experimentalvalor referencia [30] con corrección a pH=7 |

Tabla 4.4: Valores del VBM en la literatura para Cu_2O .

Además en los métodos teóricos de la [11], el VBM se obtuvo a partir del estudio de la superficie (1 1 1) del Cu_2O . En la siguiente tabla se presentan los datos bibliográficos del VBM para el MAPI. Se puede observar de la tabla 4.5, que en la literatura

| Referencia | VBM | Observación |
|------------|----------|--|
| [31] | -5,4 eV | E_{VBM} mediante un método teórico |
| [31] | -5,44 eV | E_{VBM} mediante método experimental |
| [32] | -5,7 eV | Método GW y cálculo autoconsistente |
| [33] | -5,9 eV | Energía de ionización mediante método experimental |
| [34] | -5,2 eV | Energía de ionización mediante método experimental |

Tabla 4.5: Valores del VBM y la energía de ionización en la literatura para MAPI.

existen valores del VBM tanto teóricos como experimentales. En los estudios del MAPI utilizando métodos experimentales, los VBM obtenidos son a partir de la

celda primitiva del MAPI. En cambio, el estudio realizado por [32], desarrollaron un método teórico a la celda primitiva del MAPI cuya superficie es $(1\ 1\ 1)$. A partir de los VBM obtenidos en esta tesis, para el Cu_2O es $-7,67$ eV y del MAPI es $-6,21$ eV. Para el MAPI y el Cu_2O , existe una diferencia en los valores de las referencias bibliográficas. En los estudios experimentales no determinaron la superficie. En el caso de la referencia [11], la superficie reportada para el Cu_2O corresponde a $(1\ 1\ 1)$.

Capítulo 5

Conclusión

En el presente trabajo de tesis, se ha estudiado el óxido de cobre (I) (Cu_2O) y la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT). En la interfaz del MAPI, debe ocurrir la separación de los portadores de carga. Además, se determinó la energía mínima necesaria para llevar un electrón desde la cuprita hasta la perovskita. En primera instancia, se diseñó un procedimiento computacional para calcular la discontinuidad de energía de las bandas de valencia en la superficie MAPI/ Cu_2O . Este diseño incluye la optimización de parámetros como cutoff y puntos k, de supercelda representativos de cada superficie. A partir de las simulaciones de superficie se determinaron las energías del máximo de la banda de valencia del MAPI y de Cu_2O , en una escala común de energía potencial, donde el cero corresponde al electrón en el vacío lejos de las superficies. En aproximación GGA-PBEsol, se obtuvo que el VBM del MAPI está 0,68 eV por encima del VBM de Cu_2O . Esto representa una barrera que deben superar los huecos fotogenerados para escapar de MAPI, y no parece un buen indicador para una celda solar. En una celda solar ideal, los huecos deben escapar sin barrera de potencial. Usando funcionales híbridos HSE, se calcularon correcciones a los VBM. Se obtuvo que el VBM del MAPI es 1,46 eV por encima del VBM del Cu_2O . Considerando los valores corregidos, se

obtiene una barrera de 1,46 eV. Con esta barrera se puede estimar que este valor no es óptimo para la construcción de celdas solares. Cabe señalar que la energía de ionización de Cu_2O da mucho mayor que los valores experimentales, lo cuál indica que las superficies es distinta a la considerada aquí. La reconstrucción de la superficie (100), no considerada aquí, podría reducir esa energía de ionización. Además, es necesario realizar cálculos con otros funcionales para estimar los errores asociados. Esta tesis, es un estudio preliminar, pues solamente se estudió una superficie de cada material. Existen cuatro reportes de celdas solares fabricadas con Cu_2O [35–38], cuya eficiencia reportada máxima es del 16,8% [37], lo cual es bueno y eso justifica que se siga investigando.

Referencias

- [1] P. Giannozzi et al, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
- [2] Energía renovable, <http://www.energia.gob.cl/energias-renovables> (2018).
- [3] Chart on record cell efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (2018).
- [4] E. Menéndez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón y J. C. Conesa, Phys. Rev. B **90**, 045207 (2014).
- [5] P. Umari, E. Mosconi y F. De Angelis, Sci. Rep. **4**, 4467 (2014).
- [6] F. Brivio, K. T. Butler, A. Walsh y M. van Schilfgaarde, Phys. Rev. B **89**, 155204 (2014).
- [7] F. Bruneval, *Exchange and Correlation in the Electronic Structure of Solids, from Silicon to Cuprous Oxide: GW Approximation and beyond*, Tesis Doctoral, Ecole Polytechnique (2005).
- [8] F. Tran y P. Blaha, Phys. Rev. B **83**, 235118 (2011).
- [9] M. Heinemann, B. Eifert y C. Heiliger, Phys. Rev. B **87**, 115111 (2013).
- [10] A. Soon, M. Todorova, B. Delley y C. Stampfl, Phys. Rev. B **75**, 125420 (2007).

- [11] L. Isseroff Bendavid y Emily A. Carter, *J. Phys. Chem. B* **117**, 15750 (2013).
- [12] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [13] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [15] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou y K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [18] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski y M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [19] C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
- [20] J. Heyd, G. E. Scuseria y M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [21] P. Giannozzi et al, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [22] P. Giannozzi et al, Ready-to-use pseudopotentials from pslibrary, <http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials> (2018).
- [23] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- [24] M. Schlipf y F. Gygi, *Computer Physics Communications* **196**, 36 (2015).
- [25] K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe y D. Vanderbilt, High-throughput pseudopotentials, <https://www.physics.rutgers.edu/gbrv/> (consultado el 2018).

- [26] D. S. Sholl y J. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction* (Published by John Wiley Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, New Jersey, 2009).
- [27] R. G. Dandrea y C. B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 848 (1993).
- [28] J. Neugebauer y M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992).
- [29] J. C. Conesa, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18884 (2012).
- [30] F. Caballero-Briones, J. M. Artés, I. Díez-Pérez, P. Gorostiza y F. Sanz, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1028 (2009).
- [31] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu y C. Katan, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2999 (2013).
- [32] J. Frost, K. Butler y A. Walsh, *Mater. Horiz.* **2**, 228 (2015).
- [33] S. Olthof y K. Meerholz, *Sci. Rep.* **7**, 40267 (2017).
- [34] J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak, R. A. Kerner, L. Zhao, S. H. Silver, G. Hodes, B. P. Rand, D. Cahen, L. Kronik y A. Kahn, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2722 (2016).
- [35] S. Chatterjee y A. J. Pal, *J. Phys. Chem. C* **120**, 1428 (2016).
- [36] B. A. Nejand, V. Ahmadi, S. Gharibzadeh y H. R. Shahverdi, *ChemSusChem* **9**, 302 (2016).
- [37] W. Sun, Y. Li, S. Ye, H. Rao, W. Yan, H. Peng, Y. Li, Z. Liu, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao, Z. Bian y C. Huang, *Nanoscale* **8**, 10806 (2016).
- [38] C. Zuo y L. Ding, *Small* **11**, 5528 (2015).