

# Propiedades optoelectrónicas de óxidos y sulfuros metálicos

Javier Amaya Suárez

Departamento de Química Física

Universidad de Sevilla

Tesis Doctoral, Sevilla 2019



Memoria presentada para optar al  
**Grado de Doctor**  
por la Universidad de Sevilla

---

Javier Amaya Suárez

Directores:

---

Javier Fernández Sanz  
Catedrático de Química Física  
Universidad de Sevilla

---

Antonio M. Márquez Cruz  
Catedrático de Química Física  
Universidad de Sevilla

*A mis padres*

*“Yes, we went to the Moon. Yes, we did this. [...] There was a side benefit: this photo, Apollo 8, this it is the 50<sup>th</sup> anniversary, this year, of that photo, December.*

*Apollo 8, goes to the Moon, orbits a dozen times, does not land. It is the first time we leave Earth for another destination, ever. In some ways, this is more significant than Apollo 11. No one had left Earth before.*

*After this photo was taken, here’s what happened, something unexpected: we went to the Moon, to explore the Moon and we discovered Earth for the first time. No one had seen this before. Spaceship Earth, Earth as Nature intends you to view it, not with colour-coded countries as in your schoolroom, but with just oceans, and land and clouds.*

*This was the beginning of the modern environmental movement. What happened between 1968 and 1973? 1970: Earth Day was established, why didn’t we establish that in 1960 or 1950? We were going to the Moon when Earth Day was established. DDT was banned in 1973, leaded gasoline was banned in the United States, many other countries followed suit thereafter. Comprehensive Clean Air Act, Clean Water Act... The organization Doctors without Borders was founded, they probably would have formed anyway but, would they have called themselves “Without Borders”? I don’t think so, where do you even get that State of Mind unless you saw Earth from space?*

*So you can ask, what is the cost-benefit of going into space? This one I think it was unimagined, that all of the sudden Earth would have a share fate in how good or bad we shepherd its future.”*

*-Neil deGrasse Tyson*

*World Government Summit, Dubai, February 11, 2018.*





# Índice

<b>Capítulo I: Introducción</b>	<b>11</b>
1.1 Cambio climático.....	12
1.2 Energías renovables.....	14
1.3 Celdas solares fotovoltaicas.....	15
1.3.1 Celdas solares de puntos cuánticos (QDSCs).....	20
1.3.2 Celdas solares de perovskitas (PVSCs).....	25
1.4 Calcogenuros de plomo como sensibilizadores en QDSCs.....	27
1.5 $\text{KNbO}_3$ como sensibilizador en PVSCs.....	28
1.6 Propósito y motivación .....	29
1.7 Referencias.....	30
<b>Capítulo II: Metodología</b>	<b>41</b>
2.1 Ecuación de Schrödinger.....	42
2.2 Teoría del funcional de la densidad.....	45
2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	47
2.2.2 Expresión de la energía como funcional de la densidad.....	48
2.2.3 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	49
2.2.4 Aproximación de la densidad local.....	54
2.2.5 Aproximación del gradiente generalizado.....	55
2.2.6 DFT + U.....	56
2.2.7 Funcionales híbridos.....	57
2.2.8 Incorporación de las fuerzas de dispersión.....	59
2.2.9 Acoplamiento espín-órbita.....	62
2.2.10 Más allá de la función dieléctrica: el método GW-BSE.....	63

2.3 Sistemas periódicos.....	65
2.3.1 Espacio real y espacio recíproco.....	65
2.3.2 Base de ondas planas.....	66
2.3.3 Pseudopotenciales.....	67
2.4 Conmensurabilidad entre superficies.....	68
2.5 Detalles computacionales.....	70
2.6 Referencias.....	72

## **Capítulo III: Calcogenuros de plomo 77**

3.1 Introducción.....	78
3.2 <i>Bulk</i> .....	78
3.2.1 Propiedades estructurales.....	79
3.2.2 Propiedades optoelectrónicas.....	85
3.3 Superficies (001).....	93
3.3.1 Propiedades estructurales.....	97
3.3.2 Propiedades optoelectrónicas.....	103
3.4 Nanopartículas.....	108
3.4.1 Propiedades estructurales.....	109
3.4.2 Propiedades optoelectrónicas.....	111
3.4.3 Influencia de los ligandos saturadores.....	113
3.5 Interacción con grafeno.....	127
3.5.1 Superficies (001).....	128
3.5.2 Nanopartículas.....	137
3.6 Referencias.....	140

---

**Capítulo IV: KNbO<sub>3</sub> 149**

4.1 Introducción.....150

4.2 Búsqueda automática de sustratos.....151

4.3 Efectos de la deformación.....152

4.4 Crecimiento epitaxial.....156

    4.4.1 Sustratos prototipo.....156

    4.4.2 Sustratos experimentales.....166

4.5 Referencias.....176

**Capítulo V: Resumen y Conclusiones 183**



Capítulo I

# Introducción

## 1.1 Cambio climático

El ser humano vive un momento clave para el futuro de la civilización y de nuestro planeta. Todas las evidencias científicas recogidas durante los últimos años, no solamente en la superficie de la tierra, sino también desde satélites en órbita y desde el fondo marino, coinciden en que la temperatura media del planeta ha aumentado aproximadamente  $1^{\circ}\text{C}$  en los últimos 150 años.<sup>1,2</sup>

Casualmente, este periodo coincide con el inicio histórico de la revolución industrial, cuando el ser humano empezó a quemar combustibles fósiles (carbón y más tarde petróleo y gas natural) de manera masiva para impulsar el desarrollo de nuestra civilización. Esta práctica lleva asociado un inconveniente, al quemar materia orgánica, el carbono se combina con el oxígeno del aire para formar dióxido de carbono que se libera a la atmósfera. Por lo tanto, no es de extrañar que al medir y comparar las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en este periodo, nos encontremos con que la concentración de este gas en la atmósfera haya aumentado de 280 ppm a más de 400 ppm en poco más de 100 años (figura 1.1).<sup>3,4</sup>

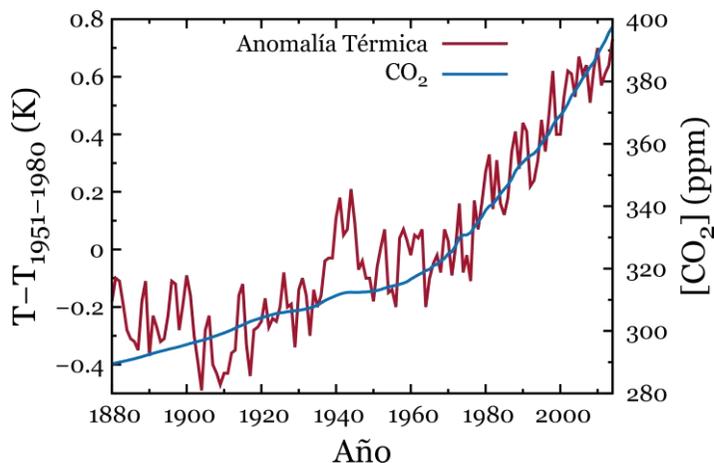


Figura 1.1. Evolución temporal de la anomalía térmica del planeta y concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera.

El motivo por el cual una mayor concentración de  $\text{CO}_2$  provoca un aumento de la temperatura global se debe a que, tanto el  $\text{CO}_2$  como otros gases como el  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  o el  $\text{H}_2\text{O}$ , contribuyen al denominado *efecto invernadero*. Cuando la luz solar llega a la tierra, parte de ella rebota

sobre la superficie y vuelve a salir al espacio, sin embargo, una parte de esta luz se ve absorbida por el planeta, que la vuelve a emitir en forma de radiación infrarroja. Esta radiación infrarroja, que viaja dirección al espacio, se ve bloqueada y absorbida por las moléculas de estos gases, lo cual provoca que estas moléculas vibren con mayor energía, aumentando la temperatura media de la atmósfera y por consiguiente, del planeta. A los gases que provocan este efecto se les conocen como *gases de efecto invernadero*.

Debido a que los combustibles fósiles provienen de seres vivos que llevan descomponiéndose cientos de miles de años, su proporción de carbono-14 es prácticamente inexistente, con esto no es de extrañar que se observe como la proporción de carbono-12 en la atmósfera ha ido aumentando en las últimas décadas en detrimento de los isótopos  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$ .<sup>5</sup> Ésta es una de las pruebas más irrefutables que señalan a la actividad humana como la causante del calentamiento global actual.

El cambio climático es la mayor amenaza a la que se enfrenta nuestra civilización y no existe una clara solución ni una hoja de ruta única para luchar contra él, sin embargo, el mundo coincide en que la respuesta tiene que ser política y global. Los primeros pasos se dieron con la firma del Protocolo de Kioto el 11 de diciembre de 1997, aunque no entró en vigor hasta el 16 de febrero de 2005. En él, los 187 estados firmantes se comprometieron a disminuir la emisión de gases de efecto invernadero un 5 % entre 2008 y 2012 con respecto a la emisión de 1990. El siguiente paso ha sido el Acuerdo de París, firmado el 22 de abril de 2016. En este acuerdo, los 195 estados firmantes se comprometen a esforzarse para mantener el aumento de la temperatura media global por debajo de los 2°C y, si es posible, por debajo incluso de los 1.5°C.

Las consecuencias exactas que provocará este cambio climático son aún inciertas, sin embargo, algunas de ellas ya se están notando en muchas zonas del planeta: disminución de la cantidad de hielo en los glaciares, disminución de la capa ártica de hielo permanente, subida del nivel del mar debido al deshielo y a la dilatación térmica, por no hablar de fenómenos meteorológicos extremos que baten récords cada año en diferentes partes del mundo (incendios forestales, huracanes, inundaciones, sequías, olas de calor y de frío extremos, etc...).

## 1.2 Energías renovables

Debido a que la demanda energética global sigue en aumento, y se espera que siga aumentando en el futuro, es imperativo buscar fuentes alternativas de energía que sean respetuosas con el medio ambiente a la par de ser competitivas económicamente para sustituir completamente a los combustibles fósiles.

Las energías renovables son aquellas fuentes de energía que son constantemente reabastecidas por la naturaleza y derivan directamente (térmica y fotovoltaica), o indirectamente del Sol (eólica, hidráulica y biomasa) o de otros mecanismos y movimientos naturales (geotérmica y mareomotriz).

A día de hoy, la producción de electricidad mundial está dominada por la quema de combustibles fósiles, que representan el 73.2% del total. Las energías renovables producen el 24.5% mientras la energía nuclear aporta solamente el 2.3% a la red global (figura 1.2a).

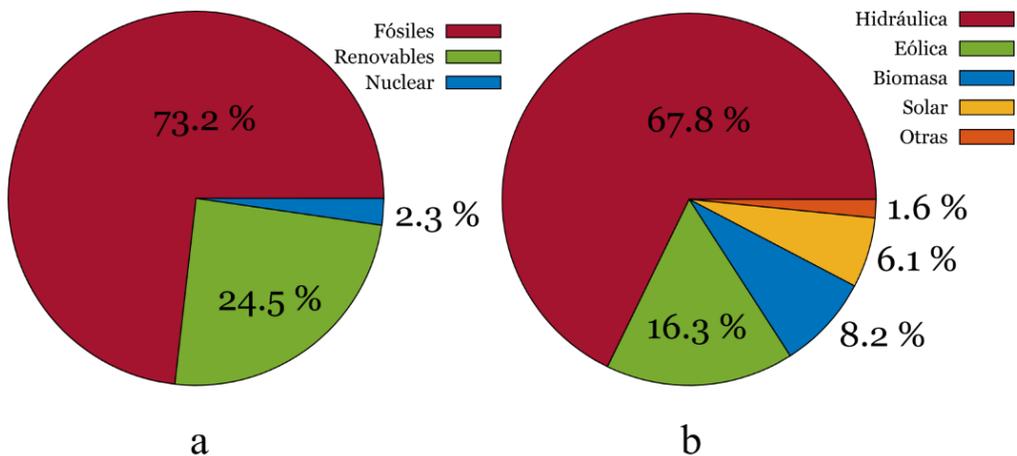


Figura 1.2. Contribución de cada fuente de energía a la generación global de electricidad en 2016 a) total; b) renovables.

De entre todas las energías renovables, la más productiva es la hidráulica, que cuenta con un 67.8% del total. A continuación, encontramos la energía eólica que aporta un 16.3%, seguida de la biomasa y la fotovoltaica (solar) con 8.2% y 6.1% respectivamente. Finalmente, otras

fuentes renovables como la mareomotriz o la geotérmica suman el 1.6% restante (figura 1.2b).<sup>5</sup>

Durante 2016, la capacidad generadora de las fuentes renovables aumentó aproximadamente 161 GW, alcanzando un máximo histórico de 2017 GW a final de ese año. Esto supone un incremento de casi un 9% comparado con los valores de 2015. En este periodo, la capacidad añadida de las energías renovables supuso un 62% del total, superando a la implementada para todos los combustibles fósiles juntos.

La energía fotovoltaica se incrementó de forma notable y por primera vez, ha supuesto la mayor implementación de entre todas las tecnologías generadoras. La energía solar representó el 47% de las nuevas instalaciones mientras las energías eólica e hidráulica contribuyeron un 34% y 16% respectivamente.

El continuo crecimiento y la expansión geográfica de las energías renovables se derivan de la caída de los precios de estas tecnologías, el aumento de la demanda energética de algunos países y los mecanismos de ayuda a la implementación de energías limpias. Algunas de estas tecnologías, como la hidráulica y la geotérmica, se encuentran tan bien establecidas que sus precios compiten con los combustibles fósiles en aquellos lugares donde abundan los recursos naturales. De esta forma, otras tecnologías como la fotovoltaica y la hidráulica, empiezan a ser competitivas en muchas zonas del mundo, desplazando la dependencia de los combustibles fósiles

## 1.3 Celdas solares fotovoltaicas

El Sol es una fuente inagotable de energía. La media anual de irradiación solar en las capas altas de la atmósfera es de  $1361 \text{ W/m}^2$ , valor que se atenúa conforme la luz atraviesa la atmósfera, quedando un valor de unos  $1000 \text{ W/m}^2$  a nivel del mar.<sup>6</sup> La energía total absorbida por la atmósfera, los océanos y los continentes es aproximadamente de 3.85 yottajulios (YJ) cada año.<sup>7</sup> Este valor tan descomunal implica que la tierra recibe más energía solar en una hora que la que toda la civilización humana consume en un año. El espectro de emisión del

Sol se asimila al de un cuerpo negro a una temperatura de 5800 K, que es aproximadamente la temperatura media de la superficie solar.<sup>8</sup> De esta forma, el Sol emite prácticamente a cualquier longitud de onda, sin embargo, las energías predominantes pertenecen a los rangos infrarrojo y visible (figura 1.3).

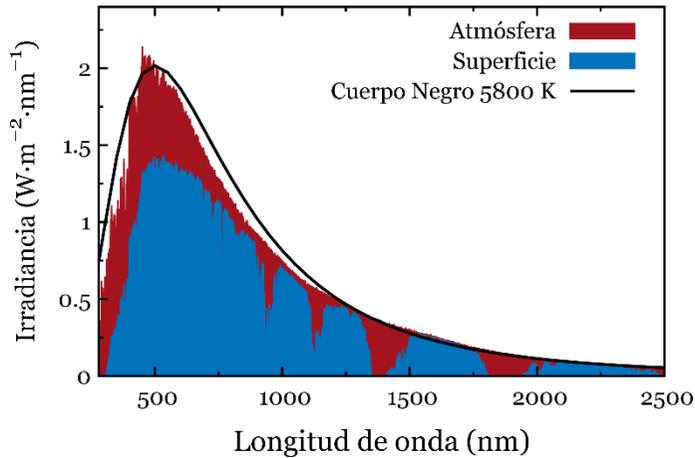


Figura 1.3. Espectro de luz solar a diferentes alturas y radiación del cuerpo negro.

La energía solar puede utilizarse tanto para producir calor como para producir electricidad. Para este primer fin se utilizan las centrales térmicas solares, cuyo funcionamiento se basa en concentrar la luz solar en lo alto de una torre mediante un conjunto de espejos denominados heliostatos colocados en el suelo. Las altas temperaturas alcanzadas en lo alto de la torre se utilizan para producir vapor de agua, que es el encargado de producir la electricidad moviendo el alternador. España es el país líder en el mundo en potencia generada a partir de esta tecnología. Un ejemplo de este tipo de instalaciones lo podemos encontrar en Sanlúcar la Mayor, Sevilla, donde las centrales PS10 y PS20, finalizadas entre 2007 y 2009 se convirtieron en las primeras de su clase en estar operativas.<sup>5</sup>

Para convertir luz solar en corriente continua se utilizan las denominadas *celdas solares fotovoltaicas*, que deben su funcionamiento al *efecto fotoeléctrico*. Este efecto se refiere a la emisión de electrones que se observa cuando se ilumina a ciertos metales. La cantidad de electrones, o fotoelectrones, producidos solamente depende de la frecuencia (o longitud de onda) de la luz incidente, pero no de la intensidad de la fuente emisora. Hasta finales del siglo

XIX, este efecto era uno de los grandes misterios sin resolver de la ciencia debido a que, hasta entonces, la luz era tratada y estudiada como un ente de naturaleza ondulatoria, cuyas ecuaciones no podían satisfacer los resultados obtenidos experimentalmente. En 1905, Albert Einstein publicó un artículo en el cual, utilizando la revolucionaria hipótesis de Max Planck de los paquetes de energía (*quanta*), logró explicar los resultados observados en el laboratorio con una correlación sin precedentes.<sup>9</sup> En 1921, Albert Einstein recibió el premio Nobel de Física por este trabajo.

En una celda solar, la luz es absorbida por un material que muestra efecto fotoeléctrico, creando así una corriente eléctrica cuando el cátodo y el ánodo quedan conectados y se cierra el circuito.

Los materiales requeridos para esta tarea son los *materiales semiconductores*, que muestran valores de conductividad eléctrica menores que los metales pero mayores que los aislantes. Al mismo tiempo, estos materiales son capaces de absorber en mayor o menor medida los diferentes rangos de energías emitidas por el Sol.

Durante las últimas décadas se ha presenciado una mejora notable en la eficiencia y el diseño de las celdas solares, de tal forma que se pueden distinguir a día de hoy, tres generaciones diferentes.<sup>10</sup> El silicio cristalino (c-Si) es el material más utilizado globalmente, abarcando entre el 85% y el 90% del mercado. En ellas, podemos distinguir entre las celdas de silicio monocristalino (sc-Si) y las de silicio policristalino (mc-Si). En estas celdas, se conectan dos láminas de silicio ligeramente dopados, de tal forma que una contiene un exceso de cargas negativas (Si-n) y la otra un exceso de cargas positivas (Si-p). Al quedar unidas, las cargas en el borde de la unión se reorganizan formándose una unión p-n, que solamente permite el paso de corriente en una de las direcciones (figura 1.4). Cuando la luz solar incide sobre el dispositivo, es capaz de atravesar la fina capa de Si-n para llegar a la unión p-n. El fotón es absorbido en la unión para formar una pareja electrón-hueco que viajan por separado a cada uno de los extremos de la celda. Los electrones son recolectados en un contacto metálico donde circulan por un cable exterior hasta llegar al contacto metálico opuesto. Una vez completado el viaje, el electrón y el hueco vuelven a recombinarse, restaurando la electroneutralidad y cerrando el circuito.

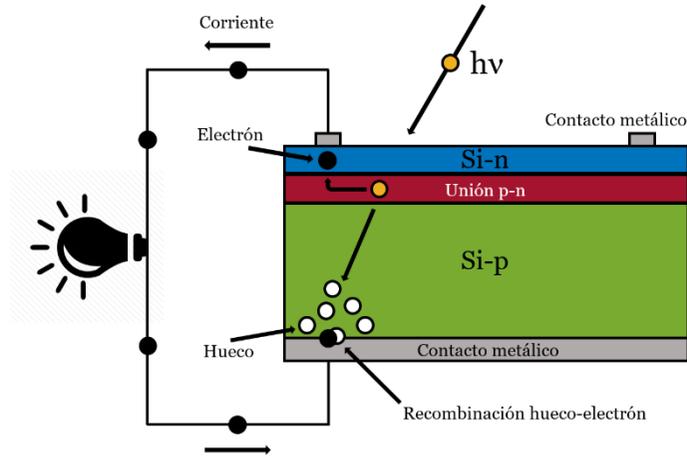


Figura 1.4. Esquema del funcionamiento de una celda solar de unión p-n.

La eficiencia teórica máxima de las uniones p-n viene dada por el límite de Shockley-Queisser, con un valor del 33.7%.<sup>11</sup> Esto implica que de 1000 fotones que son absorbidos por el material, solo puede ser utilizada completamente la energía de 337 de ellos. Esto es debido a que muchos de los fotones absorbidos conllevan un exceso de energía que es desaprovechada en procesos de relajación vibracional, al mismo tiempo, muchos de los pares electrón-hueco generados se pierden mediante procesos de recombinación antes de llegar a los contactos metálicos. Debido al bajo coeficiente de absorción del silicio, estas celdas necesitan de una capa de silicio relativamente gruesa (> 200  $\mu\text{m}$ ). Otro de los inconvenientes de esta primera generación de celdas es la cantidad de  $\text{CO}_2$  producido durante la fabricación, con valores comprendidos entre los 50 y los 200  $\text{g CO}_2\text{-eq/kWh}$ .<sup>12</sup>

La segunda generación las forman las celdas multiunión.<sup>13</sup> En ellas, como su nombre indica, se utilizan varias uniones p-n juntas, lo que permite superar el límite del 33.7 %. El material recolector se encuentra en este caso formando finas láminas (1-10  $\mu\text{m}$ ) y pueden distinguirse tres familias. La primera comprende al silicio amorfo y microamorfo (a-Si,  $\mu\text{m-Si}$ ), en la segunda podemos encontrar al telururo de cadmio (CdTe) y finalmente, el diseleniuro de cobre e indio (CIS) y el diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) componen la tercera. Estas celdas comprenden entre el 10 y el 15% del mercado de las celdas solares. A pesar de mostrar valores de eficiencia mayores que las celdas de la primera generación y de necesitar menos

cantidad de material colector, los materiales utilizados suelen ser escasos, caros e incluso tóxicos, por lo que su comercialización a gran escala se ve comprometida.

La tercera generación de celdas solares comprende una nueva aproximación a las tecnologías fotovoltaicas que viene desarrollándose desde los años 90.<sup>14</sup> El desarrollo de la nanotecnología ha permitido manejar la materia a escala nanométrica, lo que da lugar a efectos electrónicos exóticos que pueden ser utilizados e implementados en estas aplicaciones. En esta generación podemos encontrar las celdas heterouniones de *bulk* (BHJ), las celdas solares orgánicas o poliméricas (OSCs) y las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs). Finalmente, a esta generación también pertenecen los dos tipos de celda de mayor interés en esta tesis: las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSCs) y las celdas solares de perovskita (PVSCs)

El rendimiento de una celda solar viene dado por su eficiencia,  $\eta$ . Se calcula como el cociente entre la potencia máxima generada por la celda,  $P_{max}$ , y la potencia incidente de la fuente lumínica, en este caso el Sol,  $P_{sol}$ .<sup>15</sup>

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{sol}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{sol}} \quad (1.1)$$

donde  $V_{OC}$  representa el voltaje a circuito abierto,  $I_{SC}$  simboliza la corriente de cortocircuito, y  $FF$  es el factor de llenado (*Fill Factor*). Este último se calcula mediante la siguiente expresión:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{A_1}{A_2} \quad (1.2)$$

donde  $V_{mp}$  e  $I_{mp}$  representan los voltajes e intensidades a potencia máxima respectivamente. Estos valores se obtienen a partir de representar gráficamente (figura 1.5) la intensidad de corriente,  $I$ , y la potencia,  $P$ , frente al voltaje obtenido,  $V$ .

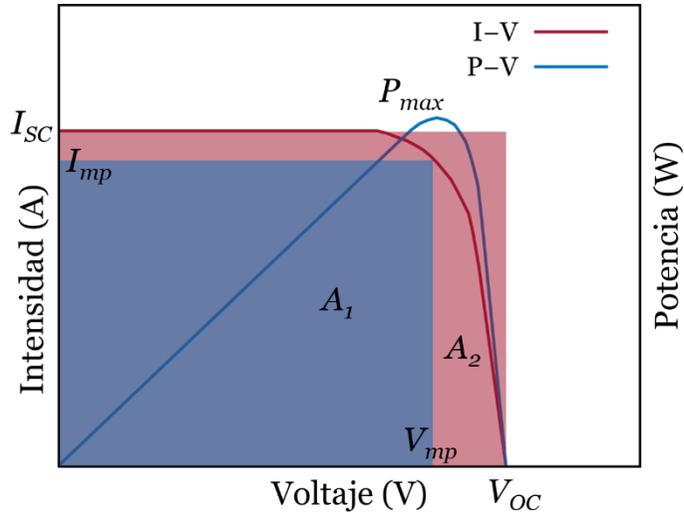


Figura 1.5 Ejemplo de curvas I-V, P-V para una celda solar.

Debido a que la eficiencia depende del espectro de la luz incidente, su potencia, y la temperatura de la celda solar, los valores se miden a una temperatura de trabajo de 25°C y bajo condiciones de irradiación AM1.5. Estas condiciones de irradiación dan constancia de la atenuación de potencia que sufre la luz solar hasta llegar a la superficie debido a la interacción con la atmósfera. Estos coeficientes de irradiación pueden variar desde AM0 hasta AM38 debido a los diferentes ángulos de cenit en los que puede encontrarse el Sol en el cielo, lo cual varía la cantidad de atmósfera que tiene que atravesar su radiación. Unas condiciones AM1.5 implican una atenuación equivalente a 1.5 atmósferas (*Air Mass*) y se escogieron como estándar en los años 70 debido a que es el coeficiente que mejor representa la irradiación en latitudes medias del planeta, donde se encuentra la mayor parte de la población mundial.<sup>16</sup>

### 1.3.1 Celdas solares de puntos cuánticos (QDSCs)

Cuando un material absorbe un fotón y promociona un electrón desde los niveles de valencia a los niveles de conducción, se genera una quasipartícula conocida como *excitón*. Este excitón, que resulta de la interacción coulombiana entre el fotoelectrón y el hueco positivo

dejado en las capas de valencia, se mantiene estable durante un breve periodo de tiempo debido a la constante dieléctrica del material, que impide en cierta medida su recombinación.<sup>17</sup> Los excitones se caracterizan por poseer un radio determinado, denominado *radio de Bohr del excitón*,  $r_0$ , que suele ser del orden de varios nanómetros.<sup>18</sup>

Si las dimensiones del material anfitrión son mayores que  $r_0$ , no se observan modificaciones apreciables de las propiedades del material con respecto a aquellas del material volumétrico tridimensional (*bulk*). Sin embargo, conforme las dimensiones del material van disminuyendo, se puede alcanzar un punto en el que el radio de Bohr del excitón es del orden de las dimensiones del material, quedando el excitón confinado en una o más dimensiones del espacio. Estos *efectos de confinamiento cuántico* aportan a los materiales nuevas propiedades electrónicas exóticas como la generación de multiexcitones,<sup>19</sup> la dependencia del *band gap* con el tamaño,<sup>20</sup> o grandes coeficientes de absorción.<sup>21</sup>

Los *puntos cuánticos* (*quantum dots*, *QD*) se definen como aquellas nanopartículas semiconductoras cuyo radio es menor que el radio de Bohr del excitón. Estas entidades fueron descritas por primera vez en los años 80 por A. Ekimov<sup>22</sup> y L.E. Brus,<sup>23</sup> aunque el término *quantum dot* no fue acuñado hasta 1988 por M. Reed.<sup>24</sup> Las aplicaciones tecnológicas de los puntos cuánticos abarcan el etiquetado fluorescente en sistemas biológicos,<sup>25,26</sup> computación cuántica,<sup>27</sup> láseres,<sup>28</sup> diodos emisores de luz<sup>29</sup> y celdas solares.<sup>30</sup>

Debido a la generación de multiexcitones, las celdas solares de punto cuántico pueden superar el límite de Shockley-Queisser del 33.7% inherente a las celdas de unión p-n hasta alcanzar valores teóricos de eficiencia del 42%.<sup>31</sup> En este tipo de celda, los puntos cuánticos son adsorbidos sobre un material semiconductor mesoporoso de amplio *gap* como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{ZnO}$ .<sup>32</sup> Cuando la luz solar incide sobre la celda, es absorbida por los puntos cuánticos que son capaces de generar los fotoelectrones e inyectarlos posteriormente a la banda de conducción del soporte semiconductor debido a las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción tanto del soporte como de los puntos cuánticos. Los electrones son atraídos hacia la capa del electrodo ópticamente transparente (EOT) que suele estar compuesta por óxido de estaño e indio (ITO) o de ITO dopado con flúor (FTO).<sup>33</sup> Los huecos, por otro lado, son arrastrados hasta el material transportador de huecos (MTH), que puede ser una

disolución electrolítica como el par redox sulfuro-polisulfuro<sup>34</sup> ( $S^{2-}-S_n^{2-}$ ) o una sustancia orgánica como el Spiro-MeOTAD.<sup>35</sup> Cuando el hueco y el electrón vuelven a recombinarse, el circuito queda cerrado. (Figura 1.6)

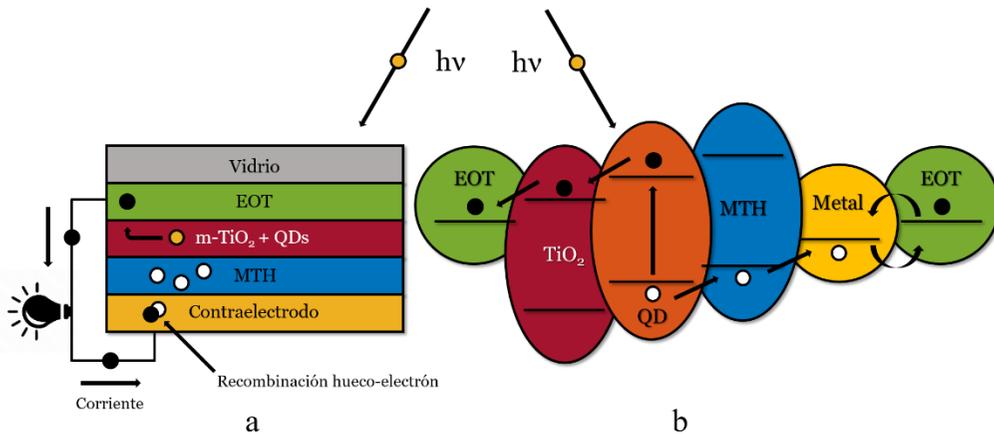


Figura 1.6. Representación esquemática de QDSCs, a) estructura laminar; b) alineamiento de bandas.

Los puntos cuánticos pueden ser sintetizados en disolución bajo condiciones suaves de presión y temperatura.<sup>36</sup> Del mismo modo, la morfología y el tamaño de estas nanopartículas pueden ser controladas mediante el uso de diferentes disolventes y la adición de ligandos saturadores. El ajuste del crecimiento y de la morfología de estas partículas proporciona un mecanismo de control de las propiedades electrónicas deseadas, pudiéndose sintetizar diferentes nanopartículas del mismo material pero que absorban en diferentes rangos de energía, simplemente a causa de su diferente tamaño. Los materiales semiconductores típicamente utilizados para este tipo de celda solar se listan en la tabla 1.1 con sus respectivos valores de *band gap* observados en el *bulk*.

La generación de multiexcitones es probablemente la propiedad que más atención atrae hacia los puntos cuánticos. Este fenómeno puede ser descrito como la capacidad de la nanopartícula de promocionar dos o más electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción absorbiendo un fotón con una energía de, al menos, el doble de la energía del *gap* HOMO-LUMO.<sup>44</sup>

Tabla 1.1 Materiales semiconductores típicamente utilizados y valores de *band gap*.

Material	$E_g$ (eV)
CdS <sup>37</sup>	2.4
CdSe <sup>38</sup>	1.7
InAs <sup>39</sup>	0.36
FeS <sub>2</sub> <sup>40</sup>	0.95
Cu <sub>2</sub> S <sup>41</sup>	1.21
Ag <sub>2</sub> S <sup>42</sup>	1.0
PbS <sup>43</sup>	0.41

Unos de los efectos indeseables que se produce en la celda es la recombinación del hueco-electrón antes de que puedan ser recolectados por los contactos metálicos, disminuyendo la eficiencia global del sistema. Con el fin de evitarlo, es necesario separar las cargas lo más eficientemente posible durante su producción, siendo el par redox sulfuro-polisulfuro el más utilizado experimentalmente para estabilizar los huecos positivos.<sup>45</sup>

Una vez generados los fotoelectrones en el punto cuántico, es necesario inyectarlos en la banda de conducción del soporte. La tasa de inyección de los electrones puede ser evaluada en términos de la teoría de Marcus para una reacción no adiabática en el límite clásico.<sup>46,47</sup> La relación de transferencia electrónica depende de la fuerza motriz,  $-\Delta G$ , y se ha utilizado para describir la cinética de la recombinación de cargas en celdas sensibilizadas con colorante (DSSCs).<sup>48-50</sup> Por ejemplo, la fuerza motriz del sistema TiO<sub>2</sub> sensibilizado con puntos cuánticos de CdSe se encuentra dominada por la diferencia de energía entre las dos bandas de conducción. Debido a que el *gap* HOMO-LUMO aumenta conforme el tamaño de la nanopartícula disminuye, puede conseguirse un sistema en el que ambas bandas de conducción se encuentren en valores muy próximos de energía, consiguiéndose grandes valores de inyección electrónica. Se sabe que conforme más pequeño son los puntos cuánticos, más rápida es la inyección electrónica,<sup>51</sup> alcanzándose valores de hasta  $1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  para nanopartículas de 2.4 nm de CdSe.<sup>52</sup>

Otro de los efectos indeseables es la aparición de estados trampa superficiales. Debido a la estructura superficial de la nanopartícula, los fotoelectrones pueden quedar atrapados en estos estados superficiales, disminuyendo considerablemente la eficiencia del sistema.<sup>53</sup> Existen fundamentalmente dos técnicas para mitigar la aparición de estos estados. La primera implica el crecimiento de una capa protectora de otro material semiconductor que envuelva a la nanopartícula objetivo (partículas *core/shell*). La combinación de ambos semiconductores debe ser tal que la diferencia de *band gap* sea considerable, por ejemplo, un material con *gap* pequeño como núcleo y un material con amplio *gap* como coraza. Un ejemplo de estas nanopartículas son las CdS/CdSe.<sup>54</sup>

La segunda opción es saturar con ligandos (*capping ligands*) los átomos superficiales de las nanopartículas para atenuar los estados trampa. Experimentalmente se encuentra muy extendido el uso de moléculas alifáticas de cadena larga con diferentes grupos funcionales como tioles, fosfinas, aminas o ácidos carboxílicos.<sup>55</sup> De esta forma, es posible controlar propiedades como el tamaño, la morfología, la solubilidad o las propiedades ópticas. Una vez sintetizadas las nanopartículas, se puede proceder a una reacción de intercambio de ligandos para alcanzar las propiedades objetivo.<sup>56,57</sup>

Finalmente, para adsorber los puntos cuánticos sobre el soporte pueden definirse dos métodos principales. El primero implica un contacto directo entre la nanopartícula y el soporte, que puede conseguirse si se hacen crecer las nanopartículas directamente sobre el soporte, como ocurre en el método SILAR (*Surface Ionic Layer Adsorption and Reaction*).<sup>58</sup> La segunda opción consiste en conectar la superficie y la nanopartícula mediante una molécula orgánica que actúa como ancla (*linker*).<sup>59</sup> Experimentalmente, la molécula conectora más utilizada es el ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) ya que ofrece buenas energías de adsorción sobre la superficie a la vez que se coordina fuertemente a las nanopartículas.<sup>60</sup> A pesar de aportar una estabilidad estructural adicional al sistema, estas moléculas implican una barrera de potencial que es necesario superar para la inyección electrónica, por lo que la eficiencia de la celda puede verse afectada.<sup>59,61,62</sup> Otras moléculas usadas experimentalmente incluyen aminoácidos como la cisteína<sup>62</sup> o neurotransmisores como la dopamina.<sup>26</sup>

## 1.3.2 Celdas solares de perovskitas (PVSCs)

Las perovskitas son compuestos con fórmula  $ABX_3$  donde el catión A se sitúa en los vértices de la celda unidad y se coordina a 12 átomos del anión X, que ocupa los centros de las caras y se rodea de 6 átomos, 4 de tipo A y 2 de tipo B. El catión B, que se posiciona en el centro de la celda, muestra una coordinación octaédrica, situándose un anión X en cada uno de los vértices del octaedro tal y como se muestra en la figura 1.7.

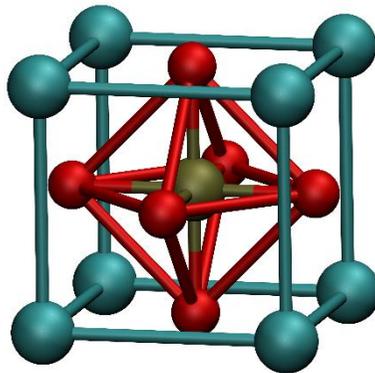


Figura 1.7. Celda unidad de la estructura perovskita. A (cian), B (marrón) y X (rojo).

Estos materiales pueden mostrar distorsiones en su estructura cristalina, causando una ruptura del centro de simetría de la celda. Esto conlleva la aparición de un momento dipolar permanente debido al desplazamiento del catión B respecto al plano formado por los cuatro aniones ecuatoriales. Este efecto es conocido como *efecto ferroeléctrico*.<sup>15</sup> y fue reportado por primera vez en 1921 cuando J. Valasek estudiaba el  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ , comúnmente conocido como la *sal de La Rochelle*.<sup>63</sup> Las aplicaciones de los sólidos ferroeléctricos incluyen dispositivos de almacenamiento,<sup>64,65</sup> transistores y memorias ferroeléctricas<sup>66,67</sup> y tecnologías espintrónicas.<sup>68-70</sup>

A diferencia de las demás celdas solares, cuya separación de cargas depende fundamentalmente de la variación en la composición del material que forma las diferentes capas, las celdas solares de perovskita se aprovechan de la aparición del momento dipolar en la estructura, que ayuda a la separación y recolección de portadores de carga.

Las celdas solares de perovskitas pueden dividirse fundamentalmente en dos grupos. En primer lugar se encuentran los óxidos ferroeléctricos, como  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  o  $\text{BaTiO}_3$  que han despertado un gran interés tanto teórica como experimentalmente en los últimos años.<sup>71-75</sup> Sin embargo, debido a los altos valores de *band gap* mostrados por estos materiales (mayores de 2.7 eV), éstos absorben fundamentalmente energías en el rango ultravioleta, desaprovechando una gran parte del espectro solar. Para reducir estos valores y aprovechar la mayor parte del espectro, se suelen utilizar técnicas de dopado<sup>76</sup> o de crecimiento epitaxial sobre un sustrato que impone una deformación en la estructura cristalina.<sup>77,78</sup>

En segundo lugar se encuentran las perovskitas híbridas organometálicas, como el  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .<sup>79-81</sup> Estos materiales han tenido un gran impacto en los últimos años en la investigación sobre energía solar desde que fueron descritas por primera vez como ferroeléctricos.<sup>82</sup> Las eficiencias mostradas por estos sistemas son las más altas para cualquier semiconductor sintetizado en disolución a baja temperatura, aumentando desde 3.8% en 2009 hasta el 22.1% reportado en 2017.<sup>83</sup> Este último valor supera por mucho los valores alcanzados en otros tipos de celdas de tercera generación como las de colorante, las orgánicas y las de puntos cuánticos. Merece especial mención el hecho de que estos valores respetables de eficiencia se han alcanzado en un corto periodo de tiempo, estando aun la tecnología de las celdas de perovskita aún en desarrollo y no habiendo alcanzado un estado de madurez. A pesar de esto, estos valores rivalizan con aquellos de otras tecnologías mejor asentadas como las celdas de primera y segunda generación que abarcan toda la cuota de mercado global.

La estructura laminar de la celda de perovskita puede observarse en la figura 1.8. El funcionamiento de estos sistemas es similar a las celdas mostradas anteriormente. En este caso, el fotón es absorbido por la capa de perovskita, produciendo un excitón. Este excitón se separa en un hueco y un electrón, ayudado por el momento dipolar permanente mostrado en estos materiales. A continuación, cada portador de carga se dirige a su respectiva capa transportadora. Los electrones son recolectados y conducidos por el circuito externo hasta que llegan al contraelectrodo, donde se recombinan con los huecos, completando el ciclo.

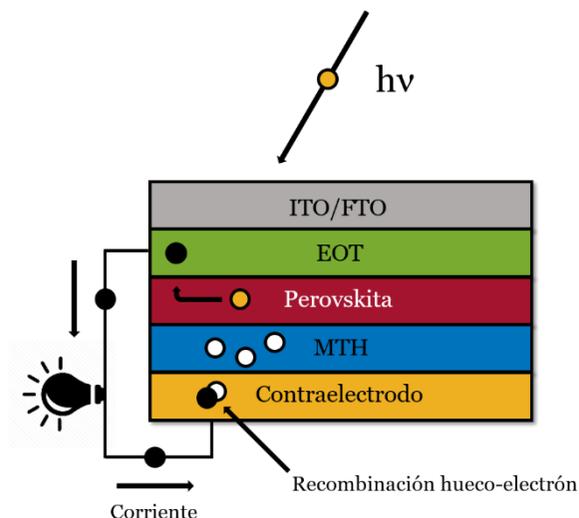


Figura 1.8. Representación esquemática de la estructura laminar de una celda solar de perovskita.

## 1.4 Calcogenuros de plomo como sensibilizadores en QDSCs

Las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de calcogenuros de plomo muestran uno de los valores de eficiencia más altos entre todas las familias de este tipo de celdas.<sup>84-87</sup>

Sin embargo, el progreso en el aumento de estas eficiencias es lento y su valor más alto reportado es de 5.73%. En este caso se hizo crecer *in situ* una capa de puntos cuánticos de PbS sobre una bicapa de TiO<sub>2</sub> nanoestructurada usando el método SILAR.<sup>88</sup> Recientemente, Seo *et al.* reportaron el aumento conseguido en la eficiencia de la celda añadiendo al crecimiento *in situ* de los QDs, una capa protectora de la perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> para formar partículas *core/shell*.<sup>89</sup>

El dopaje con Hg<sup>+</sup> de los QDs de PbS crecidos *in situ* mejora la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de la celda hasta 30 mA·cm<sup>-2</sup>.<sup>90</sup> Sin embargo, los bajos valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y de factor de llenado (FF), siguen siendo los mayores problemas del método SILAR.

Otro problema que se presenta es la inestabilidad de las nanopartículas presintetizadas en contacto con los electrolitos de polisulfuro líquidos, ya que tienden a aglomerar rápidamente cuando entran en contacto con ellos.<sup>91</sup> Hasta ahora, la máxima eficiencia alcanzada con este método de síntesis es del 2.67%.<sup>92</sup> Para evitar este problema, se han utilizado materiales sólidos conductores de huecos (HTM) como el spiro-OMeTAD, sin embargo, estas celdas solo muestran una eficiencia del 1.5%.<sup>93</sup> Esta bajada de eficiencia es causada por los procesos de recombinación electrón-hueco que ocurren en la interfase ánodo-QDs-HTM.<sup>94</sup>

Recientemente, se demostró que usar una intercapa de perovskita híbrida en estas celdas, reduce los procesos de recombinación, mejorando la eficiencia desde 4.8% hasta 9.2% bajo condiciones AM1.<sup>95</sup> Otra estrategia es utilizar partículas *core/shell* de PbS/CdS para mejorar la estabilidad de las nanopartículas presintetizadas en presencia de electrolitos líquidos. La optimización del grosor de la capa protectora de CdS llega a mejorar la eficiencia del dispositivo hasta valores cercanos al 7% en condiciones AM1.<sup>96</sup>

## 1.5 KNbO<sub>3</sub> como sensibilizador en PVSCs

El KNbO<sub>3</sub> muestra un valor de *band gap* de 3.2 eV, el cual es demasiado alto para ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas.<sup>97</sup> Con el fin de disminuir estos altos valores de *gap*, Pascual-González *et al.* fueron capaces de reducirlo hasta los 2.2 eV mediante el dopado con un 5 % de Bi(Me,Yb)O<sub>3</sub> donde (Me = Fe, Mn)<sup>98</sup> En 2013, Grinberg *et al.* doparon KNbO<sub>3</sub> con BaNi<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> para producir [KNbO<sub>3</sub>]<sub>0.9</sub>[BaNi<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>]<sub>0.1</sub>.<sup>73</sup> Este nuevo material exhibe valores de *band gap* directo de unos 1.39 eV a la par que una densidad de fotocorriente de 0.1 μA/cm<sup>2</sup>, lo que implica unos valores 50 veces mayor que los mostrados por los ferroeléctricos clásicos (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> debido a un mejor solapamiento entre su espectro de absorción y el espectro solar. Sin embargo, su trabajo solo consideraba capas gruesas de este material (~ 20 μm de espesor). Las capas finas suelen mostrar mejores valores de fotocorriente que las capas gruesas debido a la mejor recolección de los portadores de carga y al menor número de fenómenos de recombinación. Sabiendo esto, Chen *et al.* han reportado recientemente que el crecimiento de capas finas de este material sobre Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) conlleva una mejora

significativa de los resultados,<sup>99</sup> aumentando la densidad de fotocorriente observada hasta los  $27.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , manteniendo un valor de *band gap* de 1.83 eV y una polarización a temperatura ambiente de unos  $0.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

## 1.6 Propósito y motivación

La principal motivación de esta tesis doctoral se fundamenta en el interés en las energías renovables, más concretamente, la energía solar fotovoltaica. Esta fuente de energía representa una de las alternativas más limpias y eficientes a los combustibles fósiles, que son limitados y altamente contaminantes.

Este trabajo trata de continuar las líneas de investigación previamente desarrolladas en el grupo sobre celdas solares sensibilizadas con colorante<sup>100,101</sup> y con puntos cuánticos de diferentes materiales como CdSe, Cu<sub>2</sub>S y Ag<sub>2</sub>S.<sup>102–106</sup>

En la primera parte de esta tesis se lleva a cabo un estudio exhaustivo de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de los calcogenuros de plomo, tanto en su forma *bulk* como en su superficie más estable, la superficie (001). En este estudio, se analizan las dependencias de estas propiedades con las diferentes metodologías utilizadas, basadas en la teoría del funcional de la densidad. Diferentes correcciones adicionales como la inclusión de las fuerzas de dispersión de London o la influencia del acoplamiento espín-órbita se han tenido en cuenta a la hora de considerar estos sistemas, demostrando su importancia para su correcta descripción.

A continuación, una vez establecida la metodología más conveniente, se escoge un modelo de nanoclúster para modelar los puntos cuánticos y analizar sus propiedades. La influencia de diferentes moléculas orgánicas alifáticas y aromáticas usadas como ligandos ha sido examinada. Durante toda la tesis, se presta especial atención a la estructura electrónica y los espectros de absorción óptica de los sistemas estudiados. Con el fin de describir la interacción QD-soporte, se ha escogido una lámina de grafeno que hace las veces de semiconductor para analizar la inyección electrónica en estos sistemas. La interacción entre la lámina de grafeno

y las superficies (001) de los calcogenuros también ha sido estudiada con el fin de modelar sistemas bidimensionales descritos experimentalmente.

En la segunda parte de la tesis se aborda el estudio de la perovskita  $\text{KNbO}_3$ . Se analizan sus propiedades estructurales y electrónicas y sus modificaciones cuando se aplica una deformación tanto cuando se encuentra en forma *bulk* como formando finas capas. La influencia de impurezas y vacantes en la estructura electrónica del  $\text{KNbO}_3$  *bulk* también ha sido estudiada. Con el fin de modelar un crecimiento epitaxial de la perovskita sobre un sustrato, se han escogido diferentes sólidos representativos de estructuras prototipo como anatasa, diamante, halita, fluorita, wurtzita y blenda de zinc. Al mismo tiempo se han elaborado modelos basados en sustratos ya descritos experimentalmente como el  $\text{SrTiO}_3$  y el  $\text{TbScO}_3$ . Utilizando dichos modelos se analizan sus propiedades optoelectrónicas incluyendo los diferentes tipos de heterouniones que resultan de la estructura electrónica de estos sistemas.

## 1.7 Referencias

- (1) Hansen, J.; Ruedy, R.; Sato, M.; Lo, K. Global Surface Temperature Change. *Rev. Geophys.* **2010**, *48*, RG4004.
- (2) Mann, M. E.; Bradley, R. S.; Hughes, M. K. Northern Hemisphere Temperatures during the Past Millennium: Inferences, Uncertainties, and Limitations. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 759–762.
- (3) Keeling, C. D.; Adams, J. A.; Ekdahl, C. A.; Guenther, P. R. Atmospheric Carbon Dioxide Variations at the South Pole. *Tellus* **1976**, *28*, 552–564.
- (4) Ethedde, D. M.; Steele, L. P.; Langenfelds, R. L.; Francey, R. J.; Br'nola, J.-M.; Morgan, V. I. Natural and Anthropogenic Changes in Atmospheric  $\text{CO}_2$  over the Last 1000 Years from Air in Antarctic Ice and Firn. *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, 4115–4128.
- (5) REN21. *Renewables 2017 Global Status Report*; 2017.

- 
- (6) Coddington, O.; Lean, J. L.; Pilewskie, P.; Snow, M.; Lindholm, D.; Coddington, O.; Lean, J. L.; Pilewskie, P.; Snow, M.; Lindholm, D. A Solar Irradiance Climate Data Record. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2016**, *97*, 1265–1282.
  - (7) Smil, V. *Energy : A Beginner's Guide*; Oneworld Publications, 2006.
  - (8) K.N. Liou. Solar Radiation at the Top of the Atmosphere. *Int. Geophys.* **2002**, *84*, 37–64.
  - (9) Einstein, A. Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
  - (10) Singh, V. K.; Giribabu, L. Photovoltaic-A Review of the Solar Cell Generation. *J. Innov. Electron. Commun.* **2013**, *3*, 46–55.
  - (11) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
  - (12) Hsu, D. D.; O'Donoghue, P.; Fthenakis, V.; Heath, G. A.; Kim, H. C.; Sawyer, P.; Choi, J.-K.; Turney, D. E. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Crystalline Silicon Photovoltaic Electricity Generation. *J. Ind. Ecol.* **2012**, *16*, S122–S135.
  - (13) Lee, T. D.; Ebong, A. U. A Review of Thin Film Solar Cell Technologies and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 1286–1297.
  - (14) Conibeer, G. Third-Generation Photovoltaics. *Mater. Today* **2007**, *10*, 42–50.
  - (15) Butler, K. T.; Frost, J. M.; Walsh, A. Ferroelectric Materials for Solar Energy Conversion: Photoferroics Revisited. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 838–848.
  - (16) Gueymard, C. A.; Myers, D.; Emery, K. Proposed Reference Irradiance Spectra for Solar Energy Systems Testing. *Sol. Energy* **2002**, *73*, 443–467.
  - (17) Liang, W. Y. Excitons. *Phys. Educ.* **1970**, *5*, 003.
  - (18) Alivisatos, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
  - (19) Schaller, R. D.; Klimov, V. I. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
  - (20) Gorer, S.; Hodes, G. Quantum Size Effects in the Study of Chemical Solution Deposition Mechanisms of Semiconductor Films. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5338–5346.
  - (21) Moreels, I.; Lambert, K.; De Muynck, D.; Vanhaecke, F.; Poelman, D.; Martins, J. C.; Allan, G.; Hens, Z. Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6101–6106.

- (22) Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals. *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- (23) Brus, L. E. Electron–electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- (24) Reed, M.; Randall, J.; Aggarwal, R.; Matyi, R.; Moore, T.; Wetsel, A. Observation of Discrete Electronic States in a Zero-Dimensional Semiconductor Nanostructure. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 535–537.
- (25) Medintz, I. L.; Farrell, D.; Susumu, K.; Trammell, S. A.; Deschamps, J. R.; Brunel, F. M.; Dawson, P. E.; Mattoussi, H. Multiplex Charge-Transfer Interactions between Quantum Dots and Peptide-Bridged Ruthenium Complexes. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4831–4839.
- (26) Medintz, I. L.; Stewart, M. H.; Trammell, S. A.; Susumu, K.; Delehanty, J. B.; Mei, B. C.; Melinger, J. S.; Blanco-Canosa, J. B.; Dawson, P. E.; Mattoussi, H. Quantum-Dot/Dopamine Bioconjugates Function as Redox Coupled Assemblies for in Vitro and Intracellular PH Sensing. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 676–684.
- (27) Loss, D.; DiVincenzo, D. P. Quantum Computation with Quantum Dots. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 120–126.
- (28) Garg, A.; Coleman, J. J.; Young, J. D. Semiconductor Quantum Dot Lasers: A Tutorial. *J. Light. Technol. Vol. 29, Issue 4, pp. 499-510* **2011**, *29*, 499–510.
- (29) Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. White-Light-Emitting Diodes with Quantum Dot Color Converters for Display Backlights. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076–3080.
- (30) Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. *The Next Big Thing in Photovoltaics. J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 908–918.
- (31) Brendel, R.; Werner, J. H.; Queisser, H. J. Thermodynamic Efficiency Limits for Semiconductor Solar Cells with Carrier Multiplication. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *41–42*, 419–425.
- (32) Tian, J.; Cao, G. Semiconductor Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Nano Rev.* **2013**, *4*.
- (33) Ye, M.; Gao, X.; Hong, X.; Liu, Q.; He, C.; Liu, X.; Lin, C. Recent Advances in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells: Insights into Photoanodes, Sensitizers, Electrolytes and Counter Electrodes. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 1217–1231.
- (34) Zhao, K.; Pan, Z.; Mora-Seró, I.; Cánovas, E.; Wang, H.; Song, Y.; Gong, X.; Wang, J.; Bonn, M.; Bisquert, J.; et al. Boosting Power Conversion Efficiencies of Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells Beyond 8% by Recombination Control. *J. Am. Chem. Soc.*

---

2015, 137, 5602–5609.

- (35) Roelofs, K. E.; Brennan, T. P.; Dominguez, J. C.; Bailie, C. D.; Margulis, G. Y.; Hoke, E. T.; McGehee, M. D.; Bent, S. F. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Recombination Barrier Layers Deposited by Atomic Layer Deposition in Solid-State CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 5584–5592.
- (36) Hu, M. Z.; Zhu, T. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dot Synthesis Approaches Towards Large-Scale Industrial Production for Energy Applications. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, 10, 469.
- (37) Woo Jung, S.; Kim, J.-H.; Kim, H.; Choi, C.-J.; Ahn, K.-S. CdS Quantum Dots Grown by *in Situ* Chemical Bath Deposition for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 044313.
- (38) Gao, X.-F.; Sun, W.-T.; Ai, G.; Peng, L.-M. Photoelectric Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes Cosensitized with CdS/CdSe Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 153104.
- (39) Yu, P.; Kai Zhu; Andrew G. Norman; Suzanne Ferrere; Arthur J. Frank, A.; Nozik, A. J. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells Sensitized with InAs Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25451–25454.
- (40) Fang, J. H.; Wu, J. W.; Su, L. Y.; Zhang, X. Y.; Lu, Z. H. Modification of TiO<sub>2</sub> Microporous Electrode with Quantum-Sized FeS<sub>2</sub> Particles. *Chem. Lett.* **1997**, 26, 149–150.
- (41) Lin, M.-C.; Lee, M.-W. Cu<sub>2-x</sub>S Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Electrochem. commun.* **2011**, 13, 1376–1378.
- (42) Tubtimtae, A.; Wu, K.-L.; Tung, H.-Y.; Lee, M.-W.; Wang, G. J. Ag<sub>2</sub>S Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Electrochem. commun.* **2010**, 12, 1158–1160.
- (43) Lee, H. J.; Chen, P.; Moon, S.-J.; Sauvage, F.; Sivula, K.; Bessho, T.; Gamelin, D. R.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Seok, S. Il. Regenerative PbS and CdS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with a Cobalt Complex as Hole Mediator. *Langmuir* **2009**, 25, 7602–7608.
- (44) Goodwin, H.; Jellicoe, T. C.; Davis, N. J. L. K.; Böhm, M. L. Multiple Exciton Generation in Quantum Dot-Based Solar Cells. *Nanophotonics* **2018**, 7, 111–126.
- (45) Chakrapani, V.; Baker, D.; Kamat, P. V. Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S<sup>2-</sup>/S<sub>n</sub><sup>2-</sup>) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9607–9615.
- (46) Marcus, R. A. On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679–701.

- (47) Marcus, R. A.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta - Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- (48) Dennis A. Gaal; Hupp, J. T. Thermally Activated, Inverted Interfacial Electron Transfer Kinetics: High Driving Force Reactions between Tin Oxide Nanoparticles and Electrostatically-Bound Molecular Reactants. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10956–10963.
- (49) Darius Kuciauskas; Michael S. Freund; Harry B. Gray, Jay R. Winkler, and; Lewis, N. S. Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 392–403.
- (50) Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nelson, J.; Li, X.; Long, N. J.; Durrant, J. R. Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films: Free Energy vs Distance Dependence. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5225–5233.
- (51) Anusorn Kongkanand; Kevin Tvrdy; Kensuke Takechi; Masaru Kuno, and; Prashant V. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO<sub>2</sub> Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007–4015.
- (52) István Robel; Masaru Kuno, and; Prashant V. Kamat. Size-Dependent Electron Injection from Excited CdSe Quantum Dots into TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4136–4137.
- (53) Nozik, A. . Quantum Dot Solar Cells. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2002**, *14*, 115–120.
- (54) Zhou, J.; Zhu, M.; Meng, R.; Qin, H.; Peng, X. Ideal CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Enabled by Entropic Ligands and Their Core Size-, Shell Thickness-, and Ligand-Dependent Photoluminescence Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (46), 16556–16567.
- (55) Green, M. The Nature of Quantum Dot Capping Ligands. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5797.
- (56) Dong, A.; Ye, X.; Chen, J.; Kang, Y.; Gordon, T.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B. A Generalized Ligand-Exchange Strategy Enabling Sequential Surface Functionalization of Colloidal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 998–1006.
- (57) Smith, A. M.; Duan, H.; Rhyner, M. N.; Ruan, G.; Nie, S. A Systematic Examination of Surface Coatings on the Optical and Chemical Properties of Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3895.
- (58) Baker, D. R.; Kamat, P. V. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 805–811.

- 
- (59) Margraf, J. T.; Ruland, A.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Clark, T. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells: Understanding Linker Molecules through Theory and Experiment. *Langmuir* **2013**, *29*, 2434–2438.
- (60) Robel, I.; Subramanian, V.; Masaru Kuno, A.; Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO<sub>2</sub> Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385–2393.
- (61) Guijarro, N.; Lana-Villarreal, T.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Gómez, R. CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO<sub>2</sub> Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4208–4214.
- (62) Mora-Seró, I.; Giménez, S.; Moehl, T.; Fabregat-Santiago, F.; Lana-Villareal, T.; Gómez, R.; Bisquert, J. Factors Determining the Photovoltaic Performance of a CdSe Quantum Dot Sensitized Solar Cell: The Role of the Linker Molecule and of the Counter Electrode. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424007.
- (63) Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 475–481.
- (64) Hu, Z.; Tian, M.; Nysten, B.; Jonas, A. M. Regular Arrays of Highly Ordered Ferroelectric Polymer Nanostructures for Non-Volatile Low-Voltage Memories. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 62–67.
- (65) Scott, J. F. Applications of Modern Ferroelectrics. *Science* **2007**, *315*, 954–959.
- (66) Garcia, V.; Bibes, M. Inside Story of Ferroelectric Memories. *Nature* **2012**, *483*, 279–280.
- (67) Lee, D.; Yang, S. M.; Kim, T. H.; Jeon, B. C.; Kim, Y. S.; Yoon, J.-G.; Lee, H. N.; Baek, S. H.; Eom, C. B.; Noh, T. W. Multilevel Data Storage Memory Using Deterministic Polarization Control. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 402–406.
- (68) Garcia, V.; Bibes, M.; Bocher, L.; Valencia, S.; Kronast, F.; Crassous, A.; Moya, X.; Enouz-Vedrenne, S.; Gloter, A.; Imhoff, D. Ferroelectric Control of Spin Polarization. *Science*. **2010**, *327*, 1106–1110.
- (69) Ramesh, R. A New Spin on Spintronics. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 380–381.
- (70) Meyerheim, H. L.; Klimenta, F.; Ernst, A.; Mohseni, K.; Ostanin, S.; Fechner, M.; Parihar, S.; Maznichenko, I. V.; Mertig, I.; Kirschner, J. Structural Secrets of Multiferroic Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 087203.
- (71) Young, S. M.; Rappe, A. M. First Principles Calculation of the Shift Current Photovoltaic Effect in Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 116601.
- (72) Yang, S. Y.; Seidel, J.; Byrnes, S. J.; Shafer, P.; Yang, C.-H.; Rossell, M. D.; Yu, P.; Chu, Y.-H.; Scott, J. F.; Ager, J. W.. Above-Bandgap Voltages from Ferroelectric

- Photovoltaic Devices. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 143–147.
- (73) Grinberg, I.; West, D. V.; Torres, M.; Gou, G.; Stein, D. M.; Wu, L.; Chen, G.; Gallo, E. M.; Akbashev, A. R.; Davies, P. K.. Perovskite Oxides for Visible-Light-Absorbing Ferroelectric and Photovoltaic Materials. *Nature* **2013**, *503*, 509–512.
- (74) Alexe, M.; Hesse, D. Tip-Enhanced Photovoltaic Effects in Bismuth Ferrite. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 256.
- (75) Bhatnagar, A.; Roy Chaudhuri, A.; Heon Kim, Y.; Hesse, D.; Alexe, M. Role of Domain Walls in the Abnormal Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub>. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2835.
- (76) Zhou, Y.; Zhou, Z.; Chen, M.; Zong, Y.; Huang, J.; Pang, S.; Padture, N. P. Doping and Alloying for Improved Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17623–17635.
- (77) Martin, L. W.; Rappe, A. M. Thin-Film Ferroelectric Materials and Their Applications. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16087.
- (78) Bhatnagar, A.; Kim, Y. H.; Hesse, D.; Alexe, M. Persistent Photoconductivity in Strained Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5224–5228.
- (79) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647.
- (80) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- (81) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K.; et al. Efficient Inorganic–organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 486–491.
- (82) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- (83) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Lee, D. U.; Shin, S. S.; Seo, J.; Kim, E. K.; Noh, J. H.. Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science* **2017**, *356*, 1376–1379.
- (84) Kim, G.-H.; García de Arquer, F. P.; Yoon, Y. J.; Lan, X.; Liu, M.; Voznyy, O.; Yang, Z.; Fan, F.; Ip, A. H.; Kanjanaboos, P.; et al. High-Efficiency Colloidal Quantum Dot Photovoltaics via Robust Self-Assembled Monolayers. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7691–7696.

- 
- (85) Carey, G. H.; Levina, L.; Comin, R.; Voznyy, O.; Sargent, E. H. Record Charge Carrier Diffusion Length in Colloidal Quantum Dot Solids via Mutual Dot-To-Dot Surface Passivation. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3325–3330.
- (86) de la Fuente, M. S.; Sánchez, R. S.; González-Pedro, V.; Boix, P. P.; Mhaisalkar, S. G.; Rincón, M. E.; Bisquert, J.; Mora-Seró, I. Effect of Organic and Inorganic Passivation in Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1519–1525.
- (87) Lai, L.-H.; Protesescu, L.; Kovalenko, M. V.; Loi, M. A. Sensitized Solar Cells with Colloidal PbS–CdS Core–shell Quantum Dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 736–742.
- (88) Sung, S. Do; Lim, I.; Kang, P.; Lee, C.; Lee, W. I. Design and Development of Highly Efficient PbS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Working in an Aqueous Polysulfide Electrolyte. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6054.
- (89) Seo, G.; Seo, J.; Ryu, S.; Yin, W.; Ahn, T. K.; Seok, S. II. Enhancing the Performance of Sensitized Solar Cells with PbS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Core/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2015–2020.
- (90) Lee, J.-W.; Son, D.-Y.; Ahn, T. K.; Shin, H.-W.; Kim, I. Y.; Hwang, S.-J.; Ko, M. J.; Sul, S.; Han, H.; Park, N.-G. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell with Unprecedentedly High Photocurrent. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1050.
- (91) Niu, G.; Wang, L.; Gao, R.; Ma, B.; Dong, H.; Qiu, Y. Inorganic Iodide Ligands in Ex Situ PbS Quantum Dot Sensitized Solar Cells with I<sup>-</sup>/I<sup>3-</sup> Electrolytes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16914.
- (92) Li, X.; Lu, W.; Wang, Y.; Fang, Y.; Wang, L.; Ai, Q.; Zhou, X.; Lin, Y. Pre-Synthesized Monodisperse PbS Quantum Dots Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2014**, *144*, 71–75.
- (93) Lee, H.; Leventis, H. C.; Moon, S.-J.; Chen, P.; Ito, S.; Haque, S. A.; Torres, T.; Nüesch, F.; Geiger, T.; Zakeeruddin, S. M. PbS and CdS Quantum Dot-Sensitized Solid-State Solar Cells: “Old Concepts, New Results.” *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2735–2742.
- (94) Roelofs, K. E.; Herron, S. M.; Bent, S. F. Increased Quantum Dot Loading by pH Control Reduces Interfacial Recombination in Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8321–8334.
- (95) Heo, J. H.; Jang, M. H.; Lee, M. H.; Shin, D. H.; Kim, D. H.; Moon, S. H.; Kim, S. W.; Park, B. J.; Im, S. H. High-Performance Solid-State PbS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Prepared by Introduction of Hybrid Perovskite Interlayer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41104–41110.
- (96) Jiao, S.; Wang, J.; Shen, Q.; Li, Y.; Zhong, X. Surface Engineering of PbS Quantum

- Dot Sensitized Solar Cells with a Conversion Efficiency Exceeding 7%. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7214–7221.
- (97) Zhou, W.; Deng, H.; Yang, P.; Chu, J. Structural Phase Transition, Narrow Band Gap, and Room-Temperature Ferromagnetism in  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$  Ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 111904.
- (98) Pascual-Gonzalez, C.; Schileo, G.; Feteira, A. Band Gap Narrowing in Ferroelectric  $\text{KNbO}_3\text{-Bi(Yb,Me)O}_3$  (Me=Fe or Mn) Ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 142907.
- (99) Chen, J.; Pei, W.; Chen, G.; Zhang, Q.; Lu, Y.; Huang, H.; Li, M.; He, Y. Greatly Enhanced Photocurrent in Inorganic Perovskite  $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\sigma}]_{0.1}$  Ferroelectric Thin-Film Solar Cell. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4892–4898.
- (100) Sánchez-de-Armas, R.; San-Miguel, M. A.; Oviedo, J.; Sanz, J. F. Direct vs. Indirect Mechanisms for Electron Injection in DSSC: Catechol and Alizarin. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *975*, 99–105.
- (101) Sánchez-de-Armas, R.; Oviedo, J.; San Miguel, M. Á.; Sanz, J. F. Direct vs Indirect Mechanisms for Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11293–11301.
- (102) Nadler, R.; Sanz, J. F. Simulating the Optical Properties of CdSe Clusters Using the RT-TDDFT Approach. *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1342.
- (103) Nadler, R.; Sanz, J. F. Effect of Capping Ligands and  $\text{TiO}_2$  Supporting on the Optical Properties of a  $(\text{CdSe})_{13}$  Cluster. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1218–1227.
- (104) Suárez, J. A.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Sanz, J. F. Structural, Electronic and Optical Properties of Copper, Silver and Gold Sulfide: A DFT Study. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 70.
- (105) Suárez, J. A.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Sanz, J. F. Effects of the Capping Ligands, Linkers and Oxide Surface on the Electron Injection Mechanism of Copper Sulfide Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14580–14587.
- (106) Amaya Suárez, J.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Fernández Sanz, J.  $\text{Ag}_2\text{S}$  Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by First Principles: The Effect of Capping Ligands and Linkers. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (38), 7290–7296.





Capítulo II

# Metodología

## 2.1 Ecuación de Schrödinger

El objetivo final de cualquier aproximación químico-cuántica es la resolución de la *ecuación de onda de Schrödinger*, la cual, en su formulación general, incluye la dependencia temporal del sistema. Sin embargo, en presencia de un potencial externo independiente del tiempo, las fuerzas que actúan sobre el sistema son también independientes del tiempo y solo dependen de las coordenadas espaciales de las partículas cargadas que lo componen. Por lo tanto, en un sistema sobre el que actúa un potencial constante, la energía es independiente del tiempo y el sistema se encuentra en un estado denominado *estado estacionario*. En estas condiciones, la ecuación de Schrödinger se puede simplificar mediante la separación de las variables espaciales y temporales, lo que da lugar a la *ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* que se expresa de la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \cdot \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

donde  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$  son las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente,  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano del sistema,  $E$  es el autovalor del operador y corresponde a la energía total del sistema y  $\Psi$  es la función de onda del sistema, función propia del operador hamiltoniano, que contiene toda la información del sistema. Para un sistema con  $N$  núcleos (con masas  $M_I$  y cargas  $Z_I$ ) y  $n$  electrones, el hamiltoniano puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Substituyendo los operadores por sus expresiones matemáticas en unidades atómicas ( $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $e = 1$  y  $4\pi\epsilon_0 = 1$ , donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $e$  es la carga del electrón y  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío), la ecuación se presenta de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \hat{\nabla}_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.3)$$

donde  $r_{iI}$  representa la distancia del electrón  $i$  al núcleo  $I$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ , y  $R_{IJ}$  simboliza la distancia entre los núcleos  $I$  y  $J$ . En los segundos miembros de las ecuaciones (2.2) y (2.3), el primer y segundo sumando representan las energías cinéticas de los electrones y los núcleos respectivamente, el tercer sumando simboliza la energía potencial de atracción entre electrones y núcleos y, finalmente, los dos últimos términos dan cuenta de las energías potenciales de repulsión interelectrónicas e internucleares respectivamente.

Toda la información de un sistema puede conocerse si se resuelve la ecuación de Schrödinger (2.1) con el hamiltoniano definido anteriormente (2.3) encontrando las funciones propias ( $\Psi$ ) y los valores propios ( $E$ ) que satisfacen la ecuación. Desgraciadamente, la ecuación de Schrödinger solo puede resolverse analíticamente para un sistema de dos partículas como el átomo de hidrógeno. Para sistemas con tres o más partículas es necesario hacer aproximaciones que nos permitan resolver la ecuación de la forma más precisa posible con un margen de error mínimo y conocido. La aproximación más extensamente utilizada es la *aproximación de Born-Oppenheimer*,<sup>1,2</sup> en la cual se considera que, al ser la masa de los núcleos del orden de 2000 veces mayor que la de los electrones, la energía cinética nuclear es pequeña y despreciable comparada con la energía cinética electrónica. De esta forma, los núcleos interactúan con los electrones como si constituyeran una distribución de carga tridimensional al mismo tiempo que los electrones interactúan con los núcleos como si fueran cargas puntuales en reposo. De la misma forma que la energía cinética nuclear se hace despreciable, el término de repulsión internuclear se hace constante para cada configuración nuclear ya que este término solo depende de las coordenadas nucleares. Así, el hamiltoniano de un sistema poliatómico (2.3) queda reducido a un *hamiltoniano electrónico* y la ecuación de Schrödinger poliatómica (2.1) a la *ecuación de Schrödinger electrónica*:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{V}_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

Una vez obtenida la expresión para el hamiltoniano electrónico y por consiguiente la energía electrónica, es necesario añadir a  $E_e$  el término de repulsión electrostática nuclear para obtener la energía total del sistema, lo cual conduce a la siguiente expresión:

$$E = E_e(\vec{R}) + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.7)$$

En el campo de la mecánica cuántica no relativista, el espín electrónico debe introducirse como una coordenada electrónica adicional que se denotará como  $\sigma$  y que únicamente puede tomar valores de  $+\frac{1}{2}$  ( $\alpha$ ) o  $-\frac{1}{2}$  ( $\beta$ ). Debido a que el espín es una propiedad intrínseca del electrón,<sup>3</sup> las funciones de onda que los describen deben incluirla como una coordenada adicional. Genéricamente, nos referiremos a las 4 coordenadas de cada electrón como  $\vec{\chi}_i = \vec{\chi}_i(\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i)$  siendo  $\vec{r}_i$  las coordenadas espaciales y  $\vec{\sigma}_i$  la coordenada de espín. De esta forma, la función de onda electrónica que se propone para un sistema poliatómico de  $n$  electrones es:

$$\Psi = \Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n) \quad (2.8)$$

Un requerimiento esencial que debe cumplir esta función de onda es el *Principio de antisimetría de Pauli*, el cual dice que “la función de onda de un conjunto de electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de cualquier par de electrones”.<sup>4</sup> Esto se puede expresar como:

$$\Psi(\vec{\chi}_1, \dots, \vec{\chi}_i, \dots, \vec{\chi}_j, \dots, \vec{\chi}_n) = -\Psi(\vec{\chi}_1, \dots, \vec{\chi}_j, \dots, \vec{\chi}_i, \dots, \vec{\chi}_n) \quad (2.9)$$

La función de onda en sí misma no tiene significado físico, sin embargo, su cuadrado representa la probabilidad de encontrar a los electrones 1, 2, ...,  $n$  al mismo tiempo en los elementos de volumen  $d\vec{\chi}_1, d\vec{\chi}_2, \dots, d\vec{\chi}_n$ . Esta probabilidad extendida a todo el espacio

debe ser igual a uno, ya que la probabilidad de encontrar los  $n$  electrones del sistema en todo el espacio debe ser exactamente la unidad. Una función de onda que cumple esta condición se dice que se encuentra *normalizada*:

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n)|^2 d\vec{\chi}_1, d\vec{\chi}_2, \dots, d\vec{\chi}_n = 1 \quad (2.10)$$

A partir de la función de onda electrónica es posible conocer el valor esperado de cualquier propiedad observable del sistema representando dicha propiedad mediante un operador mecano-cuántico adecuado  $\hat{O}$  y aplicando la siguiente expresión:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\vec{\chi}_1, d\vec{\chi}_2 \dots d\vec{\chi}_n = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

Una vez establecida la aproximación de Born-Oppenheimer es necesario encontrar un método para obtener de modo sistemático la energía y la función de onda del estado fundamental del sistema. Para este fin se aplica el *principio variacional*,<sup>5</sup> el cual establece que si se aplica el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  a una función de prueba  $\Psi'$  para obtener el valor esperado de la energía  $E$ , este valor será siempre mayor que la energía verdadera del estado fundamental  $E_0$ .

$$\langle \Psi' | \hat{O} | \Psi' \rangle = E' \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle \quad (2.12)$$

De esta forma, se obtendrá la mejor aproximación posible a la función de onda exacta del sistema encontrando la función de prueba que minimice lo máximo posible la energía del sistema.

## 2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

La *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT, del inglés *Density Functional Theory*)<sup>3-5</sup> es una alternativa a las metodologías basadas en la función de onda como los métodos *Hartree-Fock* y *post-Hartree-Fock* (métodos *ab initio*). Ésta surgió con el propósito de encontrar nuevos observables que contuvieran menos variables que la función de onda, y a partir de la

cual se pudieran conocer las propiedades del sistema. La densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , es una función que cumple estas características puesto que depende solamente de las tres variables espaciales ( $x, y, z$ ) y no de  $4n$  variables (siendo  $n$  el número de electrones del sistema). Es necesario recordar que el coste computacional de un cálculo escala aproximadamente con  $n^3$  por lo que los cálculos basados en DFT suelen tener un coste bastante menor que aquellos basados en métodos *ab initio*, de esta manera, es posible abordar sistemas de mayor tamaño, obteniendo unos resultados comparables con los experimentales, que usando metodologías basadas en la función de onda. De esta forma, la teoría del funcional de la densidad se ha convertido a lo largo de los últimos años en el método más utilizado para realizar cálculos a gran escala en sistemas que incluyen electrones interaccionantes.<sup>9,10</sup>

La densidad electrónica se define como la siguiente integral múltiple que se extiende sobre las coordenadas de espín de todos los electrones del sistema y sobre todas las coordenadas espaciales menos una:

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_n)|^2 d\sigma_1, d\vec{\chi}_2, \dots, d\vec{\chi}_n \quad (2.13)$$

La densidad electrónica determina la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera de los  $n$  electrones del sistema dentro de un elemento de volumen  $dr_1$  con una coordenada de espín arbitraria, mientras que el resto de los  $n - 1$  electrones del sistema se encuentran en coordenadas espaciales y de espín arbitrarias en el estado representado por  $\Psi$ . Su integración extendida a todo el espacio tiene como resultado el número total de electrones del sistema.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad (2.14)$$

Además, al ser los núcleos atómicos cargas positivas puntuales que atraen fuertemente la densidad electrónica, las posiciones nucleares corresponden a los máximos de la densidad electrónica. Por último, las cargas nucleares ( $Z_A$ ) pueden también ser determinadas a partir de la densidad electrónica teniendo en cuenta que para cada núcleo  $A$ , situado en un máximo de densidad electrónica  $\vec{R}_A$ , se cumple la siguiente expresión:

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(\vec{R}_A) \quad (2.15)$$

siendo  $r_A$  la distancia radial respecto al núcleo  $A$  y  $\bar{\rho}$  la densidad electrónica promediada esféricamente.

## 2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

A partir de sus dos teoremas básicos, la DFT intenta conocer la forma funcional de la densidad electrónica a partir de la cual es posible obtener la energía y todas las demás propiedades del sistema. Estos dos teoremas fueron propuestos por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964.<sup>6</sup>

El *primer teorema de Hohenberg-Kohn* establece que dos sistemas electrónicos con potenciales externos distintos no pueden tener estados fundamentales con la misma densidad electrónica. Debido a que el potencial externo determina el hamiltoniano del sistema y éste la energía del mismo, por lo tanto se puede afirmar que la energía es un funcional de la densidad electrónica.

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (2.16)$$

El *segundo teorema de Hohenberg-Kohn* se obtiene al aplicar el principio variacional a la energía cuando ésta se expresa en función de la densidad electrónica. Si  $\rho'$  no es la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0$ , entonces  $E(\rho') > E(\rho_0)$ .

De esta forma es posible encontrar la densidad electrónica del estado fundamental minimizando  $E(\rho)$  con respecto a  $\rho(\vec{r})$  y añadiendo algunas restricciones a la densidad electrónica. Ésta debe ser positiva en cualquier punto del espacio y su integración en todo el espacio debe ser igual al número total de electrones del sistema. Además debe estar asociada a un potencial externo que defina un hamiltoniano y a una función de onda antisimétrica. Esto se conoce como el principio de v-representabilidad.

En 1979, Mel Levy reformuló los teoremas de Kohn y Sham con criterios menos prohibitivos para que una densidad electrónica se pueda considerar aceptable.<sup>7</sup> En dicha formulación, la única condición que debe cumplir la densidad electrónica, además de integrar al número total de electrones del sistema, es estar asociada con una función de onda antisimétrica de  $n$  electrones, esto se conoce como ser  $n$ -representable.

## 2.2.2 Expresión de la energía como funcional de la densidad

Si la energía total del sistema es un funcional unívoco de la densidad electrónica, entonces también lo son cada uno de los términos en los que ésta se divide. Teniendo en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer se puede expresar como:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (2.17)$$

donde los tres términos de la suma corresponden a la energía cinética electrónica  $T[\rho_0]$ , la energía de repulsión interelectrónica  $V_{ee}[\rho_0]$  y la energía de atracción entre electrones y núcleos  $V_{Ne}[\rho_0]$ . La forma funcional del último término se conoce de modo exacto por lo que la ecuación 2.17 queda de la siguiente forma:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

$V_{Ne}[\rho_0]$  se conoce como potencial externo y depende intrínsecamente del sistema en cuestión ya que la forma de la función depende de las posiciones y cargas nucleares. Sin embargo, la forma funcional de la energía cinética y de la interacción interelectrónica es independiente del sistema concreto que estemos tratando, ya que depende únicamente del número total de electrones y no del potencial externo. Por esto, ambos términos se pueden combinar en un solo funcional universal que sirve para cualquier sistema. Este funcional se denomina funcional de Hohenberg-Kohn y da cuenta del valor esperado obtenido de la aplicación conjunta de los operadores energía cinética y potencial electrón-electrón sobre la función de onda exacta del estado fundamental:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2.19)$$

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.20)$$

A su vez, la interacción interelectrónica puede expresarse como la suma de dos términos: uno que describe la contribución clásica de la repulsión electrostática de una distribución de carga consigo misma  $J[\rho_0]$  y otro que da cuenta de los efectos cuánticos de la correlación y el intercambio  $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$ :

$$V_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] \quad (2.21)$$

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] \quad (2.22)$$

De esta manera, la energía total se puede expresar de la siguiente forma:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (2.23)$$

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1) \rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.24)$$

Merece la pena destacar que, hasta aquí, no se ha realizado ninguna aproximación. El reto principal de la DFT es encontrar un funcional de la densidad exacto para los términos  $T[\rho_0]$  y  $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$ .

### 2.2.3 Ecuaciones de Kohn y Sham

En la formulación de Kohn-Sham de la DFT se toma como referencia un sistema de  $n$  electrones independientes, los cuales se encuentran bajo la acción de un potencial externo. A continuación, se añaden las correcciones de la interacción interelectrónicas y se obtiene una expresión exacta para la energía del sistema real.<sup>8</sup>

Cualquier potencial que actúe sobre un sistema de electrones independientes será siempre un potencial que actúe sobre las coordenadas de un solo electrón, un potencial local, que adopta un único valor en cada punto del espacio. Suponiendo que actúen varios potenciales locales sobre el sistema, la suma de todos ellos seguirá siendo un potencial local al que denominaremos potencial efectivo  $V_{ef}$ . El valor total de un potencial local para un sistema de  $n$  electrones será la suma de los valores que adopta dicho potencial para cada uno de los electrones del sistema:

$$V_S = \sum_{i=1}^n V_{ef}(r_i) \quad (2.25)$$

El hamiltoniano de un sistema de  $n$  electrones no interaccionantes sobre el que actúa un potencial determinado vendrá dado por:

$$\hat{H}_S = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^n V_{ef}(\vec{r}_i) \quad (2.26)$$

Para poder relacionar el sistema de referencia con el sistema real se define el potencial efectivo como aquel potencial que hace que la densidad electrónica del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental del sistema real.

La densidad electrónica de un sistema de  $n$  electrones no interaccionantes se expresa en función de un conjunto de orbitales ( $\Phi_i$ ), llamados orbitales de Kohn-Sham, de la siguiente forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i|^2 \quad (2.27)$$

Como la densidad electrónica del sistema de referencia y la del sistema real son iguales por definición, podemos emplear el funcional de la densidad exacto para el sistema real y utilizar la densidad electrónica del sistema de referencia:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.28)$$

Debemos encontrar expresiones exactas para los tres términos de la expresión anterior. Ya hemos visto cómo expresar de manera exacta la energía de interacción electrón núcleo (2.18) y la energía de interacción electrón-electrón (2.21) y (2.24). La densidad electrónica determina unívocamente la posición de los núcleos y por lo tanto el potencial  $V_{Ne}$ . Por lo tanto el funcional  $V_{Ne}[\rho]$  es idéntico para los dos sistemas y no es necesario introducir ninguna corrección como consecuencia de la interacción de los electrones entre sí. Por otra parte,  $V_{ee}[\rho]$  se expresó como la suma de dos términos,  $J[\rho_0]$  y  $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$ , el segundo de los cuales contiene todas las correcciones que son necesarias introducir a  $J[\rho_0]$  para que sea igual a  $V_{ee}[\rho]$ .

Por último, el término de energía cinética para el sistema de referencia se expresa en función de los orbitales de Kohn-Sham:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (2.29)$$

Posteriormente es necesario añadir una corrección a este término que dé cuenta de la interacción interelectrónica:

$$T = T_S + \Delta T \quad (2.30)$$

donde  $\Delta T$  se define como la diferencia entre la energía cinética del sistema real interaccionante y la energía cinética de un sistema de referencia no interaccionante.

El funcional exacto de la energía tiene entonces la siguiente forma:

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + \Delta T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (2.31)$$

Podemos agrupar los dos términos cuyas formas funcionales son desconocidas ( $\Delta T[\rho_0]$  y  $E_{ee}^{ncl}[\rho_0]$ ) en un único término al que se denomina *energía de intercambio-correlación*:

$$E_{xc}[\rho_0] = \Delta T[\rho_0] + E_{ee}^{ncl}[\rho_0] \quad (2.32)$$

$$E[\rho_0] = T_S[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] \quad (2.33)$$

Se puede entonces sustituir todos los términos conocidos en función de los orbitales de KS del sistema de electrones independientes:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \iint |\Phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ & + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^N \int \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\Phi_i(r_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.34)$$

Aplicando el principio variacional deducimos las *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.35)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}_1) \right) \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.36)$$

$$\hat{f}^{KS} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.37)$$

donde, para un sistema con  $n$  electrones tendremos  $n$  ecuaciones de Kohn-Sham.

La ecuación (2.36) es igual que la que se deduce para el sistema de referencia, lo que nos indica que hemos llegado a la expresión para el potencial local efectivo que actúa sobre un sistema de electrones no interaccionantes para conseguir que tenga la misma densidad electrónica que el sistema real.

El único término que no conocemos de la expresión (2.35) es  $V_{xc}$ , que se deriva de la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$ . Podemos definir el potencial  $V_{xc}$  como la derivada del funcional de intercambio-correlación con respecto a la densidad electrónica:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.38)$$

El potencial efectivo depende de la densidad electrónica y por lo tanto de los orbitales que deben ser solución de la ecuación. Esto implica que las ecuaciones de Kohn-Sham deben resolverse de modo iterativo, usando el *método del campo autoconsistente (self-consistent field, SCF)*, exactamente igual que se hace con las ecuaciones de Hartree-Fock. Además, los orbitales de Kohn-Sham se determinan a través de funciones de base y los autovalores  $\varepsilon_i$  pueden asociarse a las energías de los orbitales, siempre que se emplee el funcional de intercambio-correlación exacto.

Con el uso de funciones de base, las ecuaciones de Kohn-Sham se transforman en una única ecuación matricial completamente análoga a la de Hartree-Fock:

$$F^{KS}c = SC\varepsilon \quad (2.39)$$

donde  $F^{KS}$  es la matriz de Kohn-Sham de elementos  $F_{\mu\nu}^{KS}$  que incluyen el operador de Kohn-Sham  $\hat{f}_1^{KS}$ ,  $S$  es la matriz de solapamiento de los elementos  $S_{ij}$ ,  $c$  es una matriz de elementos  $c_{ja}$  y  $\varepsilon$  es una matriz diagonal con las energías de los orbitales  $\varepsilon_a$ .

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \theta_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{f}_1^{KS} \theta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.40)$$

$$\hat{f}_1^{KS} = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) \quad (2.41)$$

Esta formulación es exacta. Si se conociera el funcional de intercambio-correlación, mediante la metodología DFT obtendríamos la energía total exacta del sistema, incluyendo la correlación electrónica a un coste mucho menor al de los métodos basados en la función de onda. Sin embargo, la forma del potencial de intercambio-correlación es desconocida, y nos vemos obligados a resolver estas ecuaciones exactas de forma aproximada.

La calidad de un cálculo DFT está determinada, aparte de por el conjunto de funciones de base escogido, por la aproximación del funcional de intercambio-correlación utilizada. Esto ha motivado que se produzcan grandes esfuerzos para desarrollar funcionales apropiados.

## 2.2.4 Aproximación de la densidad local

La aproximación más simple para estimar la energía de intercambio-correlación consiste en aproximar la contribución para cada punto aislado del espacio como una función que sólo depende de la densidad en ese punto. Esto se conoce como la *aproximación de la densidad local* (LDA):

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.42)$$

donde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  es la energía de intercambio-correlación por partícula de un sistema con densidad  $\rho(\vec{r})$ .

Las contribuciones del intercambio y de la correlación pueden tratarse independientemente, siendo  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  la suma de las dos:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.43)$$

Para el término correspondiente al intercambio, se toma como modelo un gas de electrones homogéneo. Paul Dirac obtuvo en 1930 la expresión exacta para la energía de intercambio en función de la densidad electrónica para este tipo de sistema:<sup>9</sup>

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}_1) = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}_1) \quad (2.44)$$

Para la energía de correlación por partícula  $\varepsilon_c$  se utilizan expresiones analíticas aproximadas y ajustadas a valores obtenidos mediante cálculos cuánticos de Monte Carlo. La expresión analítica más utilizada es la propuesta por Vosko, Wilk y Nusair (VWN).<sup>10</sup>

A pesar de la simplicidad de esta aproximación, se obtienen resultados bastante buenos a partir de cálculos LDA de propiedades del estado fundamental, no sólo para sistemas metálicos, sino también para sistemas iónicos y covalentes. En general, esta aproximación predice satisfactoriamente geometrías (con alguna subestimación de distancias de enlace), frecuencias vibracionales y densidades de carga (excepto en las regiones próximas a los núcleos). Sin embargo, el método LDA no es adecuado para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables ya que sobrestima las energías de enlace y las barreras energéticas.

## 2.2.5 Aproximación del gradiente generalizado

El nivel de precisión que posee la aproximación LDA no es suficiente para la mayoría de aplicaciones en química. Por lo tanto, durante los años en los que la LDA era la única aproximación viable para la energía de intercambio-correlación, la DFT fue empleada solo por físicos del estado sólido y no tuvo apenas impacto en la química computacional. Esta situación cambió significativamente a principio de la década de 1980 cuando se desarrolló con éxito la primera ampliación de la LDA. El punto de partida fue la idea de usar no solamente la información de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  en un punto concreto, sino añadir información sobre el gradiente de la densidad electrónica,  $\nabla\rho(\vec{r})$  para tener en cuenta la inhomogeneidad de la densidad electrónica real. A esta nueva aproximación se la conoce como la *aproximación del gradiente generalizado* (GGA).

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (2.45)$$

Normalmente, los términos intercambio ( $\varepsilon_x^{GGA}$ ) y correlación ( $\varepsilon_c^{GGA}$ ) se consideran por separado, pudiéndose hacer combinaciones de cualquier funcional de intercambio con cualquier funcional de correlación:

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{GGA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.46)$$

La mayoría de los funcionales GGA suelen construirse añadiendo un término de corrección al correspondiente funcional LDA para introducir el efecto del gradiente aunque algunos son contruidos desde cero como los desarrollados por Perdew y Wang (PW91)<sup>11</sup> y Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE):<sup>12</sup>

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \Delta\varepsilon_{xc}[x] \quad (2.47)$$

donde  $x = \frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}}$ , es conocido como gradiente reducido adimensional.

## 2.2.6 DFT + U

Una de las deficiencias de los funcionales LDA y GGA es la llamada autointeracción (*self-interaction*). Dentro del potencial culombiano, existe una contribución correspondiente a la repulsión del electrón consigo mismo. En el método Hartree-Fock ese término es anulado con el término de intercambio. Sin embargo, debido a que el término de intercambio para la DFT es aproximado, la autointeracción no es completamente anulada. Esta deficiencia provoca que los orbitales de Kohn-Sham muy localizados sean desestabilizados. Por este motivo, los electrones desapareados tienden a deslocalizarse espacialmente para minimizar la autointeracción. Esto puede provocar, por ejemplo, que un sistema semiconductor con un *band gap* pequeño, aparezca como conductor.

Para intentar solventar este problema, los electrones *d* y *f* (deslocalizados erróneamente por DFT) se tratan separadamente de los *s* y *p*. Para ello se aplica un término de interacción de tipo Hubbard  $E_{\text{Hub}}$  que corrige el funcional:<sup>18-20</sup>

$$E_{LSDA+U}[\rho(r)] = E_{LSDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_i^\sigma\}] - E_{DC}[\{n_i^\sigma\}] \quad (2.48)$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad electrónica y  $n_i^\sigma$  son las ocupaciones de los orbitales del átomo  $i$  con espín  $\sigma$  que experimenta el término de Hubbard. El último término es añadido para evitar contar por duplicado las interacciones contenidas en  $E_{Hub}$  y  $E_{LSDA}$ . Puede describirse como:

$$E_{DC}[\{n_i\}] = \sum_i \frac{U}{2} n_i(n_i - 1) - \sum_i \frac{J}{2} [n_i^\alpha(n_i^\alpha - 1) + n_i^\beta(n_i^\beta - 1)] \quad (2.49)$$

donde  $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta$ ,  $n_i^\sigma = Tr[n_i^\sigma(1 - n_i^\sigma)]$  y  $U$  y  $J$  son los parámetros de apantallamiento de Coulomb y de intercambio respectivamente. En el caso en el que el intercambio y la no esfericidad se desprecien,  $E_{LSDA+U}$  queda:

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{U}{2} n_i(n_i - 1) \quad (2.50)$$

Durante la realización de esta tesis, se ha utilizado el formalismo rotacionalmente invariable introducido por Dudarev *et al.* tal y como ha sido implementado en el código VASP.<sup>21</sup> En este formalismo, los parámetros  $U$  y  $J$  se combinan en un único parámetro efectivo  $U_{eff}$  que se define como  $U_{eff} = U - J$ . Las energías de los orbitales afectados son desplazadas una cantidad  $\frac{U_{eff}}{2}$  dependiendo de su ocupación.

## 2.2.7 Funcionales híbridos

El problema principal de los funcionales GGA es que no reproducen correctamente los efectos de intercambio. Este problema puede ser evitado introduciendo la energía de intercambio exacto tal y como se calcula con la teoría de Hartree-Fock, donde la energía de intercambio exacto se obtiene a partir de una función de onda que tiene la forma de un determinante de Slater.

Se obtienen así los llamados *funcionales híbridos*, que se basan en la conexión adiabática.<sup>22</sup> Con esta contribución de energía exacta, se obtiene la siguiente energía de intercambio-correlación:

$$E_{xc} = E_x^{HF} + E_c^{KS} \quad (2.51)$$

donde  $E_x^{HF}$  es la energía de intercambio exacto Hartree-Fock y  $E_c^{KS}$  es la energía de correlación obtenida con los orbitales de Kohn-Sham.

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \Phi_i^*(\vec{r}_1) \Phi_j^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(\vec{r}_2) \Phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.52)$$

Los funcionales híbridos son los únicos funcionales que son completamente no locales, es decir, que el intercambio exacto depende de la densidad electrónica en puntos  $r'$  alrededor de  $r$ . Estos funcionales han proporcionado algunas de las energías y estructuras más precisas en la historia de la DFT. Algunos de los funcionales híbridos más usados son B3LYP, B3PW91 o PBE0.

La mayor ventaja de estos funcionales es que tienden a mejorar la calidad de los cálculos DFT. Sin embargo, en el tratamiento de sistemas infinitos son computacionalmente mucho más costosos que otros métodos debido a la naturaleza no local del intercambio. Para acelerar el cálculo de la energía de intercambio exacto, Hyde, Scuseria y Ernzerhof aprovecharon el hecho de que el alcance de la interacción del intercambio decae exponencialmente en aislantes y algebraicamente en metales. Siguiendo esta idea, el método HSE aplica un potencial coulombiano que apantalla las interacciones de largo alcance del intercambio Hartree-Fock.<sup>23-</sup>

25

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.53)$$

donde  $a$  es el parámetro de mezclado,  $\omega$  es un parámetro ajustable que gobierna las interacciones de corto alcance,  $E_x^{HF,SR}$  es el intercambio de corto alcance Hartree-Fock,  $E_x^{PBE,SR}$  y  $E_x^{PBE,LR}$  son las componentes del intercambio PBE de corto y largo alcance

respectivamente y  $E_c^{PBE}$  es la energía de correlación PBE. Dependiendo del valor de  $\omega$  utilizado, se obtiene el funcional HSE03 para  $\omega = 0.3$  y el HSE06 para  $\omega = 0.2$ , siendo en ambos casos,  $a = 0.25$ . Cabe destacar que HSE es equivalente a PBE0 para  $\omega = 0$  y tiende asintóticamente a PBE cuando  $\omega \rightarrow \infty$ .

## 2.2.8 Incorporación de las fuerzas de dispersión

Otro de los grandes problemas de la DFT es el tratamiento de las interacciones débiles como las fuerzas de van der Waals (vdW). En la década de los 90, era bien sabido que los funcionales estándares no arrojaban buenos resultados con respecto a las interacciones de largo alcance. Esto se debe a que sus curvas de energía de enlace decaen exponencialmente.

El requisito básico para cualquier aproximación DFT que incluya fuerzas de dispersión es que muestre un comportamiento asintótico como  $-1/R^6$  para la interacción de partículas en fase gas donde  $R$  simboliza la distancia entre ellas. La manera más simple de resolver esta carencia es añadir un término energético adicional ( $E_{disp}$ ) a la energía calculada DFT ( $E_{DFT}$ ):

$$E_{total} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (2.54)$$

donde

$$E_{disp} = - \sum_{i,j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \quad (2.55)$$

Los coeficientes de dispersión  $C_6^{ij}$  dependen de los pares elementales  $i$  y  $j$ . Con esta aproximación, se asume que la dispersión es aditiva para cada pareja  $ij$  y por lo tanto puede ser calculada como el sumatorio sobre todas las parejas de átomos. Los métodos que usan coeficientes tabulados, isotrópicos y constantes se conocen como los métodos  $DFT+D$  entre los que destaca el método  $DFT+D2$  propuesto por Grimme *et al.* en 2006.<sup>26</sup> Debido a su simplicidad y su bajo coste computacional, esta aproximación es probablemente la más utilizada para abordar la inclusión de las fuerzas de dispersión en la DFT.

Durante el desarrollo de esta tesis, la aproximación que se ha utilizado es la propuesta por A. Tkatchenko y M. Scheffler en 2009 (DFT-TS).<sup>27</sup> La expresión para la energía de dispersión en el método DFT-TS es formalmente idéntica a la del método DFT-D2:

$$E_{DFT-D2} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.56)$$

donde  $E_{KS-DFT}$  es la energía DFT Kohn-Sham obtenida y  $E_{disp}$  es una corrección de dispersión empírica dada por:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.57)$$

$N_{at}$  denota el número total de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  son los coeficientes de dispersión para cada par de átomos descritos anteriormente,  $s_6$  es un factor de escala global que solo depende del funcional utilizado y  $R_{ij}$  es la distancia interatómica. Con el objetivo de evitar singularidades indeseables para valores de R cercanos a cero, se usa una función de amortiguación (*damping function*) simbolizada por  $f_{dmp}$ :

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (2.58)$$

donde  $R_r$  es la suma de los radios atómicos de vdW.

La diferencia del método DFT-TS con respecto al método DFT-D2 radica en que los coeficientes de dispersión y la función de amortiguación utilizados no son constantes, sino dependientes de la densidad electrónica.<sup>27</sup> El método DFT-TS es capaz de tener en cuenta variaciones en las contribuciones vdW de los átomos debido a su entorno químico en el sistema. En este método, la polarizabilidad ( $\alpha_i$ ), los coeficientes de dispersión ( $C_6^{ii}$ ) y los radios atómicos ( $R_{0i}$ ) de los átomos en una molécula o en un sólido se calculan a partir de sus valores cuando se encuentran libres y aislados:

$$\alpha_i = v_i \alpha_i^{libre} \quad (2.59)$$

$$C_{6ii} = v_i^2 C_{6ii}^{libre} \quad (2.60)$$

$$R_{0i} = \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_i^{libre}} \right)^{\frac{1}{3}} R_{0i}^{libre} \quad (2.61)$$

Los parámetros para los átomos aislados ( $\alpha_i^{libre}, C_{6ii}^{libre}, R_{0i}^{libre}$ ) se encuentran tabulados mientras que los volúmenes atómicos efectivos  $v_i$  se determinan usando la partición de Hirshfeld para la densidad electrónica total:

$$v_i = \frac{\int r^3 \omega_i(r) n(r) d^3r}{\int r^3 n_i^{libre}(r) d^3r} \quad (2.62)$$

donde  $n(r)$  es la densidad electrónica total y  $n_i^{libre}(r)$  es la densidad electrónica promediada esféricamente para el átomo neutro libre  $i$ . Los pesos de Hirshfeld  $\omega_i(r)$  se definen a partir de las densidades atómicas libres:

$$\omega_i(r) = \frac{n_i^{libre}(r)}{\sum_{j=1}^{Nat} n_j^{libre}(r)} \quad (2.63)$$

En el caso de que las especies interactuantes sean de naturaleza distinta, los coeficientes de los que depende la fuerza de la interacción dipolo-dipolo se definen como:

$$C_{6ij} = \frac{2C_{6ii} C_{6jj}}{\left[ \frac{\alpha_j}{\alpha_i} C_{6ii} + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} C_{6jj} \right]} \quad (2.64)$$

Por último, el parámetro  $R_{0ij}$  usado en la función de amortiguación se obtiene del radio vdW del átomo en la molécula de la siguiente forma:

$$R_{0ij} = R_{0i} + R_{0j} \quad (2.65)$$

## 2.2.9 Acoplamiento espín-órbita

El momento angular de espín  $\vec{\sigma}$  de un electrón puede interactuar con su momento angular orbital  $\vec{L}$ . Esta interacción provoca un desdoblamiento en los niveles de energía que puede conllevar diferentes energías de transición. Este efecto se conoce como *acoplamiento espín-órbita* o *interacción espín-órbita* (SOC, *spin-orbit coupling*), y su influencia aumenta conforme nos movemos a los elementos más pesados de la tabla periódica.

En el método PAW de Blöchl,<sup>28</sup> los orbitales monoeléctricos  $\psi_n$  se describen como:<sup>29</sup>

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.66)$$

donde  $\tilde{\psi}_n$  son los pseudoorbitales, las cantidades variacionales del método PAW y se expanden en ondas planas.  $\varphi_i$  y  $\tilde{\varphi}_i$  son funciones de base locales adicionales, polielectónicas y pseudoparciales, respectivamente, cuyos valores son diferentes de cero dentro de las esferas PAW centradas en los átomos. Las funciones proyectoras  $\tilde{p}_i$  se construyen para ser ortogonales a las ondas pseudoparciales:

$$\langle\tilde{p}_i|\tilde{\varphi}_j\rangle = \delta_{ij} \quad (2.67)$$

La contribución del acoplamiento espín-órbita al hamiltoniano PAW puede escribirse como:

$$\tilde{H}_{SOC} = \sum_{ij} |p_i\rangle \langle\varphi_i|H_{EO}|\varphi_j\rangle \langle p_j| \quad (2.68)$$

En la aproximación de orden cero,  $H_{EO}$  queda como:

$$H_{SOC}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{(2m_e c)^2} \frac{K(r)}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \vec{L} \quad (2.69)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan los dos posibles valores de espín +1/2 y -1/2.

El operador momento angular  $\vec{L}$  es definido aquí como  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , y  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ .  $V(r)$  representa la parte esférica del potencial polielectrónico efectivo dentro de la esfera PAW, y:

$$K(r) = \left(1 - \frac{V(r)}{2m_e c^2}\right)^{-2} \quad (2.70)$$

Usando  $\varphi_i(r) = R_i(|r|)Y_{l_i m_i}(\hat{r})$ , podemos reescribir la ecuación (2.69) como:

$$\tilde{H}_{SOC}^{\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{(2m_e c)^2} \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle R_{ij} \vec{\sigma}_{\alpha\beta} \cdot \vec{L}_{ij} \langle \tilde{p}_j| \quad (2.71)$$

donde

$$R_{ij} = 4\pi \int_0^{r_c} R_i(r) \frac{K(r)}{r} \frac{dV(r)}{dr} R_j(r) dr \quad (2.72)$$

y

$$\vec{L}_{ij} = \langle Y_{l_i m_i} | \vec{L} | Y_{l_j m_j} \rangle \quad (2.73)$$

donde  $Y_{lm}$  son armónicos esféricos.

Finalmente, la acción del operador SOC sobre los pseudoorbitales se evalúa de acuerdo con:

$$|\tilde{\varphi}_n^\alpha\rangle = \sum_{\alpha\beta} \tilde{H}_{EO}^{\alpha\beta} |\tilde{\varphi}_n^\beta\rangle \quad (2.74)$$

## 2.2.10 Más allá de la función dieléctrica: el método GW-BSE

La interacción de los fotoelectrones y los huecos positivos juega un papel fundamental en las propiedades ópticas de los sólidos.<sup>30-33</sup> Para muchos materiales, se tiene una buena comprensión del comportamiento que presentan los electrones y huecos aislados; además, con el paso de los años se han desarrollado métodos *ab initio* muy fiables para calcular estos estados de *quasipartícula*. Sin embargo, cuando las propiedades ópticas de un sistema se

calculan con estos métodos, empiezan a aparecer algunos defectos. Por un lado, la forma global del espectro de absorción de un semiconductor no se describe bien solamente con las transiciones electrón-hueco. Estos cálculos tienden a subestimar la absorbancia a bajas energías mientras que la sobreestiman a altas energías.<sup>34</sup>

Con el fin de solventar estos problemas, se necesitan energías de quasipartículas realistas que se obtienen aplicando correcciones a las energías Kohn-Sham, normalmente mediante la aproximación GW.<sup>35</sup>

En la aproximación GW, la energía de la quasipartícula viene dada por la siguiente expresión:<sup>36</sup>

$$E_{nk}^{QP} = E_{nk}^{MF} + \langle \psi_{n,k} | \Sigma(E) - V_{XC} | \psi_{n,k} \rangle \quad (2.75)$$

Donde  $\Sigma$  es la autoenergía,  $\psi_{n,k}$  es una función de onda de campo medio (*mean field*) y  $V_{XC}$  es el potencial de intercambio y correlación obtenido mediante el funcional LDA o GGA escogido.

Una vez obtenidas las energías GW, se puede resolver la ecuación de Becke-Salpeter (BSE) para obtener las interacciones electrón-hueco:<sup>31,34,37</sup>

$$S = S^0 + S^0 I S \quad (2.76)$$

donde  $S^0$  simboliza al par electrón-hueco no interaccionante, incluyendo todos los efectos de estructura de bandas y de interacción de varios cuerpos en la energía y función de onda del electrón.  $I$  es el término de interacción, que incluye la atracción apantallada electrón-hueco,  $-V^S$ , y el término de intercambio desapantallado  $V$ . Por lo tanto, la ecuación (2.76) incluye los efectos de la estructura de bandas, los efectos de excitones y la corrección al intercambio. Esta ecuación se resuelve expresándola en términos de los orbitales locales, en consecuencia, convirtiéndola a forma matricial, con  $S$  dada por:

$$S = S^0 [1 - (V - V^S) S^0]^{-1} \quad (2.77)$$

donde  $S^0$  es la polarización de una sola partícula en la representación local.

## 2.3 Sistemas periódicos

### 2.3.1 Espacio real y espacio recíproco

Los sólidos cristalinos se caracterizan por poseer simetría traslacional de corto alcance a diferencia de los líquidos y los sólidos amorfos. Esto implica que los sólidos cristalinos pueden representarse con una celda unidad, caracterizada por tres vectores, tres ángulos y los átomos que contiene. Esta celda unidad, repetida por traslación en las tres direcciones del espacio, forma el sólido macroscópico.

Si los vectores de la celda unidad son  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  la posición de cualquier átomo se puede representar como  $\vec{r} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  donde  $n_i$  son las componentes en cada una de las direcciones respectivamente.

Para una celda caracterizada por los vectores  $\vec{a}_i$ , es posible definir una red recíproca dada por los vectores  $\vec{a}_j^*$ . Estos vectores se definen de forma que  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi$  para  $i = j$ , y  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 0$  para  $i \neq j$ .

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.75)$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad (2.76)$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.77)$$

El espacio descrito por estos vectores se conoce como *espacio recíproco*. Debido a la forma de definir los vectores, se cumple que el volumen de la celda recíproca es inversamente proporcional al volumen de la celda real. El uso del espacio recíproco facilita enormemente la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham descritas anteriormente en presencia de un potencial periódico.

### 2.3.2 Base de ondas planas

Para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham en sistemas periódicos, la función de onda debe satisfacer el teorema de Bloch, que establece que la función de onda se puede expresar como el producto de una función periódica  $e^{ikr}$  y una onda plana,  $u(r)$ :

$$\psi_r(r) = e^{ikr} \cdot u(r) \quad (2.78)$$

De esta forma, los espín-orbitales de Kohn-Sham se desarrollan como un sumatorio de ondas planas. Las ondas planas son funciones continuas con la siguiente forma:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G},n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.79)$$

donde  $\vec{G}$  es un vector de la red recíproca definido como  $\vec{G} = \frac{2\pi m}{\vec{l}}$ , siendo  $\vec{l}$  un vector de red del cristal y  $m$  un número entero. Cuando se estudian sistemas cristalinos, es necesario aplicar condiciones de contorno mediante el teorema de Bloch. Éste expresa que la función de onda de un electrón en un sistema periódico debe ser una onda plana modulada por una función con la misma periodicidad que el cristal.<sup>38</sup> Aplicando el teorema se obtiene:

$$\psi_{n,k}(r + T) = \psi_{n,k}(r) \cdot e^{ikt} \quad (2.80)$$

donde la función de onda monoeléctronica puede escribirse como:

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G},n,\vec{k}} e^{i(G+k)\vec{r}} \quad (2.81)$$

El sumatorio se realiza sobre todos los vectores del espacio recíproco  $\vec{G}$  y el vector de onda  $\vec{k}$  determina un punto en la primera zona de Brillouin. Los coeficientes de expansión  $C_{\vec{G},n,\vec{k}}$  tienden a cero para valores altos de la energía cinética de las ondas planas, por ello las ondas planas con mayor contribución son aquellas que tienen asociadas una menor energía cinética. Esto implica que la ecuación 2.81 puede ser truncada a un número finito de ondas planas para cada  $\vec{k}$ , lo que reduce el coste computacional. De esta forma solo se tienen en cuenta las ondas planas con una energía cinética menor que un umbral, llamada energía de corte ( $E_{cut}$ ) o *cut-off*. Tanto las dimensiones de la malla de puntos  $\vec{k}$ , como la energía de corte escogidas, dependen del sistema en cuestión. Por lo tanto es necesario comprobar la convergencia de las diferentes propiedades (estructurales, electrónicas, ópticas...) del sistema con respecto a estas dos variables.

### 2.3.3 Pseudopotenciales

A pesar de que las ondas planas pueden servir como funciones de base de uso general, estas son demasiado pobres para describir la función de onda electrónica. Este hecho se debe principalmente a la necesidad de una inmensa cantidad de ondas planas para describir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda atómicas en las inmediaciones de los núcleos. Estas oscilaciones no pueden ser menospreciadas ya que reflejan la naturaleza del átomo.

Una primera aproximación al problema se realizó construyendo ondas planas, que representen niveles de valencia, forzadas a ser ortogonales con los niveles de *core* para un  $\vec{k}$  determinado. Este método se conoce como el método de ondas planas ortogonalizadas.<sup>39</sup> Las ondas planas ortogonalizadas oscilan en la región de *core* mientras se comportan como ondas planas en la región externa.

A pesar de haber centrado la discusión en el *core*, son los electrones más externos los que tienen realmente influencia en las propiedades químicas de la materia, mientras los electrones de las capas más internas son químicamente inertes. Por esto, se puede aproximar que la distribución de los electrones de *core* no varía cuando los átomos se encuentran en distintos

entornos químicos. Este razonamiento justifica que los electrones del *core* puedan considerarse congelados. Este es el supuesto que adopta la aproximación de los pseudopotenciales, que busca una manera más sistemática para tratar las oscilaciones de la función de *core*. La idea principal es eliminar los electrones de *core* y sustituir el fuerte potencial ion-electrón por un pseudopotencial mucho más débil (Figura 1).

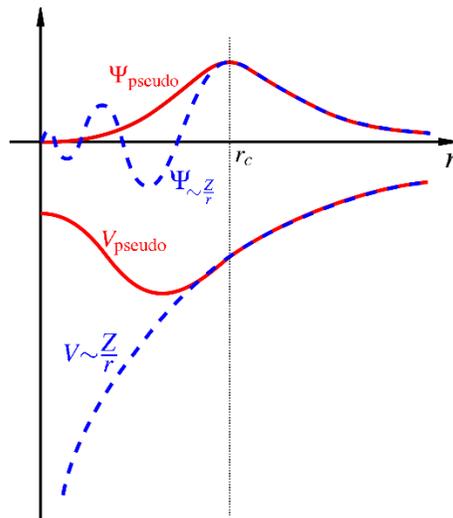


Figura 1. Representación esquemática de los potenciales y funciones de onda considerando todos los electrones (línea azul) y pseudoelectrones (línea roja).

## 2.4 Conmensurabilidad entre superficies

El desajuste en el parámetro de red entre dos superficies ha sido medido usando un algoritmo basado en la aproximación de Zur y McGill,<sup>40</sup> que resumimos brevemente a continuación. Para determinar si dos redes bidimensionales son conmensurables, es necesario examinar si cada una de ellas posee una supercelda cuyas áreas,  $A$ , vectores,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y ángulos,  $\alpha$  son iguales.

Si las celdas primitivas del sustrato y de la capa fina poseen áreas  $A_{\text{sus}}$  y  $A_{\text{cf}}$  respectivamente, las áreas de sus superceldas son  $n_{\text{sus}} \cdot A_{\text{sus}}$  y  $n_{\text{cf}} \cdot A_{\text{cf}}$  donde  $n_{\text{sus}}$  y  $n_{\text{cf}}$  son números enteros.

Cuando ambas superceldas presentan la misma área, se cumple:

$$\frac{n_{sus}}{n_{cf}} = \frac{A_{cf}}{A_{sus}} \quad (2.82)$$

Sin embargo, es improbable que ambas superceldas casen exactamente, por lo tanto, para acelerar la búsqueda de potenciales candidatos, es necesario definir unos errores porcentuales máximos,  $\varepsilon_A$ , dado por:

$$\varepsilon_A(\%) = \left| \frac{n_{sus} \cdot A_{sus} - n_{cf} \cdot A_{cf}}{n_{sus} \cdot A_{sus}} \right| \times 100 \quad (2.83)$$

De una forma similar, se establece un límite superior al tamaño que pueden alcanzar las superceldas consideradas, limitando el tamaño de los modelos de interfase. Esta área máxima,  $A_{max}$  cumple:

$$A_{max} \geq n_{sus} \cdot A_{sus} \quad (2.84)$$

y

$$A_{max} \geq n_{cf} \cdot A_{cf} \quad (2.85)$$

Una vez que se ha obtenido una lista de los  $n_{sus}$  y  $n_{cf}$  compatibles que satisfacen las ecuaciones anteriores, todas las posibles superceldas con áreas  $n_{sus} \cdot A_{sus}$  y  $n_{cf} \cdot A_{cf}$  son comparadas. Los vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  de la celda primitiva se transforman en diferentes vectores de supercelda  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$  usando las matrices de transformación:<sup>41</sup>

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & j \\ 0 & m \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

donde  $i, j$  y  $m$  son números enteros que cumplen:

$$i \cdot m = n \quad (2.87)$$

$$i, m > 0 \quad (2.88)$$

$$0 \leq j \leq m - 1 \quad (2.89)$$

Los vectores de la superceldas de ambas superficies se eligen seleccionando solo aquellas interfaces en las cuales el desajuste entre vectores y ángulos sea menor a un límite preestablecido. El error asociado al desajuste de estos vectores,  $\varepsilon_u$ , se define como:

$$\varepsilon_u(\%) = \left| \frac{u_{sus} - u_{cf}}{u_{sus}} \right| \times 100 \quad (2.90)$$

De la misma forma, se define el error asociado al desajuste de los ángulos,  $\varepsilon_\alpha$ , como:

$$\varepsilon_\alpha(\%) = \left| \frac{\alpha_{sus} - \alpha_{cf}}{\alpha_{sus}} \right| \times 100 \quad (2.91)$$

donde  $u = |\mathbf{u}|$  y  $\cos \alpha = \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}|}{|\mathbf{u}| \cdot |\mathbf{v}|}$ . Debido a que es posible que más de una combinación satisfaga todas las condiciones anteriores, solo los sistemas con un área interfacial mínima coincidente (MCIA)<sup>42</sup> son elegidos para construir el modelo atomístico.

## 2.5 Detalles computacionales

Los resultados mostrados en esta tesis han sido obtenidos con el código *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP)<sup>43-45</sup> usando el método PAW (*projector-augmented wave*).<sup>28,46</sup> Las energías se obtuvieron mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA) usando funcionales PBE<sup>17</sup> y PBEsol.<sup>47</sup> Las metodologías híbridas HSE03<sup>48</sup> y HSE06<sup>25</sup> también se han considerado debido a la pobre descripción de las propiedades optoelectrónicas de los funcionales GGA. La inclusión de las fuerzas de dispersión se lleva a cabo mediante la aproximación propuesta por Tkatchenko y Scheffler.<sup>27</sup> Los efectos del acoplamiento espín-órbita (*spin-orbit coupling*, SOC) se han tenido en cuenta para el cálculo de las propiedades optoelectrónicas. Los cálculos PBE+U se llevaron a cabo mediante el formalismo propuesto por Dudarev *et al.*<sup>21</sup> en el que se usa un solo parámetro  $U_{\text{eff}}$ , de tal forma que  $U_{\text{eff}} = U - J$ . El número de electrones de valencia y los parámetros  $U_{\text{eff}}$  se seleccionaron siguiendo los

---

estándares de AFLOW.<sup>49</sup> Los estados electrónicos se calculan usando como funciones de base un conjunto de ondas planas con energías cinéticas iguales o inferiores a 400 eV.

Para alcanzar los mínimos estructurales de energía, se hizo uso del teorema de Hellmann-Feynman para calcular las fuerzas sobre los iones incluyendo las correcciones de Harris-Foulkes.<sup>50</sup> La corrección de dipolos fue aplicada al potencial, fuerzas y energías del sistema para eliminar las interacciones espurias con otras imágenes en celdas de simulación contiguas.<sup>51,52</sup> Las funciones de onda se consideraron convergidas cuando la diferencia de energía entre dos pasos consecutivos del campo autoconsistente (SCF) fue menor a  $10^{-6}$  y  $10^{-8}$  eV para optimizaciones de geometría y cálculos puntuales respectivamente. Las geometrías se consideraron convergidas cuando las fuerzas actuantes sobre cada átomo fueron menores a  $10^{-3}$  eV/Å para *bulk* y  $2 \cdot 10^{-2}$  eV/Å para los demás sistemas. Los espectros de absorción se obtuvieron mediante la parte imaginaria de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia,  $\epsilon_2(\omega)$ , siguiendo la metodología propuesta por Gajdoš *et al.*<sup>53</sup> En el caso de los cálculos  $G_0W_0$ -BSE, se usaron 72 bandas electrónicas para calcular las energías de las quasipartículas, distribuyéndose entre 40 bandas ocupadas y 32 virtuales.

Para muestrear la primera zona de Brillouin se utilizaron diferentes mallas de puntos  $k$  dependiendo del sistema considerado. La malla concreta de puntos  $k$  usados se especifica al comienzo de cada sección. La selección de las mallas se ha hecho de forma que se garantiza la convergencia de los valores de las propiedades estudiadas.

## 2.6 Referencias

- (1) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- (2) Kolos, W.; Wolniewicz, L. Accurate Adiabatic Treatment of the Ground State of the Hydrogen Molecule. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3663–3673.
- (3) Dirac, P. A. M. The Quantum Theory of the Electron. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1928**, *117*, 610–624.
- (4) Massimi, M. *Pauli's Exclusion Principle*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- (5) Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*; Prentice Hall, 1995.
- (6) Calais, J.-L. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *47*, 101–101.
- (7) Sholl, D. S.; Steckel, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*; Wiley, 2009.
- (8) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH, 2001.
- (9) Burke, K. Perspective on Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150901.
- (10) Becke, A. D. Perspective: Fifty Years of Density-Functional Theory in Chemical Physics. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301.
- (11) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (12) Levy, M. Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the  $v$ -Representability Problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1979**, *76*, 6062–6065.
- (13) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (14) Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376.
- (15) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can.*

- 
- J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (16) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- (17) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (18) Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard  $U$  Instead of Stoner  $I$ . *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 943–954.
- (19) Anisimov, V. I.; Solovyev, I. V.; Korotin, M. A.; Czyżyk, M. T.; Sawatzky, G. A. Density-Functional Theory and NiO Photoemission Spectra. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 16929–16934.
- (20) Solovyev, I. V.; Dederichs, P. H.; Anisimov, V. I. Corrected Atomic Limit in the Local-Density Approximation and the Electronic Structure of  $d$  Impurities in Rb. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 16861–16871.
- (21) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+ $U$  Study. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505–1509.
- (22) Harris, J. Adiabatic-Connection Approach to Kohn-Sham Theory. *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 1648–1659.
- (23) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (24) Heyd, J.; Scuseria, G. E. Efficient Hybrid Density Functional Calculations in Solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof Screened Coulomb Hybrid Functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 1187–1192.
- (25) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Erratum: “Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential” [*J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 219906.
- (26) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (27) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
- (28) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.

- (29) Steiner, S.; Khmelevskiy, S.; Marsmann, M.; Kresse, G. Calculation of the Magnetic Anisotropy with Projected-Augmented-Wave Methodology and the Case Study of Disordered Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> Alloys. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 224425.
- (30) Sham, L. J.; Rice, T. M. Many-Particle Derivation of the Effective-Mass Equation for the Wannier Exciton. *Phys. Rev.* **1966**, *144*, 708–714.
- (31) W.Hanke and L.J.Sham. Many-Particle Effects in the Optical Excitations of a Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 387.
- (32) Hanke, W.; Sham, L. J. Many-Particle Effects in the Optical Spectrum of a Semiconductor. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 4656–4673.
- (33) Strinati, G. Effects of Dynamical Screening on Resonances at Inner-Shell Thresholds in Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 5718.
- (34) Rohlfing, M.; Louie, S. G. Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2312–2315.
- (35) Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.* **1965**, *139*, A796–A823.
- (36) Zheng, F.; Tao, J.; Rappe, A. M. Frequency-Dependent Dielectric Function of Semiconductors with Application to Physisorption. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 035203.
- (37) Albrecht, S.; Reining, L.; Del Sole, R.; Onida, G. *Ab Initio* Calculation of Excitonic Effects in the Optical Spectra of Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4510–4513.
- (38) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; 1976.
- (39) Herring, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 1169–1177.
- (40) Zur, A.; McGill, T. C. Lattice Match: An Application to Heteroepitaxy. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 378–386.
- (41) Cassels, J. W. S. *An Introduction to the Geometry of Numbers*; Springer Berlin Heidelberg, 1959.
- (42) Ding, H.; Dwaraknath, S. S.; Garten, L.; Ndione, P.; Ginley, D.; Persson, K. A. Computational Approach for Epitaxial Polymorph Stabilization through Substrate Selection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 13086–13093.
- (43) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (44) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for

- 
- Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (45) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (46) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (47) Csonka, G. I.; Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Philipsen, P. H. T.; Lebègue, S.; Paier, J.; Vydrov, O. A.; Ángyán, J. G. Assessing the Performance of Recent Density Functionals for Bulk Solids. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155107.
- (48) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (49) Calderon, C. E.; Plata, J. J.; Toher, C.; Oses, C.; Levy, O.; Fornari, M.; Natan, A.; Mehl, M. J.; Hart, G.; Buongiorno Nardelli, M.; et al. The AFLOW Standard for High-Throughput Materials Science Calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *108*, 233–238.
- (50) Harris, J. Simplified Method for Calculating the Energy of Weakly Interacting Fragments. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1770–1779.
- (51) Neugebauer, J.; Scheffler, M. Adsorbate-Substrate and Adsorbate-Adsorbate Interactions of Na and K Adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 16067–16080.
- (52) Makov, G.; Payne, M. C. Periodic Boundary Conditions in *Ab Initio* Calculations. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4014–4022.
- (53) Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F. Linear Optical Properties in the Projector-Augmented Wave Methodology. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045112.



Capítulo III

# Calcogenuros de Plomo

### 3.1 Introducción

Los calcogenuros de plomo  $PbX$  ( $X=S, Se$  y  $Te$ ) son materiales clasificados como semiconductores IV-VI debido a la localización en la tabla periódica de sus elementos constituyentes. Bajo condiciones normales de presión y temperatura, estos compuestos cristalizan en la estructura cúbica halita o cloruro de sodio ( $NaCl$ ). En este tipo de estructura, denominada  $Fm\bar{3}m$  en la notación Hermann-Mauguin o  $225$  en la notación internacional cristalográfica, cada tipo de átomo se distribuye en una red cúbica centrada en el cuerpo (fcc), las cuales se interpenetran para formar una red tridimensional. Alternativamente, la estructura puede verse como una red cúbica centrada en el cuerpo de uno de los tipos de átomos mientras los demás ocupan los huecos octaédricos de la red. Debido a esta disposición tridimensional, cada catión de la estructura se encuentra en el centro de un octaedro, en cuyos vértices se localizan seis aniones y viceversa. La celda unidad, que es la unidad mínima representativa de la estructura, contiene 4 átomos de plomo y 4 átomos del calcogenuro correspondiente. (Figura 3.1)

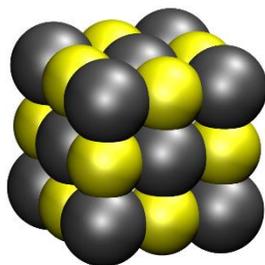


Figura 3.1 Celda unidad de  $PbS$  incluyendo los átomos en los bordes de la celda. Colores:  $Pb$ , gris;  $S$ , amarillo.

Durante las últimas décadas, estos materiales han recibido gran atención debido a sus propiedades tanto estructurales como electrónicas. Comparados con sus homólogos de los grupos II-IV y III-V, estos compuestos presentan características únicas que los hacen ser candidatos potenciales para un gran número de aplicaciones tecnológicas, entre ellas, dispositivos termoeléctricos<sup>1-4</sup> y optoelectrónicos.<sup>5-7</sup> Al mismo tiempo, cabe destacar la importancia de estos materiales en otras aplicaciones como sensores de longitudes de onda largas,<sup>8</sup> láseres de diodo infrarrojo<sup>9</sup> y convertidores de energía termofotovoltaicos.<sup>10</sup>

---

Las excepcionales propiedades electrónicas manifestadas por estos compuestos han fomentado en los últimos años un aumento del interés de la comunidad científica por ellos, motivando la realización de cantidad de trabajos tanto experimentales<sup>11,12</sup> como teóricos con diferentes niveles de complejidad en los cálculos, desde métodos de enlace fuerte (*tight-binding*)<sup>13</sup> a métodos con pseudopotenciales empíricos<sup>14-17</sup> hasta llegar a las metodologías basadas en la teoría del funcional de la densidad como las que se presentan en esta tesis.<sup>18-28</sup>

## 3.2 Bulk

Los calcogenuros de plomo en sus formas tridimensionales volumétricas (*bulk*) representan el punto de partida de esta tesis. En esta primera sección se realizará un estudio sistemático de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las celdas unidad de los sólidos objetivo. Durante el desarrollo de esta sección se analizará la dependencia de los resultados obtenidos con los diferentes funcionales y correcciones utilizadas. Ello nos permitirá evaluar las diferentes metodologías para su posterior uso en el estudio de las propiedades de las superficies y, sobre todo, de las estructuras y propiedades optoelectrónicas de nanopartículas de estos sólidos. Los cálculos mostrados en esta sección se han realizado con una malla de puntos  $k$  de  $6 \times 6 \times 6$  para las optimizaciones de geometría mientras se han utilizado mallas de  $24 \times 24 \times 24$ ,  $8 \times 8 \times 8$  y  $4 \times 4 \times 4$  para los cálculos puntuales GGA, híbridos y  $G_0W_0$ -BSE respectivamente.

### 3.2.1 Propiedades estructurales

El estudio de las propiedades estructurales de un sistema es crucial como punto de partida para el estudio posterior de las propiedades ópticas y electrónicas. Debido a la dependencia con la estructura de propiedades como el *band gap* o el espectro óptico de absorción, es necesario conocer los parámetros estructurales que resultan en una menor energía del sistema.

La simplicidad de la estructura tridimensional en la que se organizan los calcogenuros de plomo es una ventaja a la hora de hacer un estudio exhaustivo de sus propiedades estructurales

tales como el parámetro de red  $a_0$  o el módulo de compresibilidad  $B_0$ . En esta sección, se ha hecho uso de funcionales GGA tales como PBE y PBEsol así como de funcionales híbridos de tipo HSE, tanto en su versión HSE03 como HSE06. Al mismo tiempo, la ausencia de la descripción de las fuerzas de dispersión en funcionales GGA hace necesario la inclusión de términos de corrección que den cuenta de las contribuciones de estas fuerzas débiles, en este caso, mediante la aproximación de Tkatchenko-Scheffler (TS). La naturaleza pesada de los átomos de plomo hace imperativa la inclusión de los términos de acoplamiento espín-órbita (SOC) a la hora de analizar como varía la estructura de estos materiales cuando se tiene en cuenta el desdoblamiento de los niveles electrónicos

Para analizar la dependencia de los parámetros estructurales con los diferentes funcionales y correcciones utilizadas, se ha estudiado la variación de energía que sufre el sistema cuando se le aplica una variación de volumen positiva y negativa con respecto a los valores de volumen de equilibrio termodinámico experimentales. Con el fin de conocer los parámetros estructurales intrínsecos al sistema, se hace uso de la *ecuación de estado de Murnaghan*<sup>29</sup> (ecuación 3.1) donde se realiza un ajuste de mínimos cuadrados con respecto a cuatro parámetros: la energía del sistema en equilibrio  $E_0$ , el volumen del sistema en equilibrio  $V_0$ , el módulo de compresibilidad  $B_0$  y la derivada con respecto a la presión de éste  $B_0'$ .

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 \cdot V}{B_0'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B_0'}{B_0 - 1}} + 1 \right] - \frac{V_0 \cdot B_0}{B_0' - 1} \quad (3.1)$$

Al ajustar las parejas de datos obtenidas con esta ecuación, se recrea el característico perfil del pozo de potencial anarmónico de Morse donde el punto más bajo de la curva es caracterizado tanto por la energía de equilibrio  $E_0$  como por el volumen del sistema en equilibrio  $V_0$  (figura 3.2).

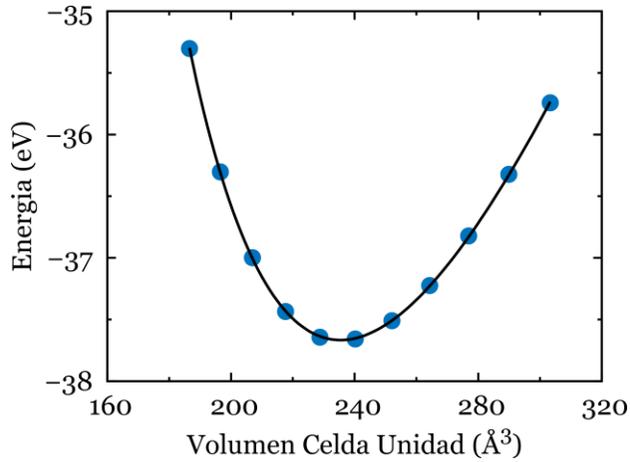


Figura 3.2 Ajuste de Murnaghan para las parejas de valores  $E$ ,  $V$  alrededor de la posición de equilibrio. Valores obtenidos con PBE

La tabla 3.1 contiene los valores de los parámetros obtenidos para todas las aproximaciones utilizadas:

Tabla 3.1. Valores obtenidos de los parámetros de la ecuación de Murnaghan.

Funcional	PbS			PbSe			PbTe		
	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
PBE	6.012	51.1	4.17	6.221	44.9	4.26	6.571	38.0	4.44
PBE-SOC	6.003	49.9	4.23	6.213	43.7	4.36	6.569	36.6	4.52
PBE-TS	5.981	56.3	3.92	6.173	52.5	4.34	6.485	44.6	4.93
PBE-SOC-TS	5.974	54.8	3.86	6.163	50.4	4.35	6.479	43.7	5.16
PBEsol	5.905	58.3	4.40	6.103	51.5	4.57	6.444	44.3	4.77
HSE03	5.973	54.9	4.21	6.175	48.5	4.32	6.517	41.1	4.51
HSE03-SOC	5.963	54.2	4.20	6.164	47.6	4.36	6.509	39.8	4.52
HSE03-TS	5.947	59.4	3.88	6.132	55.1	4.31	6.437	48.7	5.14
HSE06	5.969	56.6	4.10	6.170	50.6	4.35	6.511	41.8	4.46
HSE06-SOC	5.960	54.8	4.19	6.160	48.2	4.34	6.503	40.3	4.52
HSE06-TS	5.945	61.3	3.60	6.130	58.3	4.23	6.433	49.9	5.10
Exp. 300 K <sup>11,30</sup>	5.936	52.9-62.8		6.124	49.4-54.1		6.462	39.8-41.1	
Exp. 10 K <sup>31</sup>	5.908			6.099			6.431		

Para empezar, analicemos las variaciones que se producen en el parámetro de red  $a_0$ . El funcional PBE muestra los valores de  $a_0$  más alejados de los valores experimentales, si

comparamos con los valores a una temperatura de 10 K, PBE sobreestima los parámetros de red por más de una décima de angstrom, lo cual representa un error de entre un 1.8% y un 2.2% para PbS y PbTe respectivamente (Figura 3.3). La inclusión del acoplamiento espín-órbita (SOC) produce una pequeña mejora en los valores obtenidos, pasando ahora a sobreestimar los valores entre un 1.6% y un 2.1%. Añadir la corrección Tkatchenko-Scheffler (TS) al funcional PBE produce una mayor mejora, pasándose ahora a errores de entre 1.2% y 0.8 %. Debido a la naturaleza voluminosa de los átomos tratados, no es de extrañar la mejora observada, sobre todo para el sistema PbTe. A continuación, se puede observar que aplicar las dos correcciones a la vez (SOC y TS) arroja los mejores resultados hasta ahora, con errores de sobreestimación de entre 1.1% y 0.7 %. Sin embargo, se puede observar de nuevo la pequeña mejoría que aporta la inclusión del acoplamiento espín-órbita y, debido al significativo del coste computacional de esta corrección, se decidió no aplicar las dos correcciones a la vez para los cálculos con funcionales híbridos. Siguiendo con los funcionales tipo GGA, el funcional PBEsol, que puede resumirse como una revisión del funcional PBE especialmente designada para cálculos de sólidos, predice unos resultados muy próximos a los valores experimentales, con errores de milésimas de angstrom para PbS y PbSe y centésimas de angstrom para PbTe, lo cual implica unos errores porcentuales de entre -0.1% y 0.2%. Pasando a los funcionales híbridos, se puede observar que tanto HSE03 como HSE06 revelan valores similares, con unos errores de entre 1.0 y 1.3%, siendo éstos comparables a los obtenidos con PBE-SOC-TS en el caso del PbS pero no tanto para PbSe y PbTe. Los efectos observados con la inclusión de las correcciones SOC y TS por separado son similares a los obtenidos con los funcionales GGA, mostrando una mejora con respecto a los funcionales híbridos sin correcciones, incluso alcanzándose unos errores de iguales o menores al 0.1% para el caso de HSE03-TS y HSE06-TS para PbTe.

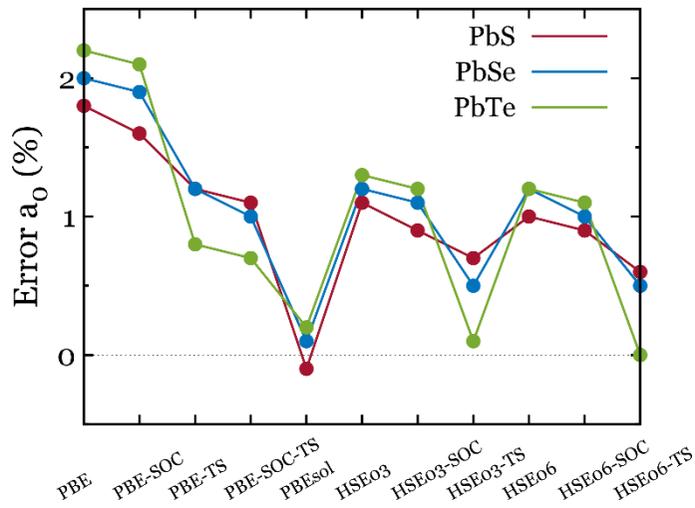


Figura 3.3 Errores porcentuales de  $a_0$  cometidos con los diferentes funcionales y correcciones con respecto al valor experimental a 10 K.

Pasando ahora a analizar el módulo de compresibilidad  $B_0$ , la figura 3.4 recoge los valores obtenidos y su comparación con los rangos de datos experimentales disponibles a 300 K.

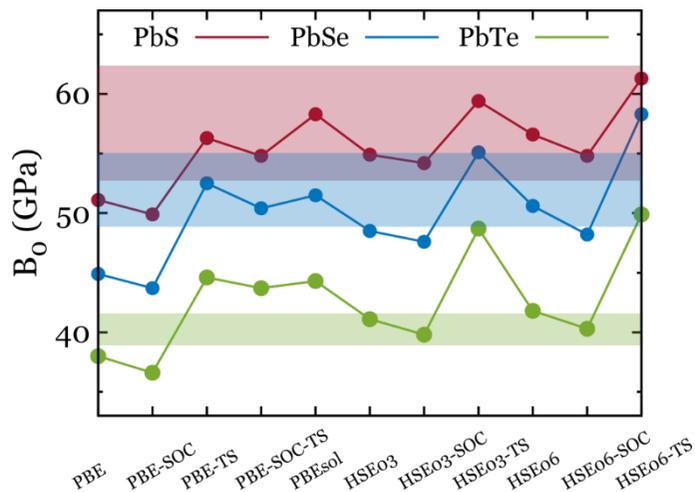


Figura 3.4 Valores de  $B_0$  obtenidos. Las bandas translúcidas de color representan los intervalos de datos experimentales conocidos a 300 K.

El valor del módulo de compresibilidad expresa el grado de curvatura del potencial, de tal forma que un valor de  $B_0$  alto implica un perfil más estrecho, mientras que unos valores más bajos conllevan perfiles más anchos.

Para el caso de PbS, los datos experimentales disponibles abarcan desde 52.9<sup>32</sup> hasta 62.8 GPa.<sup>30</sup> Solamente los funcionales PBE y PBE-SOC muestran resultados por debajo del intervalo experimental. Para PbSe, los valores bibliográficos disponibles van desde 49.4<sup>33</sup> hasta 54.1 GPa,<sup>11</sup> lo que conlleva una subestimación de los resultados por parte de PBE y PBE-SOC y, en menor medida, HSE03, HSE03-SOC y HSE06-SOC. Por otro lado, se puede observar una sobreestimación para el caso de HSE06-TS. Los valores experimentales disponibles para PbTe abarcan un pequeño rango entre 39.8<sup>30</sup> y 41.1 GPa,<sup>11</sup> lo que causa que solamente los funcionales HSE03, HSE06, HSE03-SOC y HSE06-SOC sean capaces de mostrar valores comprendidos en el rango considerado. Estos valores son subestimados para PBE y PBE-SOC y sobreestimados para todas las demás metodologías consideradas.

Analizando ahora las tendencias mostradas en la figura 3.4 por los diferentes funcionales, se aprecia como PBE tiende a subestimar siempre los valores obtenidos. La inclusión del acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) disminuye y desvía aún más los resultados. La inclusión de la corrección de van der Waals (PBE-TS) incrementa sustancialmente los valores obtenidos. La aplicación de ambas correcciones a la vez (PBE-SOC-TS) conlleva una pequeña disminución de los valores de  $B_0$ , muy parecida a la variación observada entre PBE y PBE-TS. El funcional PBEsol, que muestra los mejores resultados para  $a_0$ , conlleva resultados más altos que para PBE, siendo éstos comparables a los obtenidos con PBE-TS.

El uso de funcionales híbridos conduce a una mejora significativa de los resultados con respecto a aquellos obtenidos con el funcional PBE. Ambos funcionales híbridos, tanto HSE03 como HSE06 predicen resultados muy parecidos, pero con alguna diferencia entre ellos. La inclusión del acoplamiento espín-órbita disminuye los valores obtenidos, alejándolos de los valores experimentales para PbSe. Finalmente, la inclusión de las correcciones de dispersión (TS) tiende a incrementar los valores de  $B_0$  de una forma pronunciada. Un valor de  $a_0$  más pequeño implica un enlace químico más fuerte, lo que debe llevar aparejado un  $B_0$

mayor. Esta tendencia se observa en todos los casos con la inclusión de la aproximación TS, no así para SOC, donde se reducen a la vez ambos parámetros. Sin embargo, la escasa variación observada para ambas propiedades con la inclusión de SOC, pone de manifiesto el poco efecto que introduce en la estructura la inclusión del acoplamiento espín-órbita.

Finalmente, para  $B_0'$ , solo existen datos teóricos con los que comparar los resultados obtenidos. Cabe resaltar que todos los resultados obtenidos en esta sección se encuentran en gran concordancia con otros valores previamente publicados en la bibliografía. En los estudios anteriores predomina el uso de la aproximación LDA<sup>18,21,22,34</sup> o de funcionales GGA como PBE<sup>20,21,24</sup> y PW91.<sup>22</sup> El efecto del acoplamiento espín-órbita (SOC) sí se ha tenido en cuenta en estos trabajos, sin embargo, la inclusión de la influencia de las fuerzas de dispersión (vdW) es una herramienta relativamente novedosa que, hasta donde sabemos, solo ha sido usada por Deringer *et al.*<sup>20</sup> mediante la aproximación PBE-D3 de Grimme *et al.*<sup>35</sup> El trabajo realizado en esta tesis amplía el número de aproximaciones utilizadas en el estudio de los calcogenuros de plomo, aplicando por primera vez la corrección de Tkatchenko-Scheffler (TS) tanto con funcionales GGA (PBE) como híbridos (HSE). Al mismo tiempo, no tenemos constancia de estudios anteriores que describan el uso simultáneo de correcciones SOC y vdW, ni tampoco del funcional PBEsol.

## 3.2.2 Propiedades optoelectrónicas

Una vez estudiadas las propiedades estructurales de estos sistemas y analizadas las modificaciones que introducen la inclusión de las diferentes correcciones a los funcionales, es hora de profundizar en el estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas.

Tal y como se mencionó en la introducción, los calcogenuros de plomo exhiben propiedades electrónicas únicas que los hacen muy atractivos para diferentes aplicaciones tecnológicas. En esta sección se analizan algunas de estas propiedades a la par que se estudia la dependencia de éstas con los diferentes funcionales y aproximaciones utilizadas.

Para empezar, se estudiaron los perfiles de densidad de estados (DOS) que muestran estos sistemas. Estos perfiles dan cuenta de cómo se distribuyen energéticamente los diferentes

niveles electrónicos del plomo y de los calcogenuros. La figura 3.5 muestra el perfil de densidad de estados obtenida para PbS con el funcional PBE. Si bien hay diferencias cuantitativas entre las DOS para las diferentes aproximaciones utilizadas, los perfiles obtenidos son cualitativamente comparables para los tres calcogenuros.

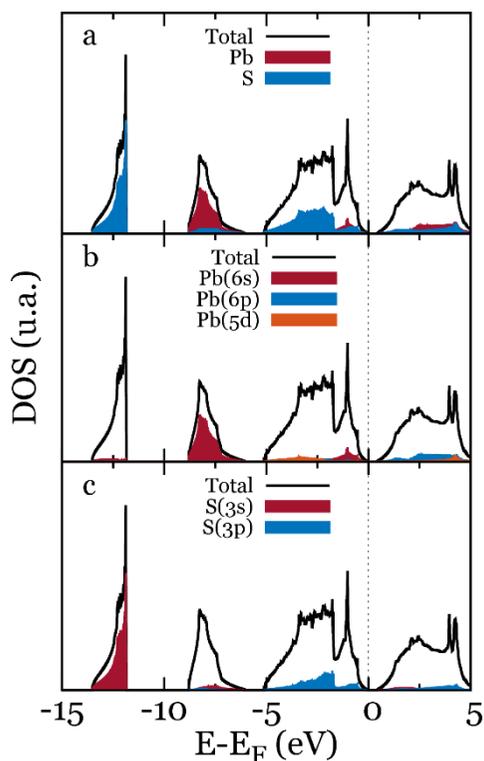


Figura 3.5 Perfil de DOS obtenida para PbS con PBE. a) Densidades parciales de Pb y S; b) Densidades parciales de los diferentes niveles de Pb; c) Densidades parciales de los diferentes niveles de S. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) se sitúa en 0 eV.

En la figura 3.5a pueden observarse a simple vista cuatro bandas perfectamente diferenciadas. La primera de ellas, comprendida en energías entre -13.5 y -11.8 eV corresponde casi completamente a niveles de los azufres. Más concretamente, la figura 3.5c muestra que esta banda se compone de niveles 3s de los átomos de azufre con una contribución minoritaria de los niveles 6s del plomo (figura 3.5b). La siguiente banda observada, entre valores de energía de -8.8 y -6 eV, se compone mayoritariamente de niveles provenientes de los átomos de plomo, más concretamente de los niveles 6s con una contribución minoritaria de los niveles

$3s$  y  $3p$  del azufre. A continuación, la banda de valencia, situada entre  $-5.1$  y  $0$  eV se compone en su mayoría de niveles  $3p$  del azufre, con contribuciones minoritarias de los niveles  $6s$ ,  $6p$  y  $5d$  del plomo. Finalmente, la banda de conducción, que empieza a partir de los  $0.4$  eV, está formada principalmente por niveles  $6p$  y  $5d$  del plomo, a la par que por niveles  $3p$  y  $3s$  del azufre en menor medida. Como ocurre con cualquier sistema semiconductor o aislante, entre la banda de valencia y la banda de conducción existe un intervalo de energías en el que no existe ningún nivel electrónico, esto es conocido como banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ ), del cual se hablará posteriormente y que representa una propiedad electrónica fundamental a la hora de estudiar y seleccionar sistemas semiconductores para aplicaciones tecnológicas.

Al igual que la densidad de estados, la estructura de bandas aporta una información esencial a la hora de hacer un estudio de las propiedades electrónicas de cualquier sistema. En este tipo de representación, se muestra cómo va variando la energía de cada banda (o nivel) del sistema conforme se van barriendo los diferentes puntos del espacio recíproco. En este caso, la estructura de bandas se ha realizado estudiando solamente los puntos y caminos de mayor simetría de la primera zona de Brillouin para un sistema FCC.<sup>24</sup> Los puntos seleccionados son el punto  $\Gamma$  ( $0, 0, 0$ ) que simboliza el origen de coordenadas del espacio recíproco, el punto L ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) y el punto W ( $1/2, 1/4, 3/4$ ). La figura 3.6 muestra la celda de Wigner-Seitz o primera zona de Brillouin para un sistema FCC con los diferentes puntos característicos.

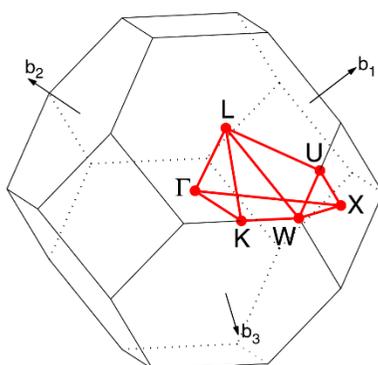


Figura 3.6 Primera zona de Brillouin para un sistema FCC.

La estructura de bandas de PbS obtenida con HSE03-SOC se representa en la figura 3.7. En ella se representan al mismo tiempo la estructura de bandas (izquierda) y la densidad de estados (derecha) mostrando la complementariedad entre ambas representaciones. Del mismo modo que para las DOS, los perfiles de estructuras de bandas obtenidos para los diferentes calcogenuros y aproximaciones utilizadas son cualitativamente similares excepto por el desdoblamiento observado para los niveles  $6p$  del plomo y algunas diferencias cuantitativamente significativas.

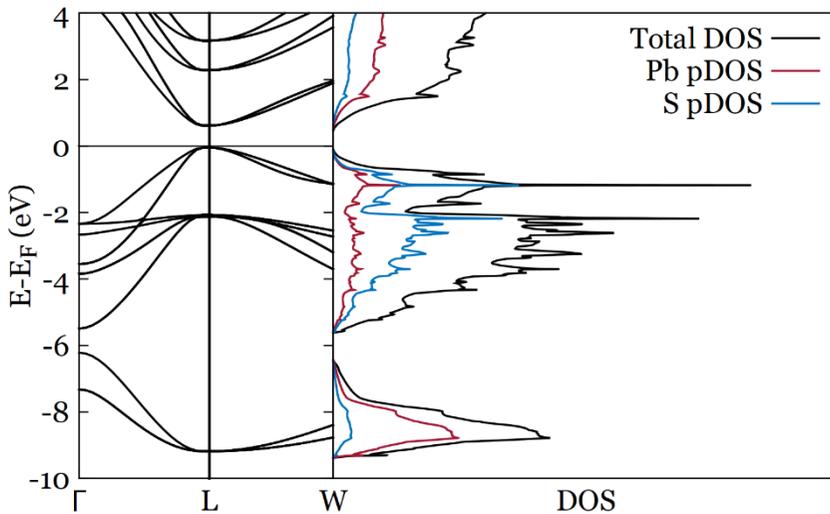


Figura 3.7 Estructura de bandas y DOS para PbS calculado con HSE03-SOC.

Para empezar, se puede observar que estos sistemas son semiconductores directos en el punto L, es decir, tanto el máximo de la banda de valencia (VBM) como el mínimo de la banda de conducción (CBM) se localizan en el punto L. Este resultado difiere del obtenido con otros semiconductores donde los VBM y CBM se localizan en el punto  $\Gamma$ .<sup>36</sup> Esto es debido a que, a diferencia de muchos de estos semiconductores, los calcogenuros de plomo muestran una banda  $6s$  de Pb ocupada justo por debajo de la banda de valencia, donde se localizan principalmente los niveles  $3p$  de los átomos de azufre. Debido a que la banda  $6s$  del plomo posee la misma simetría que las bandas más altas en energía de la banda de valencia en el punto L, y puesto que los estados con la misma simetría se repelen entre ellos, se produce desplazamiento de los niveles superiores a energías más altas. Este hecho determina las

principales características de la estructura de bandas de estos sistemas y les confiere sus peculiares propiedades como la aparición del *band gap* fundamental en el punto L,<sup>18,24</sup> el orden irregular de los valores de *band gap* conforme aumenta el volumen del anión ( $E_g(\text{PbS}) > E_g(\text{PbTe}) > E_g(\text{PbSe})$ ) o la existencia de coeficientes de presión negativos, es decir, la disminución del *band gap* conforme aumenta la presión aplicada.<sup>18</sup>

La tabla 3.2 muestra los valores de  $E_g$  obtenido para los tres calcogenuros estudiados y su variación con las diferentes metodologías utilizadas.

Tabla 3.2 Valores de *band gap* obtenidos para los tres calcogenuros con diferentes funcionales y correcciones.

Funcional	$E_g$ (eV)		
	PbS	PbSe	PbTe
PBE	0.51	0.45	0.84
PBE-SOC	0.03	0.13	0.06
PBEsol	0.21	0.19	0.66
HSE03	0.70	1.28	1.58
HSE03-SOC	0.36	0.26	0.28
HSE06	0.85	0.74	1.07
HSE06-SOC	0.49	0.34	0.27
Exp. 300 K <sup>30</sup>	0.41	0.28	0.31
Exp. 4 K <sup>30</sup>	0.29	0.15	0.19

El análisis de los datos presentados muestra que PBE predice valores superiores a los experimentales a 300 K para PbS y PbSe y sobrestima enormemente el valor para PbTe. La inclusión del acoplamiento espín-órbita (SOC) reduce y subestima drásticamente los valores obtenidos, excepto para PbSe, cuyo valor es comparable al dato experimental a 4 K. El uso del funcional PBEsol, que mostraba los mejores resultados del parámetro de red, muestra una tendencia similar a la del funcional PBE. En este caso, los valores para PbS y PbSe son comparables a los valores experimentales a 4 K, pero se sobreestima bastante el *band gap* para PbTe. El uso de funcionales híbridos, tanto HSE03 como HSE06, incrementa en gran medida los valores obtenidos, sobreestimando  $E_g$  para los tres calcogenuros, desviándolos considerablemente de los valores experimentales. La inclusión de SOC mejora en gran proporción los resultados obtenidos, mejorando el acuerdo con los datos experimentales a 300 K para los dos funcionales híbridos. Sin embargo, no se debe perder de vista la tendencia

experimental observada:  $E_g(\text{PbS}) > E_g(\text{PbTe}) > E_g(\text{PbSe})$  y, al contrario que HSE06-SOC, sólo la metodología HSE03-SOC muestra esta misma tendencia. Este orden anómalo es causado por las repulsiones entre los niveles electrónicos tanto del calcogenuro como del plomo en el punto L de la celda de Brillouin, las cuales no se producen en otros puntos de la celda, por ejemplo en el punto  $\Gamma$ , donde se observa un orden normal de los *band gaps*  $E_g^\Gamma(\text{PbS}) > E_g^\Gamma(\text{PbSe}) > E_g^\Gamma(\text{PbTe})$ .<sup>18,24</sup>

En relación directa con la estructura electrónica de estos sistemas y con muchas de sus aplicaciones, se encuentra su espectro electrónico de absorción. En este caso, la magnitud calculada es la parte imaginaria de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia ( $\varepsilon_2(\omega)$ ), que se relaciona con el coeficiente de extinción  $k(\omega)$  mediante la siguiente ecuación:

$$k(\omega) = \sqrt{\varepsilon_2(\omega)} \quad (3.2)$$

En la figura 3.8 se representan los espectros ópticos obtenidos para los tres sistemas con las diferentes metodologías seleccionadas. En ella se pueden observar los espectros para PbS, PbSe y PbTe.

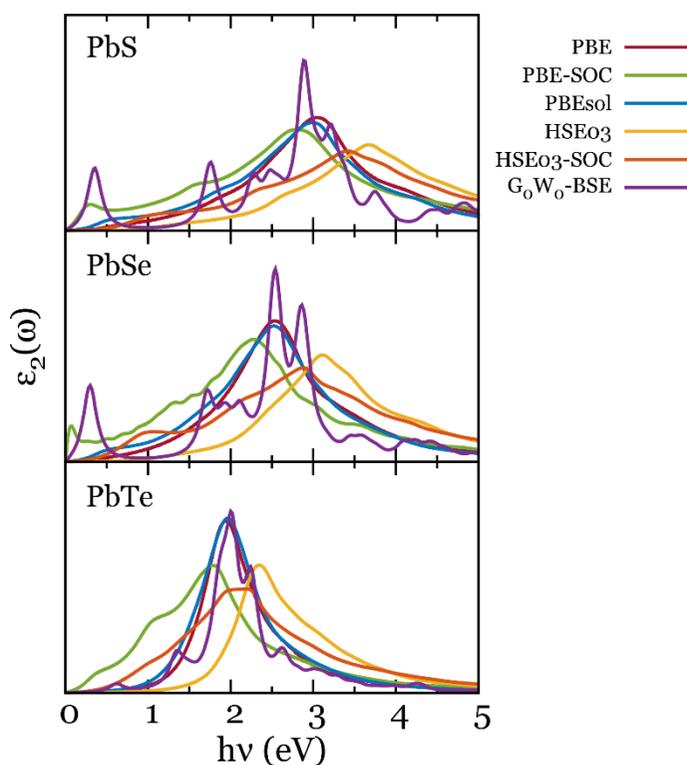


Figura 3.8 Espectros de absorción obtenidos para los sólidos.

Para el caso de PbS, en primer lugar, se observa que todos los espectros coinciden en mostrar una absorbancia nula a energías próximas a cero. Conforme los valores de energía van aumentando, los valores de  $\epsilon_2(\omega)$  aumentan progresivamente hasta alcanzar un máximo y luego decaer progresivamente hasta que la absorción vuelve a tender a cero, por lo tanto, con excepción del espectro  $G_0W_0$ -BSE, todos los espectros obtenidos muestran fundamentalmente una única banda cuyos máximos se encuentran desplazados hacia energías mayores en mayor o medida dependiendo del funcional. Para el caso de PBE, el máximo de absorción se encuentra a unos 3.05 eV. La inclusión de SOC conlleva un desplazamiento de la banda hacia el rojo, situándose el máximo de absorción ahora a 2.80 eV aproximadamente. Además, se pueden observar una banda de poca intensidad a una energía de 0.28 eV y un ligero hombro a unos 1.60 eV. Ambas absorciones coinciden con algunos máximos mostrados por el espectro  $G_0W_0$ -BSE. El funcional PBEsol predice un espectro muy similar al obtenido con PBE, situando el máximo de absorción a 3.00 eV. El uso de funcionales híbridos conlleva un

desplazamiento hacia energías mayores, encontrándose el máximo de actividad óptica a 3.68 eV para HSE03. A la hora de incluir las correcciones espín-órbita al funcional híbrido (HSE03-SOC), se observa un pequeño desplazamiento al rojo, situándose ahora el máximo de absorción a unos 3.42 eV. Además, pueden observarse los dos hombros mostrados por el espectro PBE-SOC, pero esta vez desplazados hacia energías mayores, situándose ahora sobre 1.12 y 2.31 eV. Finalmente, el espectro  $G_0W_0$ -BSE muestra varios máximos con perfiles de absorción más discretos debido a la inclusión de la influencia de los excitones en el espectro. En este caso, los máximos más intensos se sitúan a energías de 0.36, 1.76, 2.88 y 3.21 eV.

Para PbSe, las tendencias observadas son muy similares a las encontradas para PbS. En primer lugar, todos los espectros muestran fundamentalmente una única banda intensa que asciende monótonamente hasta alcanzar un valor máximo para después decaer progresivamente hasta absorbancias próximas a cero. Al igual que ocurría para PbS, los espectros obtenidos con correcciones de espín-órbita muestran una forma ligeramente diferente, mostrando el espectro PBE-SOC un primer máximo de absorción a unos 0.07 eV, que puede ser asociado al primer máximo observado para  $G_0W_0$ -BSE. Este primer máximo se observa como un hombro ancho para el caso de HSE03-SOC a unas energías de unos 0.97 eV. El funcional PBE predice el máximo de absorción a una energía de 2.53 eV, lo cual conlleva un desplazamiento al rojo con respecto al espectro PBE de PbS. La inclusión de SOC en el funcional PBE desplaza el máximo predicho a una energía de 2.27 eV. El funcional PBEsol de nuevo da lugar a un espectro muy similar al de PBE, volviendo a predecir el máximo de absorción a 2.53 eV. Los funcionales híbridos conllevan unos máximos de absorción a unas energías de 3.10 y 2.88 eV para HSE03 y HSE03-SOC respectivamente. Finalmente, el espectro  $G_0W_0$ -BSE muestra un perfil de absorción similar al PBE pero con mucha más definición, incluyendo varios máximos en lugar de uno. Los máximos más importantes en el espectro  $G_0W_0$ -BSE se alcanzan para valores de energía de 0.29, 1.72, 2.53 y 2.87 eV.

Por último, con respecto a los espectros obtenidos para PbTe, el espectro PBE muestra su máximo de absorción a unos 1.95 eV, lo cual conlleva un desplazamiento hacia el rojo de 1.1 eV con respecto a PbS y de 0.58 eV con respecto a PbSe. La inclusión del acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) causa un aumento de actividad óptica a energías inferiores a la vez

que desplaza el máximo de absorción a unos 1.78 eV. En este caso, también se observan un par de hombros en el espectro que se sitúan en torno a los 0.37 y 1.07 eV. El funcional PBEsol presenta un máximo de absorción situado a 1.97 eV, muy similar al mostrado para PBE como con los dos calcogenuros anteriores. Al igual que ocurría para PbS y PbSe, el uso de metodologías híbridas causa sobre todo un desplazamiento hacia energías mayores con respecto a las metodologías GGA, situándose ahora los máximos de absorción sobre 2.35 eV para HSE03. Cabe mencionar que el espectro HSE03-SOC no muestra un máximo bien definido, sino que en su lugar muestra una especie de meseta que va desde 1.97 hasta 2.23 eV aproximadamente. Finalmente, el espectro  $G_0W_0$ -BSE presenta un perfil parecido al PBE como ocurría tanto para PbS como para PbSe. En este caso, los máximos de absorción más significativos se sitúan a 0.62, 1.36, 1.99, 2.23 y 2.62 eV.

### 3.3 Superficies (001)

Las superficies de un cristal son definidas como un defecto bidimensional. En ellas, el cristal tridimensional infinito se ve interrumpido y obligado a que sus átomos más externos queden huérfanos de la interacción atractiva de los átomos vecinos que les correspondían y que ahora se encuentran ausentes. En estos términos, el sistema se ve obligado a evolucionar para paliar los efectos energéticos causados por la creación de un vacío en el sistema. De esta forma, en el sistema aparecen efectos y distorsiones estructurales que serán analizadas más adelante.

En principio, cualquier cristal puede interrumpirse por cualquier plano determinado y mostrar al exterior esa superficie concreta. Sin embargo, debido a que la creación de una superficie conlleva una pérdida de interacción atractiva, sólo aquellas superficies cuyas formaciones supongan un balance energético asumible por el sistema, serán creadas. Esto viene determinado por la *densidad planar* de la superficie, que indica cuántos átomos hay en un área unitaria de ese plano. Solo aquellos planos con una densidad planar suficientemente alta podrán superar la barrera energética y exponerse al exterior. Para cuantificar la estabilidad de una superficie, se define la *energía superficial*,  $\gamma$ , que representa el coste energético que tiene que asumir el sistema para crear esa superficie.

Un cristal muestra un equilibrio entre las diferentes caras que expone, mostrando en mayor medida las caras con la energía superficial más baja, acompañada en menor medida por las demás caras con energías más altas, disminuyendo la proporción de éstas considerablemente conforme se aumenta el coste energético. Las *construcciones de Wulff* son una manera de representar gráficamente este equilibrio, muy útiles a la hora de modelar nanopartículas de la forma más representativa posible.<sup>20</sup>

Es bien sabido, tanto por cálculos teóricos<sup>19,20,23</sup> como por datos experimentales,<sup>31,37</sup> que la superficie más estable para los calcogenuros de plomo es la (001). Las superficies (001) del prototipo halita (NaCl) son clasificadas de “tipo I” en la notación de Tasker ya que son sistemas estequiométricos, apolares y no precisan de un mecanismo de reconstrucción una vez hecho el corte de la superficie.<sup>38</sup>

Las superficies (001) de los calcogenuros de plomo representan pues, el siguiente objeto de estudio de esta tesis.

Con el fin de modelar estas superficies, se consideró un modelo de *slab* de 1x1 en  $a$  y  $b$ , con 9 capas atómicas de espesor y 40 Å de altura en  $c$ , lo cual representa una cantidad de vacío total en la dirección  $c$  de la celda de unos 20 Å, suficiente para asegurar la ausencia de interacción entre imágenes en superficies contiguas (figura 3.9). Los modelos contienen 18 átomos de cada uno de los elementos que forman el calcogenuro. Los cálculos mostrados en esta sección se han realizado usando una malla de puntos  $k$  de 6x6x1 para las optimizaciones geometría y 8x8x1 para los cálculos puntuales de estructuras electrónicas y espectros de absorción.

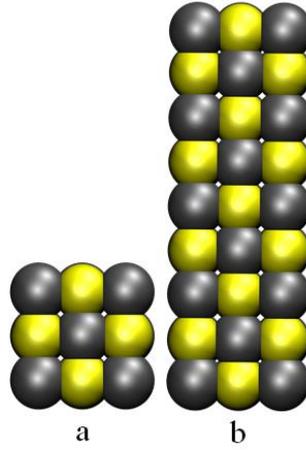


Figura 3.9 Modelo de superficie de PbS (001) empleado, a) vista superior; b) vista lateral. La imagen incluye a los átomos en los bordes de la celda de simulación. Colores: Pb, gris; S, amarillo.

La energía superficial,  $\gamma$ , puede calcularse como:

$$\gamma = \frac{E_{\text{slab}} - N \cdot E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (3.3)$$

donde  $E_{\text{slab}}$  representa la energía total del modelo de *slab* optimizado,  $N$  es el número de celdas unidad comprendido en el modelo en cuestión,  $E_{\text{bulk}}$  es la energía total de la celda unidad del *bulk* y  $A$  es el área del modelo de superficie en la dirección considerada. El término  $2A$  es debido a la existencia de dos superficies en el modelo, la superior y la inferior.

Una manera alternativa de calcular la energía superficial es reescribir la ecuación anterior como:

$$E_{\text{slab}} = N \cdot E_{\text{bulk}} + 2A\gamma \quad (3.4)$$

lo que permite un mejor cálculo de  $\gamma$  a partir de la ordenada en el origen que resulta de representar  $E_{\text{slab}}$  para modelos de diferentes  $N$ . Esta estrategia permite eliminar los posibles problemas que pueda plantear utilizar un único modelo con un número finito de capas. En nuestro caso, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.10.

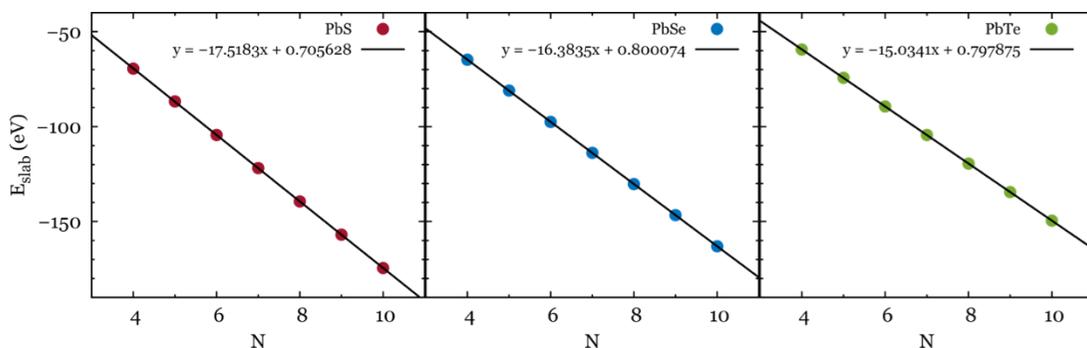


Figura 3.10 Rectas de regresión obtenidas para cada calcogenuro con el funcional PBE.

La tabla 3.3 recoge los valores de energía superficial obtenidos, los cuales concuerdan en gran medida con estudios teóricos previos.<sup>39–41</sup> Se puede observar cómo, en todos los casos, la inclusión del efecto de las fuerzas de dispersión aumenta en considerable medida los valores obtenidos. Del mismo modo, se advierte un aumento de los valores arrojados por el funcional PBEsol con respecto a PBE.

Tabla 3.3 Valores de energía superficial (001) obtenidos.

Funcional	$\gamma_{(001)} \text{ (meV/Å}^2\text{)}$		
	PbS	PbSe	PbTe
PBE	9.8	10.3	9.2
PBE-TS	25.8	24.5	22.8
PBEsol	14.1	15.1	14.5
HSE03	9.7	10.5	10.6
HSE03-TS	23.5	23.8	24.6

### 3.3.1 Propiedades estructurales

El estudio de las propiedades estructurales de estas superficies es crucial a la hora de hacer un análisis posterior de sus propiedades electrónicas. En esta sección se estudian y analizan los fenómenos de rugosidad (*rumpling*) y relajación que ocurren típicamente en superficies (001) de estructuras halitas como las que nos ocupan.

La rugosidad superficial es un efecto descrito tanto teórica<sup>19,20,23</sup> como experimentalmente<sup>42,43</sup> en la cual los cationes y aniones superficiales se desplazan con respecto a sus posiciones de equilibrio en el sólido, lo que conlleva que los átomos más voluminosos tiendan a sobresalir de la superficie mientras los menos voluminosos se hunden hacia dentro (figura 3.11).

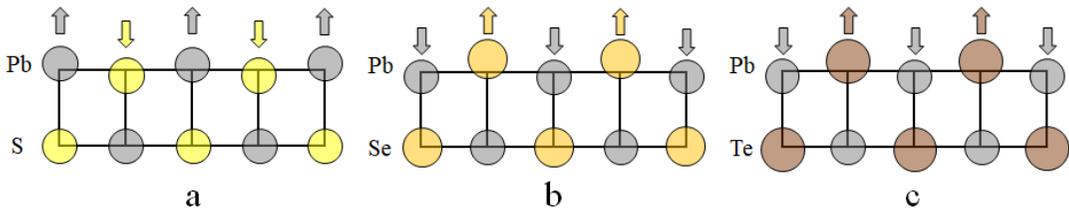


Figura 3.11 Esquema de la rugosidad superficial de las superficies (001) de a) PbS; b) PbSe y c) PbTe.

Para poder calcular estas magnitudes, se ha hecho uso de la definición del parámetro de rugosidad  $\Delta z_i$  propuesto por Satta y de Girancoli<sup>19</sup>

$$\Delta z_i(\%) = \frac{z_i^{\text{anion}} - z_i^{\text{Pb}}}{d_0} \times 100 \quad (3.4)$$

donde  $z_i$  denota la coordenada cartesiana en la dirección [001] de un átomo localizado en la capa  $i$  ( $i=1$  implica un átomo en la superficie,  $i=2$  denota la primera capa en la subsuperficie y así consecutivamente).  $d_0$  es la distancia de enlace Pb-anión en la estructura optimizada del sólido. Con esta definición, valores de  $\Delta z_i$  negativos implican que el anión se encuentra por debajo del catión en la misma capa y viceversa.

Con el fin de obtener una visión generalizada del efecto de rugosidad superficial, se ha estudiado su dependencia con diferentes funcionales y correcciones al igual que se hizo en

los apartados anteriores. La figura 3.12 resume los resultados obtenidos para cada uno de los calcogenuros.

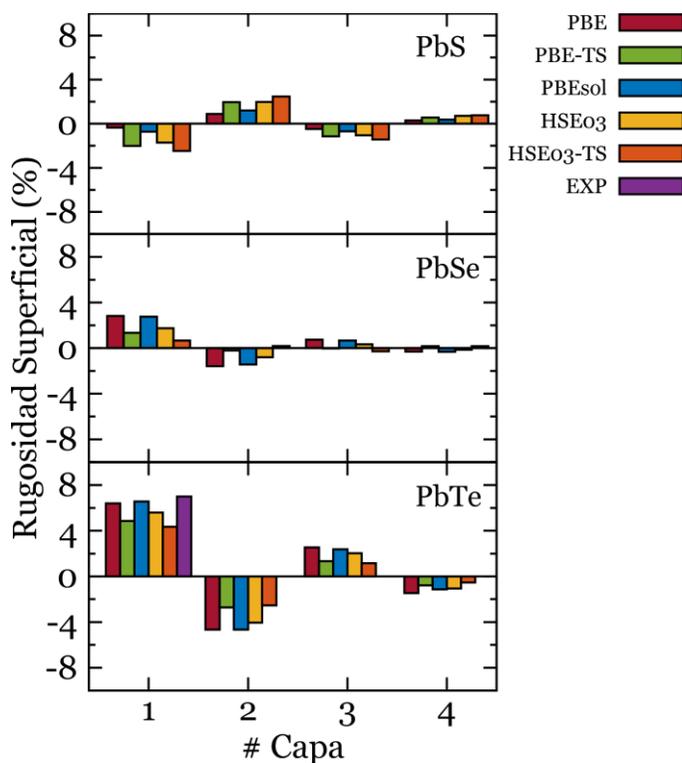


Figura 3.12 Valores de rugosidad superficial obtenidos para PbX (001).

Empecemos analizando los resultados obtenidos para PbS. Se puede observar en primer lugar que todos los funcionales utilizados muestran la misma tendencia con valores de rugosidad negativos para las capas impares y positivos para las capas pares, independientemente de los valores concretos. Esto implica que, en la superficie, los átomos de plomo sobresalen hacia fuera mientras los átomos de azufre se hunden hacia dentro tal y como se mostraba en la figura 3.11a. La siguiente tendencia que se puede observar es cómo estos valores aumentan su valor absoluto cuando se aplican correcciones de van der Waals, que incrementan desde -0.36 y -1.71 de PBE y HSE03 hasta los -2.01 y -2.47 de PBE-TS y HSE03-TS. Finalmente, debido a la cercana relación entre PBE y PBEsol, no es de extrañar que los valores obtenidos mediante ambos funcionales sean muy parecidos. Ya que el fenómeno de rugosidad superficial es muy

débil (diferencias de décimas de angstrom) y solo se muestra en las capas más superficiales del sistema, es muy difícil de estudiar experimentalmente.<sup>42</sup> Esto es debido a que los rayos X utilizados en estas técnicas de caracterización, aunque sólo penetran ligeramente en la superficie, interaccionan con todas las capas que muestran rugosidad antes de salir de la superficie y dirigirse al detector, lo cual hace muy complicado poder separar y resolver las contribuciones de cada plano por separado. Debido a estas dificultades, no existe en la bibliografía valores fiables con los que comparar estos resultados.

Pasando ahora al PbSe, se observa un cambio en las tendencias con respecto a lo visto para PbS. En primer lugar, ahora los resultados muestran valores positivos de rugosidad para las capas impares y negativos para las pares, al contrario de lo que ocurría con PbS. Esto es debido a que ahora el anión (Se) es más voluminoso que el catión (Pb), por lo tanto, en la superficie, ahora son los átomos del anión los que sobresalen hacia fuera mientras que los átomos de plomo se hunden hacia el interior del sistema. Otro de los cambios de tendencia se puede apreciar en la variación de los valores absolutos de los valores de rugosidad cuando se aplican las correcciones de dispersión, ahora los valores disminuyen, al contrario de lo ocurrido con PbS. De esto se puede concluir que la corrección de Tkatchenko-Scheffler causa un aumento del volumen efectivo más pronunciado en los átomos de Pb que en los aniones calcogenuros. Una similitud observada entre ambos gráficos es la poca diferencia entre los resultados obtenidos con PBE y con PBEsol. Los valores observados para las capas 2, 3 y 4, muestran algunas discrepancias, observándose variaciones negativas y positivas dependiendo del funcional utilizado. Sin embargo, estas pequeñas variaciones, menores al 0.5%, implican diferencias de posición de milésimas de angstrom, las cuales se encuentran en el rango de error de los métodos utilizados. No es prudente pues, hacer una discusión exhaustiva de los valores de estas pequeñas discrepancias en las tendencias. Al igual que ocurría para PbS, no existe ningún dato obtenido experimentalmente con los que comparar los resultados obtenidos.

Finalmente, pasamos a analizar los resultados obtenidos para PbTe. En primer lugar, se observa la misma tendencia general que para PbSe: valores positivos de rugosidad para las capas impares y negativos para las pares. Además, debido al gran volumen del átomo de Te,

los valores observados son mucho mayores en términos absolutos que para PbS y PbSe. Al igual que ocurría para PbSe, se aprecia una disminución en los valores absolutos cuando se aplican la corrección TS. Como ya se había comprobado con anterioridad, los funcionales PBE y PBEsol mostraban resultados sin diferencias muy apreciables. A diferencia de los dos calcogenuros anteriores, para PbTe sí existe un resultado obtenido experimentalmente con el que comparar. El estudio realizado en 1995 por Lazarides *et al.*<sup>43</sup> predice un valor de rugosidad de 7% para la primera capa atómica, la cual se haya en concordancia con los resultados mostrados en este trabajo y en otros estudios previos anteriores. Sin embargo, en estos estudios se hace uso de metodologías LDA<sup>19</sup> y GGA,<sup>20,23</sup> las cuales han demostrado no ser suficiente para describir correctamente la estructura de estos sistemas. La influencia de las fuerzas de dispersión solo se encuentra incluida en la investigación de Deringer *et al.*<sup>20</sup> para PbS y PbSe mediante el uso del funcional PBE-D3. A pesar de la buena correlación entre los resultados obtenidos con PBE tanto en el trabajo de Deringer *et al.* como en esta tesis, existen claras diferencias cuantitativas a la hora de comparar los resultados obtenidos usando ambas aproximaciones de dispersión. Para el caso de PbS, el funcional PBE-TS muestra valores mayores, en valor absoluto, que para PBE-D3. El caso contrario es observado con PbSe, donde los valores mostrados por PBE-TS con menores, en valor absoluto, que los obtenidos con PBE-D3. Las discrepancias en estos resultados pueden deberse a la diferencia del modelo de *slab* utilizado. Mientras en esta tesis se ha escogido un modelo de 9 capas atómicas, el modelo de Deringer *et al.* cuenta con solo 7 capas, lo cual puede conllevar errores mayores debido a la falta de carácter de sólido que debe alcanzarse en las capas centrales del modelo. Por otro lado, mientras la aproximación PBE-D3 de Grimme se basa en parámetros fijos para la descripción de las fuerzas de dispersión, el método de Tkatchenko-Scheffler conlleva unos parámetros que son dependientes de la densidad electrónica. Sin embargo, debido a la carencia de resultados experimentales fiables, es imposible determinar cuál de estas aproximaciones es más fiable a la hora de estudiar estos fenómenos.

Hasta donde sabemos, no hay estudios teóricos previos de la rugosidad superficial de PbTe(001) con funcionales vdW, a pesar de ser el más sistema más sensible a la inclusión de estas fuerzas debido al carácter voluminoso de los aniones Te. Al mismo tiempo, nunca antes

se había estudiado este fenómeno mediante el funcional PBEsol ni usando funcionales híbridos.

Otra propiedad estructural de interés en estas superficies es la relajación superficial. Este fenómeno causa una desviación de las distancias interplanares con respecto a la distancia de enlace en equilibrio en el sólido (figura 3.13). Esta característica de las superficies (001) de cristales del sistema cúbico, produce unas variaciones positivas y negativas periódicas en las diferentes capas atómicas que va paliándose conforme se consideran capas más profundas del sistema. Es definida mediante la variación en la distancia media entre capas  $\Delta d_{i,j}$ :<sup>19,23</sup>

$$\Delta d_{i,j}(\%) = \frac{d_i - d_j}{d_0} \times 100 \quad (3.5)$$

donde  $d_i$  y  $d_j$  representan las posiciones medias a lo largo de la dirección [001] de los átomos en las capas  $i$  y  $j$  respectivamente y  $d_0$  simboliza la distancia de enlace plomo-anión en la estructura de mínima energía del sólido;  $d_i$  se calcula como: <sup>19,23</sup>

$$d_i = \frac{1}{2} [z_i^{anion} + z_i^{Pb}] \quad (3.6)$$

siendo  $z_i^{anion}$  y  $z_i^{Pb}$  las posiciones a lo largo del eje  $z$  para anión y plomo respectivamente.

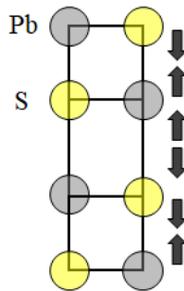


Figura 3.13 Esquema del fenómeno de relajación superficial para PbS.

En este caso todos los sistemas estudiados muestran tendencias similares, por lo que se pueden analizar los resultados obtenidos en conjunto (ver figura 3.14).

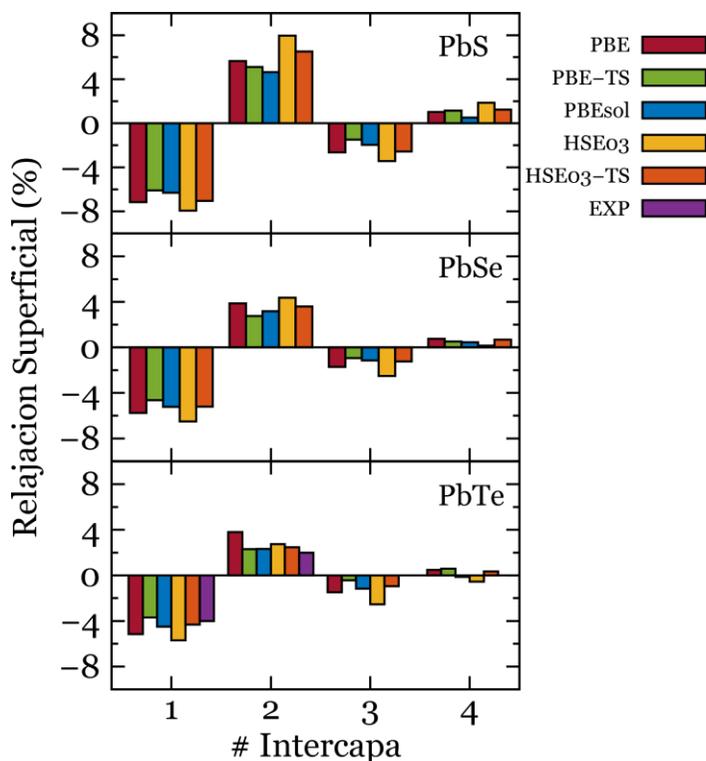


Figura 3.14 Valores de relajación superficial obtenidos para PbX (001)

Para empezar, se observan valores negativos para las capas impares, y positivos para las capas pares. Esto implica que las distancias interplanares entre los planos 1-2 y 3-4 se acortan mientras que las distancias entre los planos 2-3 y 4-5 se alargan tal y como se muestra en la figura 3.13. En segundo lugar, la inclusión de las fuerzas de dispersión produce una disminución en los valores absolutos de relajación superficial. Esta tendencia se mantiene excepto en algunos valores de la intercapa 4, sin embargo, al tratarse de valores muy pequeños, pueden estar sujetos a un error mayor. Finalmente, al igual que lo observado para rugosidad, los funcionales PBE y PBEsol revelan resultados similares, aunque algo menores para PBEsol.

Al igual que ocurría con la rugosidad, la relajación es muy complicada de observar mediante técnicas experimentales. Debido a esto, no existen resultados publicados con los que comparar para el caso de PbS y PbSe. Sin embargo, sí existen valores experimentales para PbTe, donde

se contemplan valores de relajación de -4 % y 2 % para las intercapa 1 y 2 respectivamente. Estos datos concuerdan con los obtenidos en este trabajo y con estudios teóricos realizados anteriormente. Estos estudios se basan en metodologías LDA<sup>19</sup> y PW91(GGA),<sup>23</sup> las cuales han demostrado ser insuficientes para describir correctamente la propiedades estructurales de estos sistemas. Hasta donde sabemos, no hay estudios teóricos previos de la relajación superficial de estas superficies incluyendo aproximaciones vdW. Al mismo tiempo, nunca antes se había estudiado este fenómeno mediante funcionales híbridos ni con el funcional PBEsol.

### 3.3.2 Propiedades optoelectrónicas

La figura 3.15 muestra la DOS obtenida con PBE-SOC para el modelo de PbS(001), las tendencias mostradas en esta figura son extrapolables a los demás calcogenuros ya que muestran perfiles similares.

La estructura de la DOS es muy similar a la observada para los sólidos donde se mostraban cuatro bandas principales, donde la segunda, comprendida en energías entre -8 y -6 eV y compuesta principalmente por los niveles  $6s$  del plomo, es la responsable de los bajos valores de *band gap* observados y de las anómalas propiedades electrónicas observadas para estos sistemas.

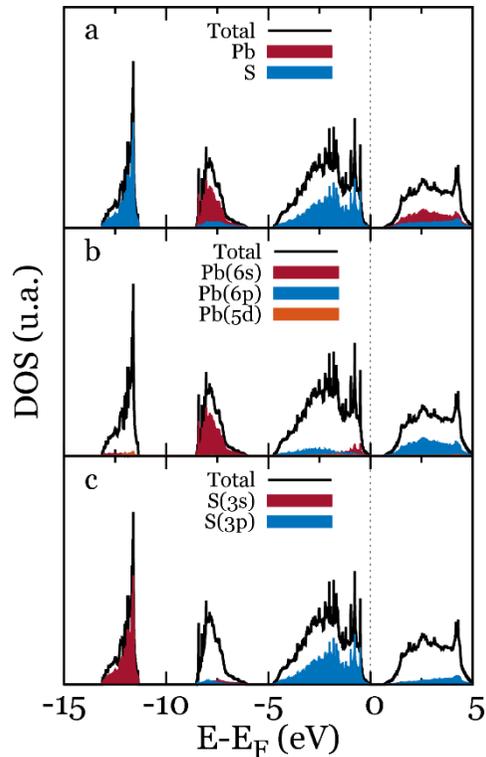


Figura 3.15 Perfil de DOS obtenida para PbS(001) con PBE-SOC. a) Densidades parciales de Pb y S; b) Densidades parciales de los diferentes niveles de Pb; c) Densidades parciales de los diferentes niveles de S. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) se sitúa en 0 eV.

Los valores de *band gap* obtenidos para las superficies (001) se muestran en la tabla 3.4. En ella se puede observar cómo en la mayoría de los casos, excepto para el funcional HSE03, los valores tienden a aumentar en unas pocas décimas de eV con respecto a los mostrados por los sistemas con periodicidad tridimensional. Este efecto, causado por la falta de periodicidad en el sistema introducida por la creación de la superficie, es llevado al límite en el caso de las nanopartículas, donde se producen variaciones de más de 1 eV como se estudiará en el siguiente apartado. El funcional PBE muestra unas variaciones de entre 0.10 y 0.25 eV con respecto a los valores de sólido mientras PBE-SOC muestra un comportamiento menos consistente, variando desde 0.14 eV para PbS hasta -0.07 eV para PbSe pasando por una variación nula para el caso de PbTe. PBEsol muestra un comportamiento similar al mostrado por PBE, con variaciones comprendidas entre 0.05 y 0.23 eV, sin embargo, mostrando valores

de *band gap* del orden de 0.10-0.18 eV menores que para PBE. Por su parte, la metodología híbrida (HSE03) muestran los valores más altos obtenidos, entre 0.88 y 1.07 eV, implicando unas variaciones positivas para PbS (0.24 eV) y negativas para PbSe (-0.40 eV) y PbTe (-0.51 eV). Finalmente, el funcional HSE03-SOC muestra unas variaciones más consistentes con respecto a los valores de *bulk*, aumentando los valores en torno a los 0.15 eV para cada calcogenuro. Puede observarse además como el funcional HSE03-SOC vuelve a ser la única metodología que muestra la tendencia observada experimentalmente para los *band gaps* de estos materiales:  $E_g(\text{PbS}) > E_g(\text{PbTe}) > E_g(\text{PbSe})$ .

Tabla 3.4 Valores de *band gap* obtenidos para las superficies (001) y diferencia con los valores del sólido.

Funcional	$E_g$ (eV)					
	PbS	$\Delta_{\text{bulk}}$	PbSe	$\Delta_{\text{bulk}}$	PbTe	$\Delta_{\text{bulk}}$
PBE	0.62	0.22	0.56	0.25	0.81	0.10
PBE-SOC	0.17	0.14	0.06	-0.07	0.06	0.00
PBEsol	0.44	0.23	0.42	0.23	0.71	0.05
HSE03	0.94	0.24	0.88	-0.40	1.07	-0.51
HSE03-SOC	0.51	0.15	0.39	0.13	0.44	0.16

Por último, se analizó la actividad óptica de estos sistemas mediante el estudio de los espectros de absorción (figura 3.16). Puede observarse como estos espectros muestran unos perfiles similares a los observados para los sistemas *bulk*. Fundamentalmente, se vuelve a mostrar una banda ancha de absorción cuyo máximo se encuentra desplazado hacia energías mayores o menores dependiendo de la metodología utilizada. Para el caso de PbS, PBE muestra un par de máximos de absorción con energías muy próximas, situadas a 2.75 y 3.02 eV aproximadamente. La inclusión del acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) produce un cambio en la forma del espectro, mostrando ahora una actividad óptica más intensa a energías inferiores, alcanzando el máximo de absorción a 2.67 eV, pero mostrando algunos máximos menos intensos a 0.47, 0.99, 1.78 y 3.25 eV. El funcional PBEsol muestra un comportamiento similar al mostrado por PBE, pero con un perfil más suave, sin observarse ningún hombro o

máximo de menos intensidad. El máximo de absorción se alcanza a 3.14 eV aproximadamente para este funcional.

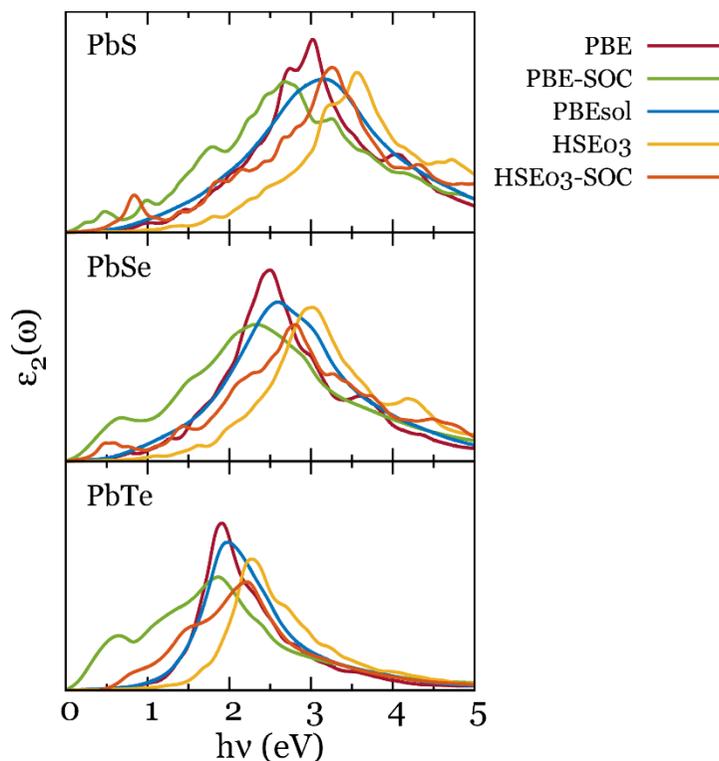


Figura 3.16 Espectros de absorción obtenidos para PbX (001).

Al igual que se mostraba para los sistemas sólidos, el uso de metodologías híbridas supone fundamentalmente un desplazamiento hacia el azul de los espectros de absorción con respecto a lo obtenido con GGA. Con HSE03 se obtiene un perfil muy parecido al obtenido con PBE, sin embargo, los dos máximos de absorción próximos se sitúan ahora a energías de 3.24 y 3.56 eV aproximadamente, lo cual implica un desplazamiento de unos 0.5 eV con respecto a PBE. Este desplazamiento es consistente con el aumento de *band gap* mostrado por HSE03 con respecto a PBE (0.32 eV). Finalmente, el espectro obtenido con HSE03-SOC muestra su máximo de absorción a una energía de 3.25 eV, mostrando, además, un primer máximo a una energía de 0.83 eV. Este comportamiento es similar al mostrado por PBE-SOC debido a las

nuevas transiciones permitidas por la inclusión del desdoblamiento de los niveles  $p$  de los átomos de Pb.

Para el caso de PbSe, se vuelve a observar un desplazamiento de las absorciones a energías menores con respecto a PbS tal y como ocurría con los *bulk*. Las tendencias mostradas por los diferentes funcionales son equivalentes a lo descrito en casos anteriores. El funcional PBE muestra en este caso un único máximo intenso de absorción a una energía de unos 2.49 eV. La metodología PBE-SOC predice un desplazamiento de este máximo hasta una energía de unos 2.31 eV mientras muestra un primer máximo menos intenso sobre unos 0.65 eV. Al igual que ocurría anteriormente, el funcional PBEsol expone un comportamiento similar al PBE, situando el máximo sobre 2.6 eV. El uso del funcional HSE03 exhibe en este caso un desplazamiento hacia el azul de la banda de absorción de unos 0.5 eV con respecto a PBE, situándolo a unos 3.0 eV, siendo esto consistente con el aumento de 0.32 eV causado en el *band gap*. Finalmente, el funcional HSE03-SOC muestra un perfil con algunos máximos locales a 0.49, 1.42 y 2.25 eV, además del máximo global situado a unos 2.80 eV.

Finalmente, para PbTe, se puede observar en primer lugar un desplazamiento hacia el rojo de los espectros con respecto a los calcogenuros anteriores. En primer lugar, el funcional PBE predice un máximo de absorción bien definido a unos 1.90 eV. El acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) causa de nuevo un cambio en la forma del espectro, mostrando una actividad óptica intensa en las regiones menos energéticas a la par que causa un ligero desplazamiento al rojo del máximo de absorción, situado a unos 1.85 eV. Cabe destacar la banda de menor intensidad mostrada a energías cercanas a los 0.63 eV. El funcional PBEsol vuelve a predecir un comportamiento muy similar al mostrado por PBE, situando el máximo de absorción a unos 1.98 eV. El funcional HSE03 sitúa el máximo de absorción en este caso a unos 2.27 eV, lo que implica un desplazamiento de 0.37 eV con respecto a PBE, consistente con el aumento de 0.26 eV mostrados en el *band gap*. Por su parte, el funcional HSE03-SOC predice una energía de unos 2.20 eV para el máximo de la banda, mostrando además ligeros hombros a unos 0.83 y 1.50 eV.

A pesar del aumento generalizado observado para los valores de *band gap* de las superficies comparado con los correspondientes a los sólidos, la variación de los máximos de absorción mostrados en los espectros, no muestran ninguna tendencia clara. Los desplazamientos de los máximos de absorción varían en este caso entre los -0.17 y los 0.14 eV con respecto a los valores mostrados por los *bulk*. Esto es debido a que las transiciones que dan lugar a la región de máxima intensidad del espectro involucran en el punto  $\Delta$  entre niveles electrónicos más internos en la banda de valencia, y niveles virtuales más altos en energía que el borde inferior de la banda de conducción.<sup>21,44</sup> Esto hace que estos niveles se encuentren poco influenciados por la variación en el *band gap*.

## 3.4 Nanopartículas

La nanociencia se define como el estudio de los sistemas con dimensiones en un rango entre 1 y 100 nm. El conocimiento y las ideas desarrolladas en este campo pueden ser aplicados en otros campos de la ciencia y la tecnología como la biología, la medicina, la física, la ingeniería, la química y la ciencia de materiales. Las primeras ideas detrás de la nanociencia se remontan al año 1959,<sup>45</sup> pero no fue hasta 1981, con el desarrollo de la microscopía de efecto túnel, STM, cuando se establece el nacimiento de la nanotecnología moderna.<sup>46</sup>

Las propiedades de muchos materiales comunes son modificadas cuando se encuentran en forma de nanopartículas. Por un lado, esto puede ser relacionado con su mayor proporción superficie-volumen, que conlleva un incremento de la superficie disponible para una cantidad de material dado, haciendo a las nanopartículas especialmente reactivas. Sin embargo, para muchas aplicaciones, es más importante el hecho de que las dimensiones del sistema son del orden de unas pocas distancias atómicas, donde la naturaleza cuántica de las interacciones atómicas y de la estructura electrónica del sistema desempeña un papel fundamental.

Cuando un sistema absorbe un fotón y éste es capaz de promocionar un electrón desde la capa de valencia a la capa de conducción, se produce durante un breve periodo de tiempo en el interior del material, una quasipartícula conocida como *excitón*, que puede considerarse como un par hueco-electrón ligados por la interacción coulombiana. Este excitón posee un radio

característico, denominado *radio de Bohr del excitón*, que viene dado por la naturaleza del material en cuestión. En el caso de las nanopartículas, se puede dar el caso de que su tamaño sea menor que el excitón, de tal forma que, al producirse, su movimiento se encuentra confinado en las tres direcciones espaciales de la nanopartícula, lo cual le confiere al sistema propiedades electrónicas exóticas debido al *confinamiento cuántico*. Entre estas propiedades se encuentran la dependencia del *band gap* con el tamaño,<sup>47</sup> la generación de múltiples excitones absorbiendo un solo fotón de altas energías,<sup>48</sup> y grandes coeficientes de absorción.<sup>49</sup> A las nanopartículas de materiales semiconductores que muestran estos efectos, se las conoce como puntos cuánticos (*Quantum Dots*).

En un estudio previo realizado en el grupo de investigación se analizaron las propiedades estructurales y optoelectrónicas de varios modelos de clúster de PbS de diferentes tamaños.<sup>50</sup> En nuestro caso, y basándonos en dicho estudio previo, elegiremos la nanopartícula mostrada en la figura 3.17 como modelo para el estudio de los sistemas PbX, debido a su balance entre estabilidad y coste computacional. La nanopartícula en cuestión se compone de 16 átomos de plomo y 16 del calcógeno correspondiente. Esta estructura puede ser interpretada como la unión a través de las caras de 4 cubos más pequeños de (PbX)<sub>4</sub>. Las dimensiones del modelo son de 8.72 x 8.72 x 2.65 Å<sup>3</sup> para PbS, 9.06 x 9.06 x 2.78 Å<sup>3</sup> para PbSe y 9.60 x 9.60 x 2.98 Å<sup>3</sup> para PbTe. Debido a las pequeñas dimensiones del clúster comparado con los valores experimentales de los radios de Bohr del excitón tanto para PbS (20 nm)<sup>37,51</sup> como para PbSe y PbTe (46 nm),<sup>51-54</sup> se espera que esta nanopartícula modelo presente unas propiedades optoelectrónicas ampliamente modificadas por los efectos de confinamiento cuántico. Los modelos mostrados en esta sección se componen de la estructura en cuestión dentro de una celda de simulación suficientemente grande para asegurar la ausencia de interacción entre las imágenes de diferentes celdas. Los cálculos mostrados en esta sección se han realizado usando la versión gamma del código VASP.

### 3.4.1 Propiedades estructurales

Debido a la pérdida de periodicidad del sistema, las nanopartículas muestran efectos de relajación y reconstrucción similares a los mostrados por las superficies. A causa de la

geometría del modelo, todos los átomos que lo contienen se encuentran en la superficie y todas las caras expuestas pertenecen a la familia (001), por lo tanto, no es de extrañar encontrar en esta nanopartícula los fenómenos de rugosidad y relajación superficial discutidos en la sección anterior.

Al igual que lo que ocurría en la primera capa atómica de PbS (001), los átomos de plomo de la nanopartícula sobresalen hacia fuera mientras los átomos de azufre se hunden hacia dentro. El efecto contrario es observado para las nanopartículas de  $(\text{PbSe})_{16}$  y  $(\text{PbTe})_{16}$  donde los cationes se hunden mientras los aniones sobresalen.

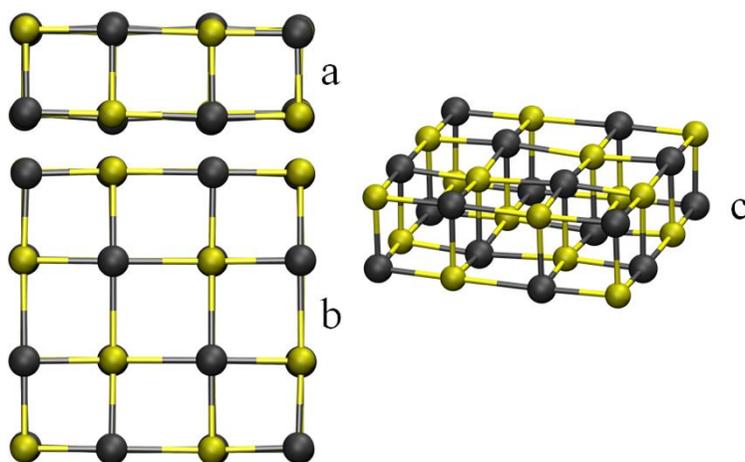


Figura 3.17 Geometría del modelo de NP escogido. a) vista lateral; b) vista superior y c) vista oblicua. Colores: Pb, gris; S, amarillo.

El fenómeno análogo de la relajación superficial en este caso se observa como la desviación de la distancia de enlace Pb-X con respecto a los valores en el sólido. La figura 3.18 muestra la distribución de las distancias de enlace obtenidas para la nanopartícula  $(\text{PbS})_{16}$  con el funcional PBE-TS. En ella, se pueden observar dos distribuciones bien diferenciadas, una más numerosa de enlaces más cortos que en el sólido, señalado en este caso como una línea vertical a  $2.989 \text{ \AA}$ , y otra menos numerosa de enlaces más largos. Concretamente, de los 64 enlaces contenidos en la nanopartícula, 48 son más cortos mientras solamente 16 son más largos que los del sólido. Los valores más largos se corresponden con los enlaces más débiles entre las

diferentes unidades  $(\text{PbS})_4$ , lo cual refuerza la interpretación del modelo como la unión de 4 unidades cúbicas de  $(\text{PbS})_4$ .

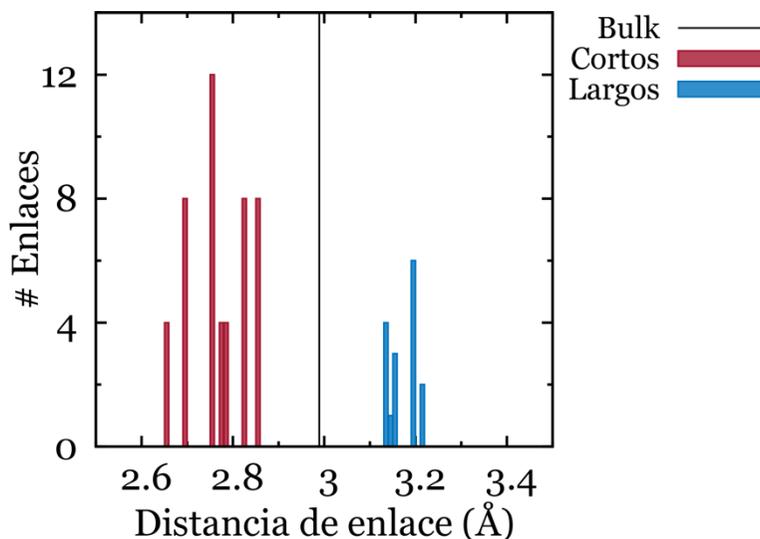


Figura 3.18 Distribución de distancias de enlaces mostradas por  $(\text{PbS})_{16}$  con PBE-TS.

### 3.4.2 Propiedades optoelectrónicas

El estudio del perfil de densidad de estados del modelo revela una distribución de niveles similar a las observadas anteriormente para sólido y superficies (001) pero con algunas diferencias. La figura 3.19 muestra el perfil de DOS obtenidos para  $(\text{PbS})_{16}$  con el funcional PBE-SOC. Todos los gráficos de DOS obtenidos con las diferentes metodologías para los diferentes calcogenuros tienen como resultado un perfil similar al mostrado. En primer lugar, debido al reducido número de átomos que componen el sistema, se observa que la densidad de estados se compone de niveles discretos en lugar de las bandas anchas observadas hasta ahora.

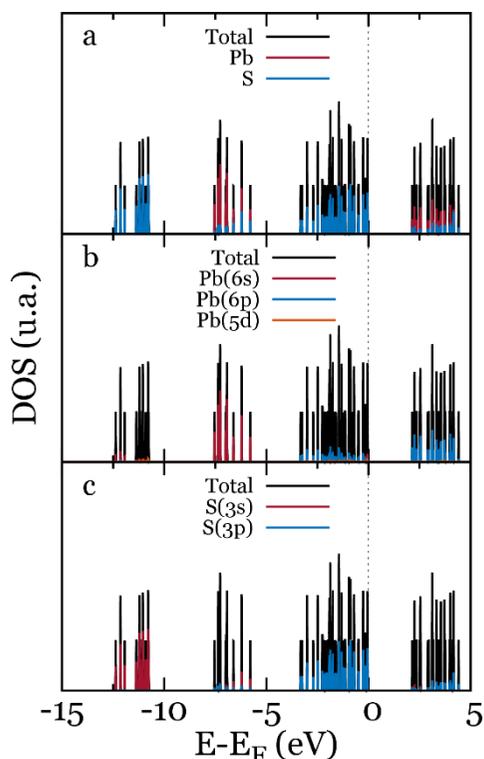


Figura 3.19 Perfil de DOS obtenida para  $(\text{PbS})_{16}$  con PBE-SOC. a) Densidades parciales de Pb y S; b) Densidades parciales de los diferentes niveles de Pb; c) Densidades parciales de los diferentes niveles de S. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) se sitúa en 0 eV.

En segundo lugar, debido al reducido tamaño de la nanopartícula, que es bastante menor que el radio de Bohr del excitón para  $\text{PbX}$ , ésta muestra un valor de diferencia de energías HOMO-LUMO ( $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ) muy diferente y bastante superior a los valores de *band gap* observados para el sólido. La tabla 3.5 recoge los valores obtenidos con las metodologías seleccionadas. En ella se observan las mismas tendencias descritas anteriormente. Los valores de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  disminuyen con el volumen del anión calcogenuro, como consecuencia de un mejor solapamiento entre los orbitales del Pb y los del calcogenuro. La inclusión del acoplamiento espín-órbita causa una disminución de los *gaps* HOMO-LUMO obtenidos, y finalmente, el uso de metodologías híbridas causa un aumento de los valores con respecto a los obtenidos con metodologías GGA debido a la inclusión del intercambio exacto Hartree-Fock.

Tabla 3.5 Diferencias de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  para los modelos  $(\text{PbX})_{16}$  y comparación con los valores de *band gap* de los respectivos sólidos.

Funcional	$E_{\text{HOMO-LUMO}} (\text{PbX})_{16} (\text{eV})$					
	PbS	$\Delta_{\text{bulk}}$	PbSe	$\Delta_{\text{bulk}}$	PbTe	$\Delta_{\text{bulk}}$
PBE	2.11	1.71	1.82	1.51	1.61	0.90
PBE-SOC	1.57	1.54	1.19	1.06	0.78	0.72
HSE03	2.86	2.16	2.50	1.22	2.17	0.56
HSE03-SOC	2.11	1.75	1.66	1.40	1.12	0.84

La tabla 3.5 recoge también las diferencias de *gap* obtenidas con respecto a los valores mostrados por los materiales sólidos con las mismas metodologías. Se observa un aumento significativo de estos valores que se va atenuando conforme aumenta el volumen del anión calcogenuro. Esto puede racionalizarse teniendo en cuenta que, un mayor radio del calcogenuro conlleva distancias de enlace mayores, por lo tanto, un peor solapamiento entre los orbitales del plomo y del calcogenuro. Este peor solapamiento se traduce en una menor reducción de las diferencias de energía entre los orbitales enlazantes y antienlazantes.

Por último, se calcularon los espectros de absorción para estos modelos, mostrados en la figura 3.20.

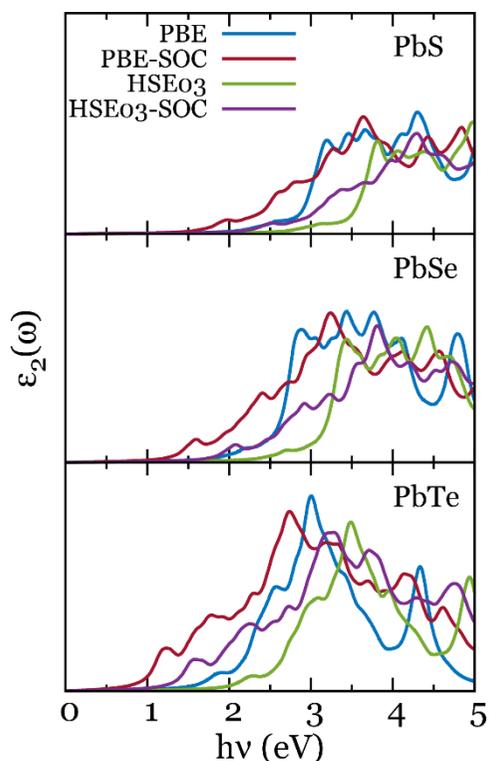


Figura 3.20 Espectros de absorción obtenidos para  $(\text{PbX})_{16}$ .

En ellos se pueden observar las mismas tendencias que se observaron en espectros anteriores. La inclusión del acoplamiento espín-órbita causa un cambio de forma en el espectro mostrando ahora actividad óptica a energías más bajas, debido al desdoblamiento sufrido por los niveles electrónicos, que causa que los niveles virtuales aparezcan a energías más bajas. El uso de metodologías híbridas causa un desplazamiento del espectro a energías más altas, como es de esperar debido al aumento de las energías de los orbitales virtuales debido a la inclusión del intercambio exacto HF. Por último, puede observarse como la actividad óptica muestra un desplazamiento al rojo conforme aumenta el volumen del calcogenuro, lo cual se puede explicar por las mismas razones que se utilizaron para explicar la variación observada en los valores del *gap* HOMO-LUMO.

### 3.4.3 Influencia de los ligandos saturadores

Durante su síntesis, las nanopartículas formadas tienden a agregarse con el fin de reducir la energía superficial del sistema lo cual desemboca en la obtención de un precipitado sólido. Con el fin de controlar este proceso, se añade al seno de la disolución una sustancia orgánica cuyas moléculas se coordinan a los átomos superficiales de la nanopartícula para obtener unos agregados de tamaño, morfología, solubilidad y propiedades ópticas determinadas. Estas sustancias se conocen como ligandos saturadores (*capping ligands*). Experimentalmente, los ligandos más usados en la síntesis de nanocristales de calcogenuros de plomo son ligandos alifáticos de cadena larga que contienen grupos ácido, como el ácido oleico, o grupos fosfina como la trioctilfosfina.<sup>55-58</sup> A menudo, después de la síntesis de los nanocristales, se procede a un intercambio de ligandos con el objetivo de alcanzar las propiedades deseadas. En este caso, es muy común el uso del ácido 3-mercaptopropiónico (MPA).<sup>56</sup>

Con el fin de analizar la dependencia de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de la nanopartícula modelo con su saturación con ligandos, se escogió una variedad de moléculas orgánicas simples para ser utilizadas como ligandos modelo, representativas en un amplio rango de propiedades (figura 3.21).

Se escogieron dos ligandos de tipo alifático como el metiltiol (MT) y el MPA, y cinco ligandos de tipo aromático. El bencenotiol (BT) representa el tiol aromático más simple y económico respecto a su coste computacional. El 4-(dimetilamino)bencenotiol (DAB) y el 4-metoxibencenotiol (MBT) representan ligandos aromáticos con grupos funcionales donadores de electrones. Por el contrario, el 4-mercaptobencenonitrilo (MBN) y el ácido 4-mercaptobenzoico (MBA) contienen grupos funcionales atractores de electrones. Estos ligandos ya han sido utilizados anteriormente para analizar los efectos que causan en las propiedades optoelectrónicas de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Ag}_2\text{S}$ .<sup>59,60</sup>

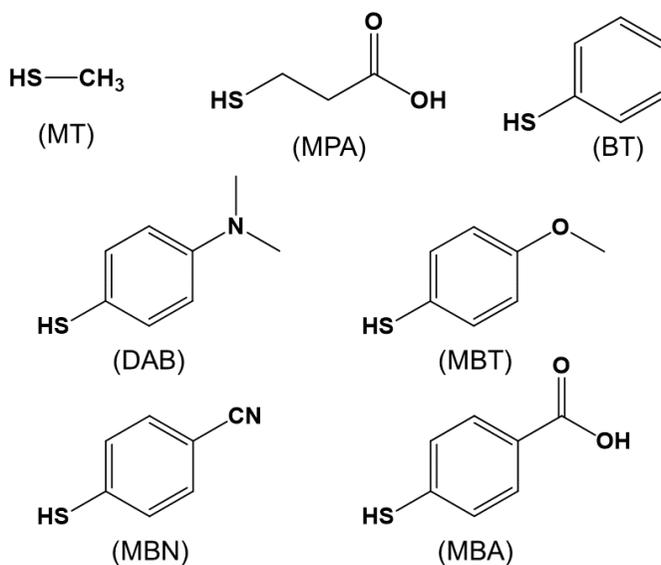


Figura 3.21. Fórmulas estructurales de los ligandos saturadores modelo.

Debido a la geometría del nanocrystal modelo, existen tres tipos diferentes de cationes plomo con los que los ligandos pueden quedar coordinados. En primer lugar, de los 16 átomos de plomo, cuatro de ellos se sitúan en las caras, dos en la de arriba y dos en la de abajo, estando éstos enlazados a cinco átomos de azufre, dejando libre solamente una coordinación en la dirección  $z$  para alcanzar la organización octaédrica deseada en estos compuestos. En segundo lugar, ocho átomos de plomo se sitúan en las aristas, mostrando en este caso un número de coordinación de cuatro, con lo cual existen dos direcciones de enlace libres, en este caso, en la dirección  $x$  o  $y$ , y otro en la dirección  $z$ . En tercer lugar, cuatro de los átomos de plomo se sitúan en vértices, con lo cual solo se enlazan a tres átomos de azufre, dejando libres tres posibles direcciones de enlace con las moléculas de ligando, en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Elijiendo como ligando modelo la molécula de MPA, se estudiaron las diferencias energéticas y estructurales que ofrece la coordinación de este ligando en las diferentes posiciones descritas, las cuales se exponen en la figura 3.22.

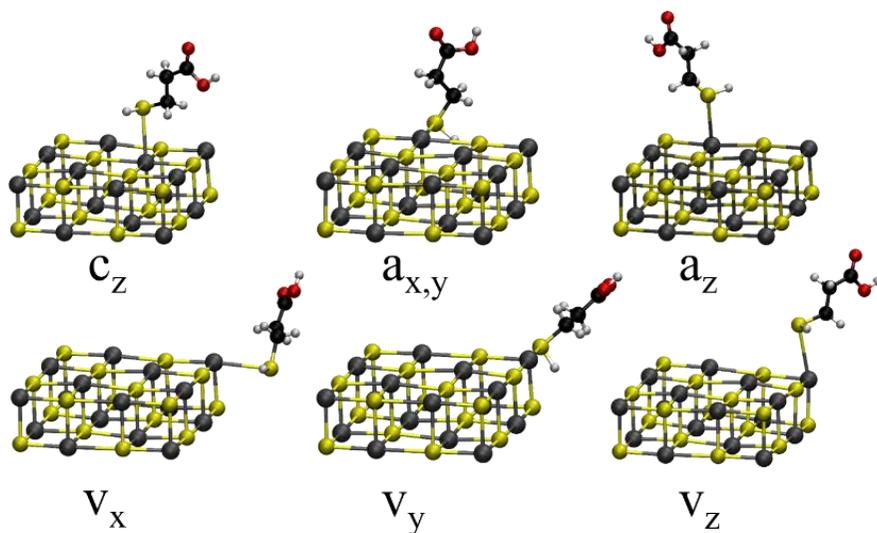


Figura 3.22. Posiciones de coordinación disponibles para el clúster modelo, c (cara); a (arista) y v (vértice). Colores: Pb, gris; S, amarillo; C, negro; H, blanco; O, rojo.

La energía de coordinación  $E_{\text{coord}}$  puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$E_{\text{coord}} = E_{\text{NP+MPA}} - E_{\text{NP}} - E_{\text{MPA}} \quad (3.7)$$

donde  $E_{\text{NP+MPA}}$  representa la energía de la nanopartícula con la molécula de ligando enlazada y donde  $E_{\text{NP}}$  y  $E_{\text{MPA}}$  simbolizan las energías de la nanopartícula y de la molécula de MPA cuando ambas se encuentran aisladas en fase gaseosa. En estos términos, valores de  $E_{\text{coord}}$  negativos representan una interacción atractiva.

La tabla 3.6 recoge los valores de  $E_{\text{coord}}$  obtenidos tanto con el funcional PBE como con PBE-TS para las diferentes coordinaciones. En primer lugar, puede observarse como la inclusión de las fuerzas de dispersión aumenta sensiblemente los valores de energía de coordinación (en valor absoluto) al igual que se advierte una pequeña disminución de la distancia de enlace. La notable diferencia de  $E_{\text{coord}}$  pone de manifiesto la importancia de la inclusión de las fuerzas de London para obtener una correcta descripción de los sistemas estudiados.

Tabla 3.6 Valores estructurales y energéticos de las diferentes posiciones de coordinación obtenidas con PBE y PBE-TS.

Posición	PBE		PBE-TS		$\Delta E_{\text{coord}}$ (eV)	$\Delta d$ (Å)
	$E_{\text{coord}}$ (eV)	$d$ (Å)	$E_{\text{coord}}$ (eV)	$d$ (Å)		
$c_z$	-0.178	3.23	-0.466	3.17	-0.288	-0.06
$a_{x,y}$	-0.187	3.19	-0.454	3.16	-0.267	-0.03
$a_z$	-0.185	3.28	-0.432	3.23	-0.247	-0.05
$v_x$	-0.173	3.29	-0.364	3.27	-0.191	-0.02
$v_y$	-0.178	3.25	-0.381	3.24	-0.203	-0.01
$v_z$	-0.173	3.39	-0.374	3.37	-0.201	-0.02

Si ahora estudiamos las diferencias entre cada posición de coordinación posible, se observa que la posición más estable de coordinación es la  $c_z$ , con una energía de adsorción de 0.466 eV y una distancia de enlace Pb-ligando de 3.17 Å, lo cual solo conlleva una diferencia con respecto a las distancias Pb-S en el *bulk* de menos de 2 décimas de angstrom. A continuación, las posiciones de coordinación en las aristas muestran una estabilidad comparable entre ellas y con la posición  $c_z$ , siendo la diferencia de energía de algunas centésimas de eV. Entre ellas, la más estable es la  $a_{x,y}$  con una energía de adsorción de 0.45 eV y una distancia de enlace de 3.16 Å, muy parecida a la obtenida para  $c_z$ . Finalmente, las posiciones de coordinación en los átomos de los vértices son algo más inestables que para las caras y las aristas, aunque solo con diferencias de una décima de eV en energía, y centésimas de Å en distancia de enlace. De entre todas ellas, la más estable es la denominada  $v_y$ , aunque todas ellas son comparables energéticamente. Podemos comprobar como una buena parte (aprox. Un 60%) de la energía de enlace se debe a las fuerzas de dispersión. Ello permite racionalizar la secuencia obtenida en la estabilidad de las diferentes posiciones de coordinación. Si bien al principio se podría esperar que las posiciones menos coordinadas (vértices y aristas) fueran las más reactivas y, por tanto, las que mostraran mayores energías de enlace respecto a las posiciones en las caras, la relación observada es justo la contraria. Como hemos indicado, el hecho de que una

componente importante de la interacción se deba a fuerzas de dispersión permite explicar que la adsorción en las caras, donde hay más átomos cerca de la molécula de MPA, sean los sitios de adsorción preferente, ya que la componente de energía de dispersión será mayor.

Con el fin de analizar la dependencia de las propiedades ópticas de la nanopartícula con el número de ligandos coordinados se desarrollaron tres modelos diferentes, mostrados en la figura 3.23. En ella, vienen recogidas las geometrías del clúster modelo coordinado con 8 moléculas de MT (figura 3.23a) donde solamente se enlazan los ligandos a un lado de la nanopartícula. La figura 3.23b representa una coordinación con 16 moléculas de ligando, haciendo que este caso, se enlacen los ligandos por ambos lados del nanocrystal. Finalmente, la figura 3.23c muestra una coordinación completa, con 32 moléculas de metiltiol ocupando cada una de las posiciones descritas anteriormente para cada uno de los átomos de plomo. Los espectros de absorción obtenidos para cada uno de estos modelos con el funcional PBE se muestran en la figura 3.24. Puede observarse que, en todos los casos, la absorción empieza a unos 2 eV, aumentando rápidamente en una banda que se extiende entre 3-4.6 eV. Con el aumento del número de ligandos saturadores tan sólo se observa un desplazamiento del máximo de absorción hacia energías más altas que puede interpretarse como consecuencia de la progresiva estabilización de los niveles de los enlaces insaturados que lleva aparejada un aumento en la energía de excitación desde dichos niveles. En todo caso, no se aprecian diferencias significativas en la zona de menor energía del espectro de absorción. Podemos concluir que un modelo con sólo ocho ligandos saturadores es suficiente para describir las propiedades optoelectrónicas de estos sistemas.

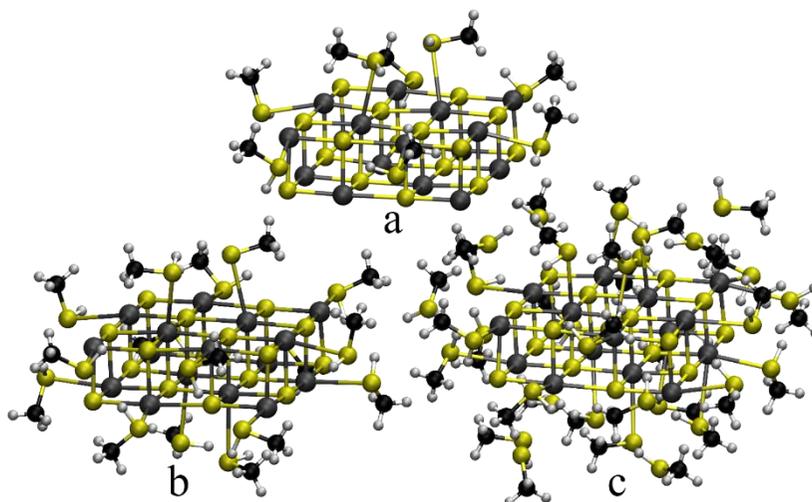


Figura 3.23 Geometrías del nanocrystal modelo coordinado con diferente número de ligandos MT. A) 8 MT; b) 16 MT y c) 32 MT. Colores: Pb, gris; S, amarillo; C, negro; H, blanco.

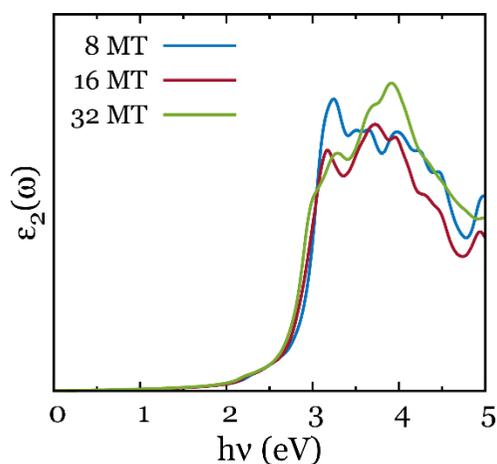


Figura 3.24 Espectros de absorción obtenidos con PBE para  $(\text{PbS})_{16}(\text{MT})_x$ .

Una vez analizadas las diferentes posiciones de coordinación de los ligandos y comprobado que la estructura con 8 ligandos es suficiente para describir las propiedades ópticas del sistema, se coordinó la nanopartícula modelo con los diferentes ligandos alifáticos y aromáticos descritos anteriormente, dando como resultado las geometrías mostradas en la figura 3.24. En ella se pueden observar las geometrías obtenidas con ligandos MT (figura

3.25<sup>a</sup>), MPA (figura 3.25b) y TF (figura 3.25c) siendo ésta última representativa para todos los ligandos aromáticos independientemente de su grupo funcional sustituyente.

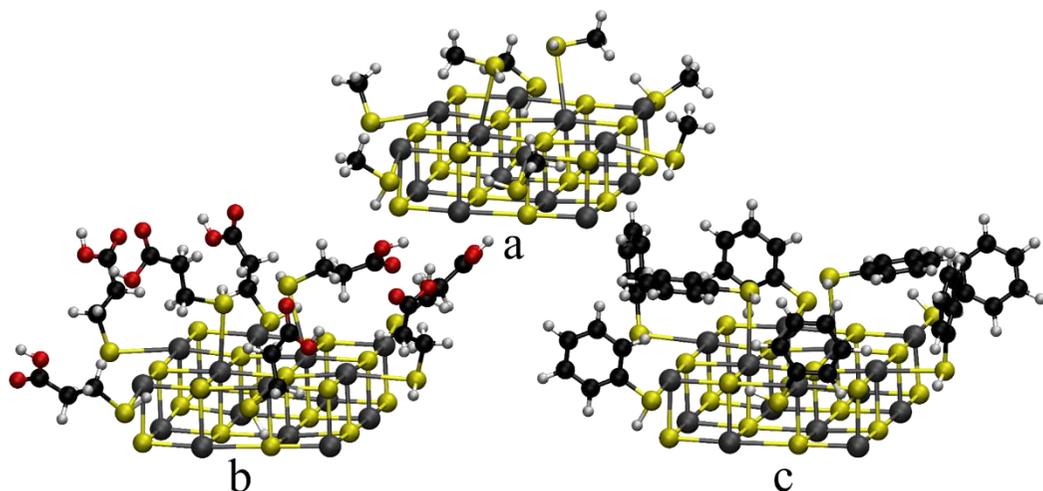


Figura 3.25 Estructuras obtenidas para la coordinación del clúster con 8 moléculas de a) MT; b) MPA y c) TF. Colores: Pb, gris; S, amarillo; C, negro; H, blanco; O, rojo.

El análisis de la densidad de estados para la nanopartícula  $(\text{PbSe})_{16}\text{MT}_8$  con el funcional PBE-SOC (figura 3.26) revela un perfil similar al obtenido con el nanoclúster aislado. Además, los niveles electrónicos de las moléculas de ligando se localizan especialmente en un rango de energías entre -8 y -4 eV, siendo minoritaria su contribución a los niveles de valencia del sistema y, sobre todo, teniendo una contribución despreciable en la cercanía del nivel de Fermi. Los niveles virtuales, situados a partir de 2 eV, se componen mayoritariamente de estados de la nanopartícula, con contribuciones muy minoritarias de los ligandos a energías más bajas, incrementándose dicha contribución conforme aumenta la energía de los niveles considerados.

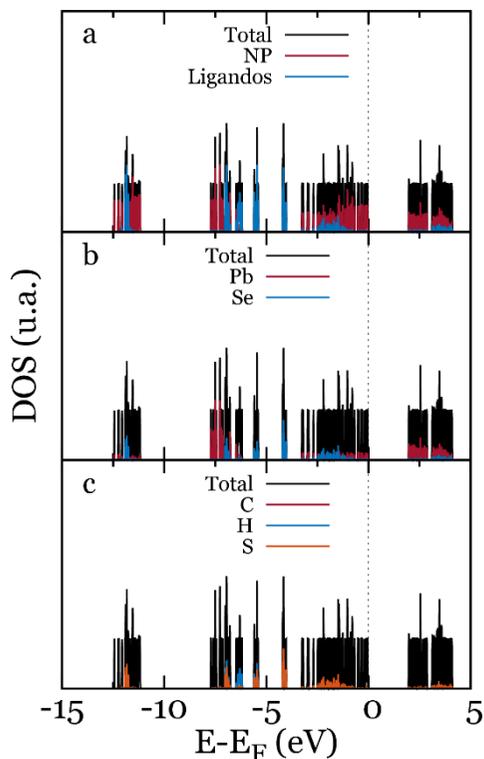


Figura 3.26 Perfil de DOS obtenida para  $(\text{PbSe})_{16}(\text{MT})_8$  con PBE. A) Densidades parciales para NP y ligandos; b) Densidades parciales de los diferentes niveles de NP; c) Densidades parciales de los diferentes niveles de los ligandos. El nivel de Fermi ( $E_F$ ) se sitúa en 0 eV.

Las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 recogen los valores de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  calculados para las nanopartículas consideradas de PbS, PbSe y PbTe respectivamente. Empezando con el PbS (tabla 3.7), puede observarse como el funcional PBE predice valores entre 2.17 y 1.91 eV mientras los obtenidos con la aproximación PBE-SOC varían entre 1.63 y 1.56 eV, debido de nuevo al desdoblamiento producido por la inclusión de SOC, causando una reducción de la energía de los niveles antienlazantes. Comparando ahora con los valores de la nanopartícula sin ligandos (QD) para PBE-SOC, se observan solo pequeñas variaciones (entre 0.06 y -0.01 eV). El funcional HSE03 al sistema  $(\text{PbS})_{16}(\text{MT})_8$  muestra un valor de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  de 2.91 eV, lo cual representa una variación de solo 0.05 eV con respecto a QD (2.86 eV). La misma tendencia se obtiene para HSE03-SOC donde los valores del sistema con ligandos MT (2.16 eV) solo representa una variación de 0.05 eV con respecto a QD (2.11 eV). Las mismas conclusiones

pueden ser extraídas usando otro ligando diferente, como el TF, donde las variaciones de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  solo implican un 0.03, 0.01, 0.02 y -0.01 eV con respecto a QD para PBE, PBE-SOC, HSE03 y HSE03-SOC respectivamente. Estas pequeñas variaciones son consecuencia de que, tras la coordinación, los niveles frontera, HOMO y LUMO, no se ven considerablemente alterados, ya que los niveles electrónicos de los ligandos se sitúan algunos eV por debajo y por encima de éstos.

Tabla 3.7. Valores de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  obtenidos para la  $(\text{PbS})_{16}$  con diferentes ligandos.  $q_{\text{NP}}$  representa la carga total de la nanopartícula obtenida con PBE-SOC. QD representa la nanopartícula sin ligandos.

Ligando	$q_{\text{NP}} (e^-)$	$E_{\text{HOMO-LUMO}} (\text{PbS})_{16}(\text{Lig})_8 (eV)$			
		PBE	PBE-SOC	HSE03	HSE03-SOC
MT	-0.32	2.17	1.63	2.91	2.16
MPA	-0.28	2.15	1.61	-	-
TF	-0.16	2.14	1.58	2.88	2.10
DMBT	-0.19	2.12	1.58	-	-
MBT	-0.15	2.12	1.55	-	-
MBN	-0.09	2.01	1.57	-	-
MBA	-0.09	1.91	1.56	-	-
QD	0	2.11	1.57	2.86	2.11

Para el caso de PbSe (tabla 3.8), los valores de oscilan entre 1.94 y 1.79 eV con PBE y 1.30 y 1.26 eV para PBE-SOC. Esto implica una variación con respecto a QD de entre 0.14 y -0.03 eV para PBE y entre 0.11 y 0.07 eV para PBE-SOC. El uso de metodologías híbridas para  $(\text{PbSe})_{16}(\text{MT})_8$  refuerza estas tendencias, observándose variaciones de entre 0.12 y 0.10 eV para HSE03 y HSE03-SOC respectivamente. Finalmente, las mismas tendencias se muestran para PbTe (tabla 3.9). En este caso, los valores de las  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  oscilan entre 1.65 y 1.62 eV para PBE mientras con PBE-SOC se obtienen resultados comprendidos entre 0.90 y 0.87 eV. Esto conlleva unas diferencias con respecto a QD de entre 0.04 y 0.01 para PBE y de entre 0.12 y 0.09 eV para PBE-SOC. Los funcionales híbridos aplicados a los sistemas  $(\text{PbTe})_{16}(\text{MT})_8$  muestran una variación de 0.05 (HSE03) y 0.11 eV (HSE03-SOC) con respecto a QD.

En resumen, en todos los casos, se observa que la coordinación de ligandos a la nanopartícula resulta en una pequeña variación de los valores de las  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ . Estos resultados son consistentes con la escasa contribución de los estados de los ligandos a los estados frontera de estos sistemas mostrados como se muestra en la figura 3.26. Estos resultados difieren de los obtenidos en estudios anteriores con otros sistemas como CdSe, Cu<sub>2</sub>S y Ag<sub>2</sub>S, donde la saturación con ligandos modifica de manera significativa las propiedades optoelectrónicas de la nanopartícula.<sup>59–62</sup>

Tabla 3.8. Valores de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  obtenidos para la (PbSe)<sub>16</sub> con diferentes ligandos.  $q_{\text{NP}}$  representa la carga total de la nanopartícula obtenida con PBE-SOC. QD representa la nanopartícula sin ligandos.

Ligando	$q_{\text{NP}}$ (e <sup>-</sup> )	$E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (PbSe) <sub>16</sub> (Lig) <sub>8</sub> (eV)			
		PBE	PBE-SOC	HSE03	HSE03-SOC
MT	-0.34	1.94	1.29	2.62	1.76
MPA	-0.29	1.93	1.30	-	-
TF	-0.16	1.91	1.27	-	-
DMBT	-0.17	1.91	1.28	-	-
MBT	-0.17	1.91	1.28	-	-
MBN	-0.05	1.86	1.26	-	-
MBA	-0.05	1.79	1.27	-	-
QD	0	1.82	1.19	2.50	1.66

Tabla 3.9. Valores de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  obtenidos para la (PbTe)<sub>16</sub> con diferentes ligandos.  $q_{\text{NP}}$  representa la carga total de la nanopartícula obtenida con PBE-SOC. QD representa la nanopartícula sin ligandos.

Ligando	$q_{\text{NP}}$ (e <sup>-</sup> )	$E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (PbTe) <sub>16</sub> (Lig) <sub>8</sub> (eV)			
		PBE	PBE-SOC	HSE03	HSE03-SOC
MT	-0.30	1.65	0.87	2.22	1.23
MPA	-0.23	1.65	0.89	-	-
TF	-0.10	1.65	0.89	-	-
DMBT	-0.13	1.65	0.88	-	-
MBT	-0.12	1.66	0.90	-	-
MBN	0.01	1.63	0.88	-	-
MBA	0.01	1.62	0.88	-	-
QD	0	1.61	0.78	2.17	1.12

Para analizar la influencia en las propiedades electrónicas del diferente carácter donador/atractor de electrones de los ligandos considerados, se obtuvieron las cargas de las nanopartículas  $(\text{PbX})_{16}$  a partir de un análisis de Bader. Las cargas obtenidas vienen recogidas también en las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 ( $q_{\text{NP}}$ ). La figura 3.27 muestra la correlación existente entre los valores obtenidos del  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  y las cargas del clúster de calcogenuro. Puede observarse en primer lugar que los valores  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  son tanto mayores conforme más pequeño es el calcogenuro. Para cada familia de nanopartículas, sus valores siguen una tendencia lineal con una ligera pendiente que se va atenuando conforme se aumenta el tamaño del anión calcogenuro. Puede observarse como, en cada familia, los valores se distribuyen en tres grupos. El primero, a valores de  $q_{\text{NP}}$  inferiores a  $-0.23$  e, corresponde a los ligandos MT y MPA, los cuales, por su carácter alifático y donador, confieren un pequeño exceso de densidad electrónica al clúster central. En segundo lugar, los valores de  $q_{\text{NP}}$  comprendidos entre  $-0.19$  y  $-0.10$  e, encontramos a los ligandos aromáticos TF, DMBT y MBT, los cuales son capaces también de incrementar ligeramente la densidad electrónica de la nanopartícula central debido a sus caracteres donadores. Finalmente, puede encontrarse un tercer grupo situado a valores de  $q_{\text{NP}}$  entre  $-0.09$  y  $0.01$  e, compuesto por los ligandos MBN y MBA. Debido a su carácter atractor de electrones son los que menos densidad de carga adicional confieren al clúster de  $(\text{PbX})_{16}$ .

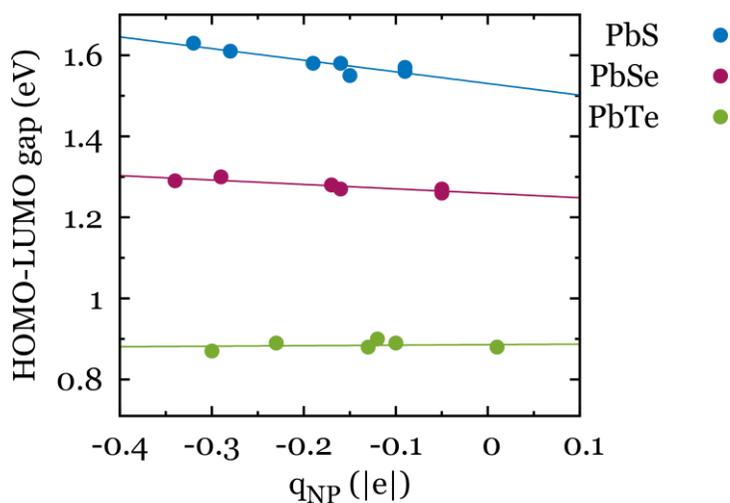


Figura 3.27 Correlación obtenida para los valores de HOMO-LUMO gap y  $q_{\text{NP}}$  con PBE-SOC.

Finalmente, se obtuvieron los espectros de absorción PBE-SOC de las diferentes nanopartículas (figura 3.28). Puede observarse en primer lugar un desplazamiento hacia energías menores del comienzo de la banda de absorción conforme aumenta el tamaño del anión calcogenuro. Esto concuerda con los resultados de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  presentados anteriormente. De la misma forma, se observa que los perfiles de los espectros no varían en gran medida con el ligando, lo que estaría de acuerdo con que las principales contribuciones a esta banda son transiciones entre niveles internos de la nanopartícula. Sin embargo, merece la pena mencionar un pequeño desplazamiento hacia el azul de las primeras energías de absorción observadas para PbSe y PbTe, consistente con los pequeños aumentos de  $E_{\text{HOMO-LUMO}}$  observados en las tablas 3.8 y 3.9.

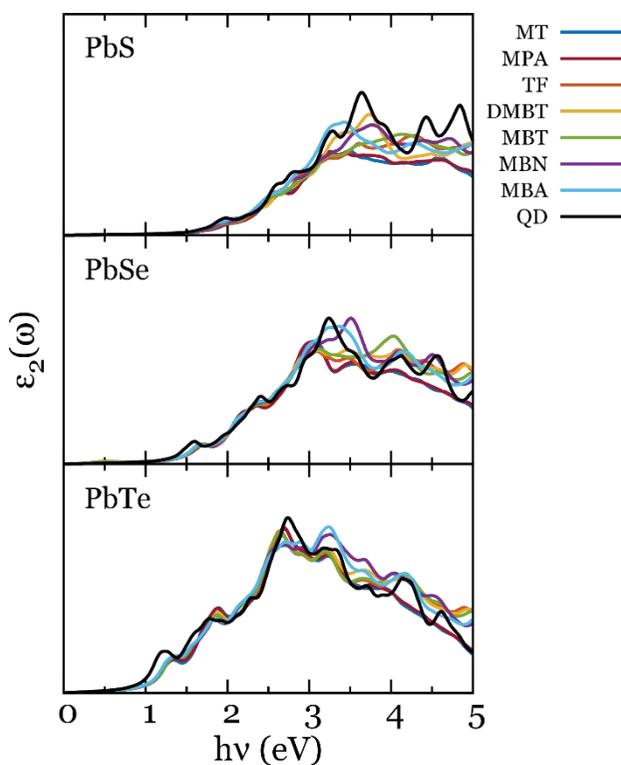


Figura 3.28 Espectros de absorción obtenidos con PBE-SOC para  $(\text{PbX})_{16}(\text{Lig})_8$ .

## 3.5 Interacción con grafeno

El grafeno es un material bidimensional de espesor atómico que consiste en una simple lámina plana de átomos de carbono formando un patrón hexagonal (figura 3.29). En esta estructura, los átomos de carbono se enlazan mediante orbitales  $sp^2$  mientras que los orbitales  $p_z$ , que sobresalen por encima y por debajo de la lámina, forman una nube  $\pi$  de densidad electrónica. El grafeno suele ser obtenido mediante métodos de exfoliación a partir de grafito,<sup>63–66</sup> si bien, la ruta sintética suele pasar por una oxidación previa del grafito para favorecer la exfoliación y una posterior reducción del óxido de grafeno obtenido.<sup>67–69</sup> El grafeno muestra unas propiedades estructurales, térmicas y optoelectrónicas únicas que lo han convertido en un material muy estudiado y atractivo para diferentes aplicaciones tecnológicas en la última década.<sup>67,70–72</sup> El grafeno fue aislado exitosamente por primera vez en 2004 por Andre Grein y Konstantin Novoselov.<sup>73</sup> Por este descubrimiento, se les otorgó el premio Nobel en física en 2010.

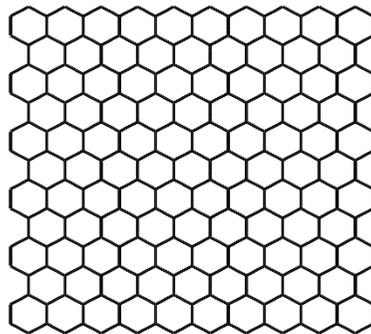


Figura 3.29 Estructura hexagonal del grafeno

La inclusión del grafeno en dispositivos fotovoltaicos se debe, entre otros factores, a sus valores de *band gap* ajustables con el grado de oxidación y dopado, sus propiedades mecánicas y su compatibilidad con métodos de síntesis de bajo coste. El grafeno ha sido exitosamente incorporado en celdas solares desempeñando todo tipo de roles: electrodo transparente, sensibilizador, electrolito y contraelectrodo.<sup>74</sup>

En nuestro caso, el grafeno ocupará la posición de electrodo transparente a la par que soporte para las nanoestructuras de calcogenuros de plomo. Estudios experimentales previos han mostrado la viabilidad de estas estructuras bidimensionales para aplicaciones fotovoltaicas utilizando grafeno y nanoestructuras de CdS,<sup>75</sup> InP,<sup>76</sup> Cu<sub>2</sub>S,<sup>77,78</sup> TiO<sub>2</sub><sup>79</sup> o PbTe.<sup>56,80</sup>

En esta sección se realiza un estudio de las propiedades optoelectrónicas de las nanoestructuras formadas al adsorber sobre grafeno las superficies PbX(001) al igual que los modelos de nanopartícula (PbX)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub> estudiados en el apartado anterior. La interacción entre ambos sistemas se analiza a través de las energías de adsorción e interacción a la vez que se subrayará la importancia de la inclusión de las fuerzas de dispersión para la correcta descripción de la estructura de estos sistemas.

### 3.5.1 Superficies (001)

Los modelos de interacción grafeno/PbX(001) se construyeron de tal forma que asegurasen la conmensurabilidad de los dos sistemas, a la par que no contuvieran una cantidad excesiva de átomos para hacerlos asequibles computacionalmente. Las dimensiones de los modelos vienen determinadas por la lámina de grafeno, cuyas parámetros son:  $a = 8.899 \text{ \AA}$  y  $b = 12.341 \text{ \AA}$ , y  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 46.10^\circ$ . Estos modelos implican una deformación expansiva de los parámetros de celda de los calcogenuros: 5.27 y 3.23% (en  $a$  y  $b$  respectivamente) para PbS. 2.01 y 0.03% para PbSe y -2.89 y -4.77% para PbTe. Este último caso representa una deformación compresiva en lugar de expansiva. Con el fin de asegurar la ausencia de interacciones con las superficies de celdas contiguas, se escogió un parámetro  $c$  de 30  $\text{\AA}$ . Para la lámina de PbX(001) se utilizó un sistema de 2 capas de espesor debido a la estabilidad presentada por las unidades (PbX)<sub>4</sub> utilizados en la sección anterior, como se ha demostrado en estudios teóricos anteriores.<sup>50</sup> Estos sistemas contienen 30 átomos de carbono, pertenecientes al grafeno, y 8 fórmulas de PbX, haciendo un total de 46 átomos. En la figura 3.30 se muestran diferentes vistas de la geometría utilizada para el sistema grafeno/PbS (001), mostrando también los átomos en los bordes de la celda de simulación.

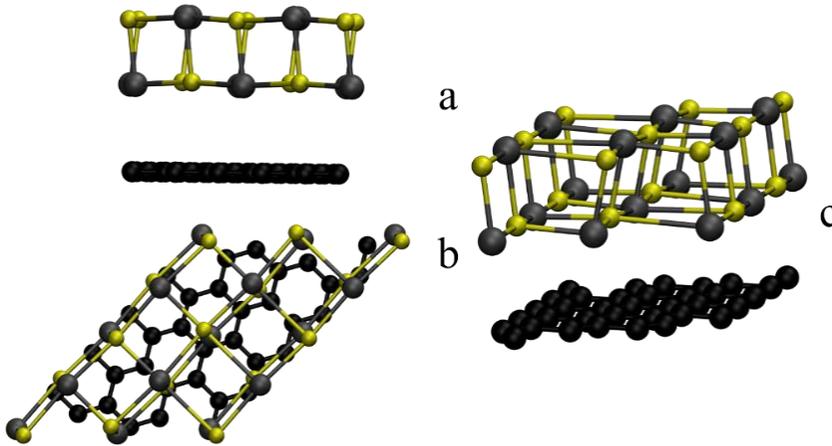


Figura 3.30 Vistas a) lateral, b) superior y c) oblicua del modelo de grafeno/PbS(001). Colores: Pb, gris; S, amarillo; C, negro.

Los cálculos mostrados en esta sección se han realizado usando una malla de puntos  $k$  de  $4 \times 3 \times 1$  para las optimizaciones de geometría y  $12 \times 9 \times 1$  para el cálculo de las densidades de estados y espectros de absorción.

Este tipo de materiales, conocidos como *compuestos de van der Waals*, debido a la alta contribución de las fuerzas de dispersión de London en sus interfases, han despertado gran interés en los últimos años.<sup>81–85</sup> Para poner de manifiesto la importancia de estas interacciones débiles, se calcularon las energías de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ) para cada interfase grafeno/PbX(001) tanto con PBE como con PBE-TS mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Grafeno/PbX(001)}} - E_{\text{Grafeno}} - E_{\text{PbX(001)}} \quad (3.8)$$

donde  $E_{\text{Grafeno/PbX(001)}}$  representa la energía del modelo de la interfase grafeno/PbX(001), y  $E_{\text{Grafeno}}$  y  $E_{\text{PbX(001)}}$  representan las energías de los modelos de grafeno y PbX(001) aislados respectivamente. Con esta definición, magnitudes negativas de  $E_{\text{ads}}$  implican interacciones atractivas.

Yo aquí cambiaría el orden. Si te gusta bien y si no lo dejas como estaba. Lo voy a salvar con otro nombre.

Por otra parte, con el fin de comparar las energías de interacción grafeno-PbX calcularemos de forma separada las energías de interacción entre láminas de grafeno por un lado, y entre capas de PbX, por otro. Debido a la ya mencionada estabilidad mostrada por las bicapas de PbX (001), los modelos de calcogenuro constarán de un número par de capas atómicas mientras que para el grafeno se construyeron modelos de grafeno desde dos hasta cinco láminas de espesor. Usando estos modelos, es posible calcular las energías de interacción entre las capas atómicas de estos materiales de acuerdo a la siguiente definición:

$$E_{\text{slab}} = N \cdot E_{1\text{capa}} + (N - 1) \cdot E_{\text{int}} \quad (3.9)$$

donde  $E_{\text{slab}}$  representa la energía del modelo de *slab* de  $N$  capas,  $E_{1\text{capa}}$  es la energía de una capa atómica (una bicapa atómica para PbX) y  $E_{\text{int}}$  es la energía de interacción media entre las diferentes capas atómicas. Esta expresión puede reorganizarse hasta la ecuación de una recta, quedando de esta forma:

$$E_{\text{slab}} = N \cdot (E_{1\text{capa}} + E_{\text{int}}) - E_{\text{int}} \quad (3.10)$$

de esta forma, representando  $E_{\text{slab}}$  frente a  $N$  se obtiene una recta cuya ordenada en el origen representa el opuesto de la energía de interacción ( $-E_{\text{int}}$ ). La figura 3.31 recoge las rectas de regresión obtenidas cuando se varía tanto el número de capas de PbS (001) como de grafeno, utilizando el funcional PBE-TS.

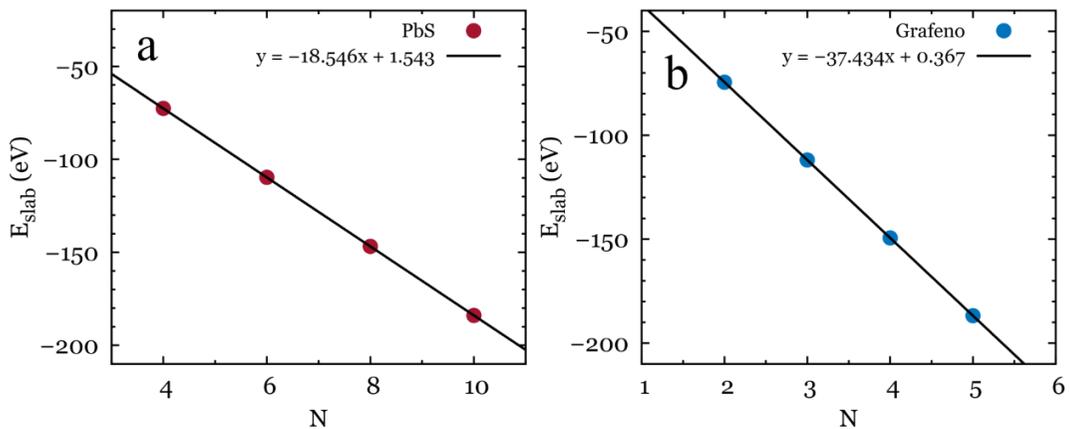


Figura 3.31 Rectas de regresión obtenidas para a) PbS (001) y b) grafeno con PBE-TS.

La tabla 3.10 recoge los valores de energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) y energía de interacción ( $E_{int}$ ) para los sistemas grafeno/PbX (001) utilizando tanto PBE como PBE-TS. Al mismo tiempo se muestran las distancias de adsorción ( $d_{ads}$ ) y de interacción ( $d_{int}$ ) obtenidas con PBE-TS para los sistemas grafeno/PbX (001), PbX (001)/PbX (001) y grafeno/grafeno. Puede observarse como al utilizar el funcional PBE, se obtienen unos valores positivos y pequeños de energía de adsorción, prediciendo un comportamiento prácticamente termoneutro del sistema. Sin embargo, al incorporar las fuerzas de dispersión (PBE-TS), se recupera la correcta descripción de la energética del sistema, prediciendo una interacción atractiva y de un orden de magnitud superior a la predicha por PBE. Estas energías son casi la mitad de la energía de interacción entre planos obtenida tanto para PbX como para el grafeno en sus respectivos materiales, sin embargo, son suficientemente altos para asegurar una estabilidad estructural del sistema. Al mismo tiempo se muestran las distancias de adsorción en los sistemas grafeno/PbX(001), las cuales se encuentran entre 3.62 y 3.74 Å, correspondiéndose a un aumento de unas décimas de Å con respecto a los valores de distancia interplanar mostrados por los materiales constituyentes (3.10 – 3.36 Å).

Tabla 3.10 Parámetros energéticos y estructurales obtenidos para los sistemas grafeno/PbX(001), PbX(001)/PbX(001) y grafeno/grafeno con PBE y PBE-TS. Valores de energía en meV/Å y distancias en Å.

<b>Grafeno/PbX(001)</b>					
	<b>Funcional</b>	<b>PbS</b>	<b>PbSe</b>	<b>PbTe</b>	<b>Grafeno</b>
$E_{ads}$	PBE	+1.0	+1.4	+2.6	-
	PBE-TS	-18.3	-20.4	-19.9	-
$d_{ads}$	PBE-TS	3.62	3.63	3.74	-
$E_{inter}$	PBE-TS	-43.1	-46.1	-42.9	-35.1
	PBE-TS	3.10	3.15	3.29	3.36

Debido a que la corrección de Tkatchenko–Scheffler es una corrección a la energía del sistema, lo cual modifica de forma considerable la superficie de energía potencial del sistema, su efecto en las geometrías de mínima energía es innegable. Sin embargo, los funcionales PBE y PBE-TS predicen las propiedades optoelectrónicas de un sistema de forma idéntica. Por ello, los resultados de estructura electrónica que se presentan a continuación han sido obtenidos añadiendo el acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) debido a la importancia que ha demostrado tener a la hora de obtener la electrónica del sistema.

La figura 3.32a muestra la densidad de estados obtenida para el sistema grafeno/PbS (001) con el funcional PBE-SOC. Su análisis revela que los niveles electrónicos cercanos al nivel de Fermi se componen tanto de niveles del PbS como del grafeno, situándose la banda de valencia del PbS justo por debajo del nivel de Fermi. Los niveles de conducción de estos sistemas empiezan a aparecer justo después del nivel de Fermi, localizándose en el grafeno, que muestra el típico perfil de cono de Dirac a energías justo por debajo y por encima del cero. Los estados de conducción de la lámina de calcogenuro empiezan a aparecer a energías de 1.47 eV.

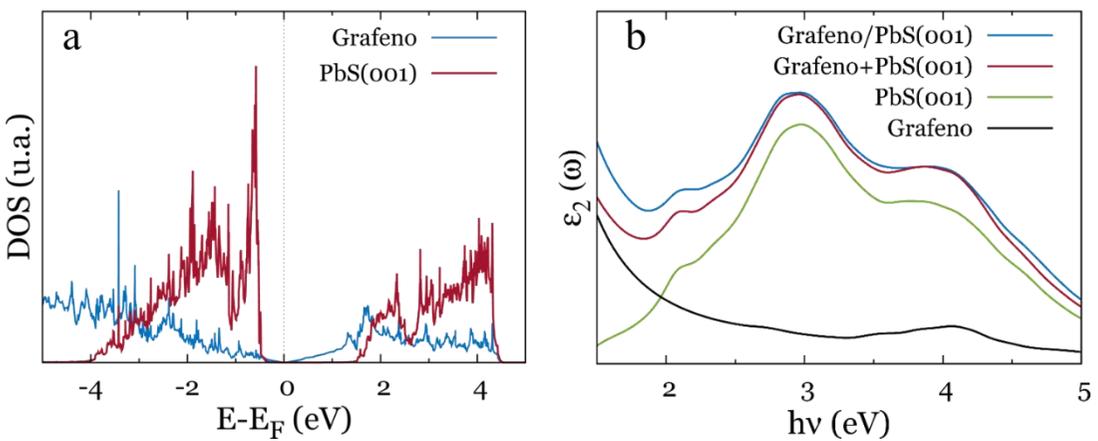


Figura 3.32. a) Densidad de estados y b) espectros de absorción calculados para Grafeno/PbS (001). Resultados obtenidos con PBE-SOC.

La figura 3.32b muestra los espectros de absorción obtenidos tanto para el sistema grafeno/PbS (001) como para sus componentes por separado al igual que la suma de estos

últimos (grafeno+PbS (001)) con el fin de analizar el mecanismo de inyección electrónica mayoritario en estos sistemas. Los mecanismos de inyección electrónica, representados esquemáticamente en la figura 3.33, pueden ser distinguidos analizando las posiciones de las bandas de absorción en el espectro.<sup>86,87</sup> Un mecanismo de inyección indirecto (figura 3.33b) implica la promoción de un electrón desde un estado de valencia del PbX hasta la banda de conducción, seguido de una inyección desde ésta hacia los niveles de conducción del grafeno. Este mecanismo implica unas energías de absorción similares a las que se encuentran en el sistema PbX aislado (figura 3.33a). Por otro lado, el mecanismo de inyección directa implica una promoción directa desde la banda de valencia del calcogenuro hacia los estados de conducción del grafeno (figura 3.33c), implicando energías de absorción menores y, por consiguiente, un desplazamiento hacia el rojo de estas energías.

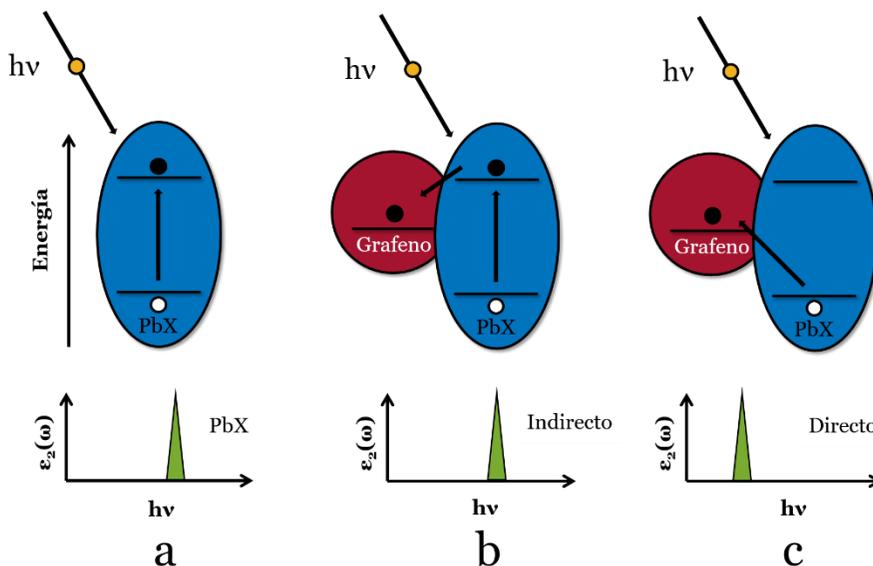


Figura 3.33 Representación esquemática de los mecanismos de inyección electrónica para Grafeno/PbX (001).

Puede observarse en la figura 3.32b como el espectro resultante de la suma de los componentes es ligeramente inferior en intensidad que el mostrado por el sistema global. Merece especial mención la diferencia observada a energías comprendidas entre 1.5 y 2.5 eV, lo cual es compatible con un mecanismo de inyección directa. Por otro lado, a partir de 2.5 eV,

los espectros casan prácticamente a la perfección, señalando un mecanismo de inyección indirecto. Por lo tanto, puede concluirse que el mecanismo de inyección mayoritario en estos sistemas es de carácter indirecto a altas energías, pero con una contribución significativa del mecanismo directo a energías más bajas.

La figura 3.34a muestra el perfil de densidad de estados obtenido para el sistema grafeno/PbSe (001). Puede observarse un comportamiento similar al obtenido anteriormente para el PbS, sin embargo, los niveles más altos de la banda de valencia del calcogenuro se sitúan aún más cerca del nivel de Fermi que para el caso anterior. Al mismo tiempo, los primeros niveles de conducción de la lámina de calcogenuro se localizan a partir de 1.14 eV. Por otro lado, la figura 3.34b muestra los espectros de absorción obtenidos tanto para el sistema completo como para sus componentes por separado y la suma de ellos. Al igual que ocurría para el caso de PbS, la suma de los espectros de los componentes da como resultado un espectro que concuerda en gran proporción con el espectro obtenido para el sistema grafeno/PbSe(001) para todo el rango de energías considerado, diferenciándose ligeramente a energías por debajo de los 2 eV. Con esto, puede concluirse que el principal mecanismo de inyección electrónica presente en este sistema es de carácter indirecto.

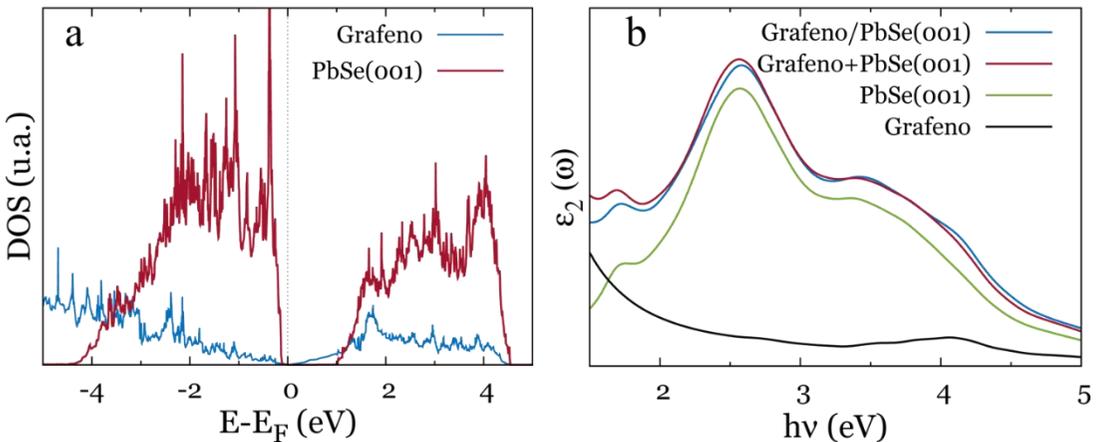


Figura 3.34. a) Densidad de estados y b) espectros de absorción calculados para Grafeno/PbSe (001). Resultados obtenidos con PBE-SOC.

Por último, la figura 3.35a muestra el perfil de densidad de estados obtenido para el sistema grafeno/PbTe (001). En este caso se observa que los niveles más altos en energía de la banda de valencia del calcogenuro se sitúan justo en el nivel de Fermi del sistema, implicando un desplazamiento mayor que el observado para los otros dos calcogenuros. Por otro lado, los primeros niveles de la banda de conducción del PbTe se localizan a partir de los 0.90 eV, apareciendo a energías inferiores que los últimos niveles electrónicos del grafeno, que forman la región lineal próxima a la energía de Fermi. La figura 3.35b muestra los espectros de absorción obtenidos para el sistema grafeno/PbTe (001) y sus componentes por separado y la suma de estos. En este caso, la suma de los espectros de los componentes por separado es ligeramente diferente al espectro del sistema completo a energías por debajo de los 2.5 eV, lo cual implica una componente de mecanismo directo. Sin embargo, al igual que ocurría para los dos PbS y PbSe, el mecanismo de inyección electrónica es mayoritariamente un proceso indirecto.

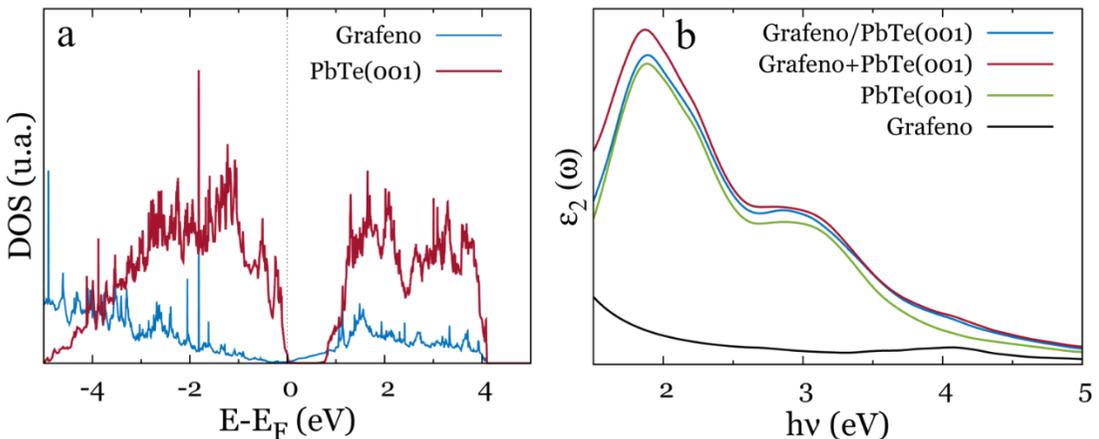


Figura 3.34. a) Densidad de estados y b) espectros de absorción calculados para Grafeno/PbTe (001). Resultados obtenidos con PBE-SOC.

Finalmente se calcularon las cargas de Bader de estos sistemas para analizar la transferencia electrónica que se produce al formarse la interfase. La tabla 3.11 recoge los valores obtenidos con el funcional PBE-TS para las diferentes interfases grafeno/PbX (001). Para empezar, puede observarse como el carácter iónico del enlace se va reduciendo conforme pasamos de

PbS a PbSe y a PbTe, mostrando los cationes Pb unos valores medios de +0.965, +0.853 y +0.634 respectivamente. Los valores de los aniones en estos casos son los opuestos de los valores de los cationes a fin de mantener la electroneutralidad del sistema. Al crearse la interfase, se produce una reestructuración que conlleva una transferencia de densidad electrónica desde la lámina de calcogenuro hasta la lámina de grafeno. Puede observarse como las cargas de Bader obtenidas para los átomos de Pb varían ligeramente, si bien, aumenta para el caso de PbS mientras disminuye ligeramente para PbSe y PbTe. Al mismo tiempo se observa un ligero aumento de las cargas para los aniones X, coincidiendo con una pérdida de la complementariedad con las cargas de los cationes Pb. En conjunto, hay en todos los casos una transferencia de densidad electrónica desde la lámina de PbX al grafeno que aumenta conforme aumenta el tamaño del anión.

Tabla 3.11 Cargas de Bader medias obtenidas con PBE-SOC para grafeno/PbX (001) y sus componentes. La última fila representa la donación electrónica total hacia el grafeno.

Sistema	Átomos	Cargas de Bader ( $e^-$ )		
		PbS	PbSe	PbTe
PbX(001)	Pb	+0.965	+0.853	+0.634
	X	-0.965	-0.853	-0.634
Grafeno/PbX(001)	Pb	+0.967	+0.843	+0.622
	X	-0.962	-0.836	-0.609
Donación total ( $e^-$ )	C	-0.044	-0.058	-0.106

La figura 3.36 muestra las variaciones de densidad electrónica ocurridas en el sistema grafeno/PbS (001) para un isovalor de  $\pm 0.0015$ .

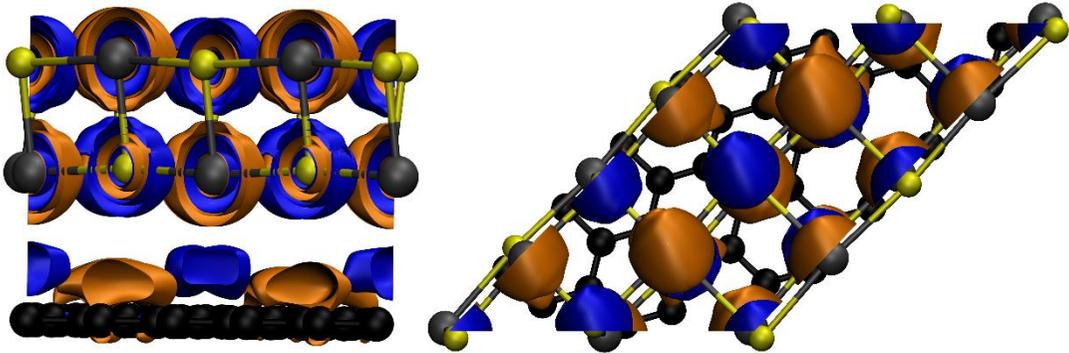


Figura 3.36. Mapas de diferencia de densidad electrónica obtenidas con PBE-SOC para grafeno/PbS (001). Los lóbulos azules (naranjas) implican una ganancia (pérdida) de densidad electrónica.

Puede observarse cómo la lámina de grafeno muestra una ganancia de densidad electrónica (azul) en las zonas de interacción con los átomos de Pb mientras sufre una pérdida (naranja) en los átomos de carbono próximos a los aniones sulfuro. Dado que, en conjunto (ver tabla 3.11) el grafeno gana densidad electrónica, ya que la donación desde los átomos de Pb debe ser dominante. Al mismo tiempo es posible observar una repolarización de la densidad electrónica en los átomos de la lámina de calcogenuro.

### 3.5.2 Nanopartículas.

Con el fin de modelar la interacción entre el grafeno y las nanopartículas de calcogenuros, se escogió un modelo rectangular de grafeno de  $24.61 \times 25.57 \text{ \AA}^2$ . Las nanopartículas escogidas como modelo son las  $(\text{PbX})_{16}(\text{MT})_8$  estudiadas en la sección anterior debido a que presenta el menor coste computacional entre los ligandos estudiados. Las nanopartículas se absorben en el centro del modelo de grafeno, contando el modelo con una altura de  $20 \text{ \AA}$ . Las dimensiones del modelo aseguran la ausencia de interacciones con las imágenes pertenecientes a celdas contiguas (figura 3.37). Los resultados mostrados en esta sección se han obtenido usando una malla de puntos  $k$  de  $2 \times 2 \times 1$  para las optimizaciones de geometría y  $6 \times 6 \times 1$  para los cálculos puntuales.

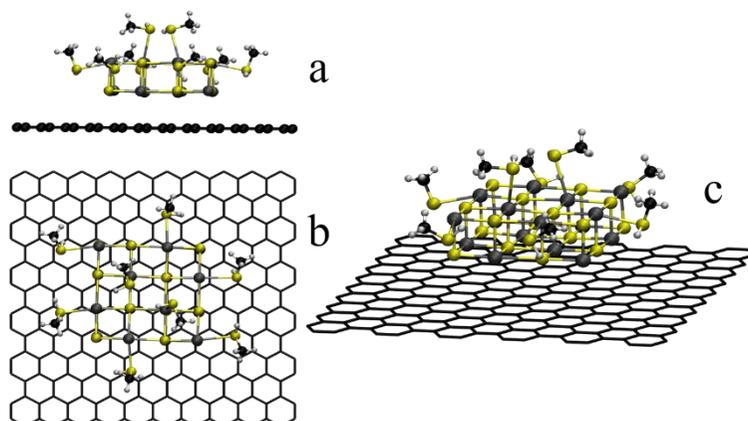


Figura 3.37 Vistas a) lateral, b) superior y c) oblicua del modelo de grafeno/(PbS)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub>.

La tabla 3.12 muestra los valores de energía y distancia de adsorción obtenidos con el funcional PBE-TS para las estructuras optimizadas. En primer lugar se puede observar como la energía de adsorción aumenta en valor absoluto conforme aumenta el volumen del calcogenuro del sistema. Sin embargo, al normalizar estas energías con respecto al área de interacción, marcada por el área del clúster (PbX)<sub>16</sub>, se observa la tendencia contraria, disminuyendo la interacción por unidad de área conforme se consideran calcogenuros más voluminosos. Las distancias de adsorción muestran valores crecientes conforme bajamos en el grupo de los calcogenuros (desde 3.45 hasta 3.54 Å). Estos valores son consistentes con los mostrados anteriormente para las interfases grafeno/PbX(001).

Tabla 3.12 Energías ( $E_{\text{ads}}$ ) y distancias medias de adsorción ( $d_{\text{ads}}$ ) obtenidas para los sistemas grafeno/(PbX)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub> con PBE-TS.

PbX	Grafeno/(PbX) <sub>16</sub> (MT) <sub>8</sub>		
	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$E_{\text{ads}}$ (meV/Å <sup>2</sup> )	$d_{\text{ads}}$ (Å)
PbS	-3.68	-48	3.45
PbSe	-3.72	-45	3.46
PbTe	-3.86	-42	3.54

En este caso, debido al tamaño del sistema y a la cantidad de puntos  $k$  necesarios para reproducir de forma fidedigna la estructura electrónica del grafeno, se descartó la inclusión del acoplamiento espín-órbita (PBE-SOC) debido al alto coste computacional que requiere. Por ello, los resultados mostrados a continuación han sido obtenidos usando la aproximación PBE-TS.

El análisis del perfil de densidad de estados para el sistema grafeno/(PbS)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub>, mostrado en la figura 3.38a, muestra un comportamiento similar al observado para los sistemas grafeno/PbX(001). Los niveles de valencia próximos al nivel de Fermi se componen de niveles pertenecientes tanto al grafeno como a los calcogenuros mientras los estados de conducción de más baja energía se localizan en el grafeno. Los niveles de conducción de las nanopartículas aparecen a diferentes energías según el calcogenuro considerado, apareciendo a partir de 2.17, 1.94 y 1.65 eV para PbS, PbSe y PbTe respectivamente.

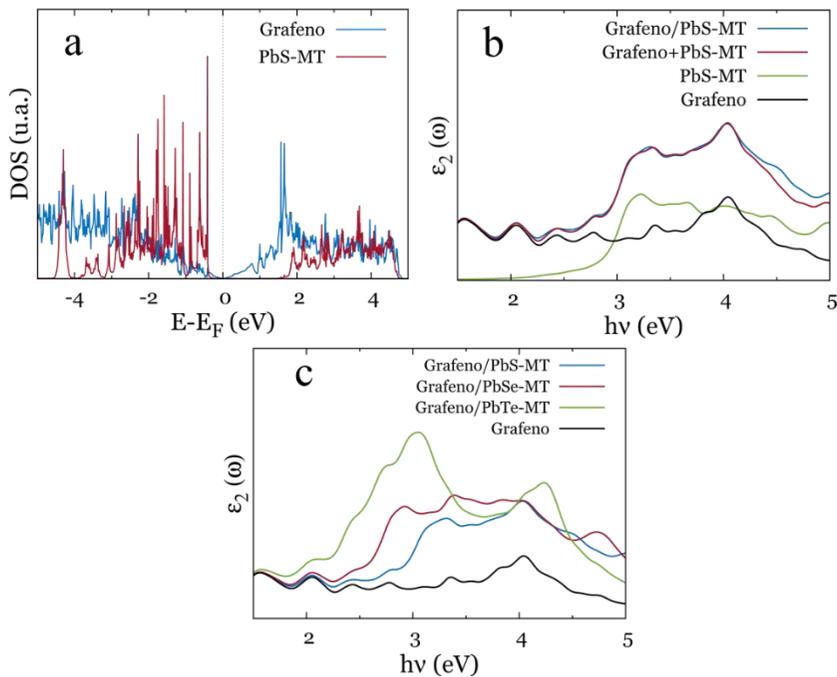


Figura 3.38. a) Densidad de estados y b) espectros de absorción calculados para grafeno/(PbS)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub>. c) Espectros de absorción para los sistemas grafeno/(PbX)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub>. Resultados obtenidos con PBE-TS.

La figura 3.38b muestra los espectros de absorción obtenidos para tanto para el sistema grafeno/(PbS)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub> como para sus partes constituyentes, al mismo tiempo se muestra la suma de estos últimos con el fin de analizar el mecanismo de inyección electrónica predominante en estos sistemas. Puede observarse en la figura 3.38b como el espectro resultante de la suma de los fragmentos del sistema (grafeno+PbS-MT) es prácticamente igual al obtenido con el sistema completo (grafeno/PbS-MT) excepto con algunas discrepancias a energías superiores a 4 eV. La compatibilidad mostrada por estos espectros en prácticamente todo el rango de energías sugiere un mecanismo de inyección electrónica mayoritariamente indirecto. Finalmente, la figura 3.38c recoge los espectros de absorción obtenidos para todos los sistemas grafeno/(PbX)<sub>16</sub>(MT)<sub>8</sub>. Puede observarse como la adsorción de la nanopartícula sobre el grafeno incrementa la actividad óptica del sistema en el rango UV-Vis del espectro electromagnético. De la misma forma que ocurriría para las interfases con superficies (001), la absorción muestra un incremento de intensidad a la par que un desplazamiento hacia el rojo

## 3.6 Referencias

- (1) Androulakis, J.; Todorov, I.; He, J.; Chung, D.-Y.; Dravid, V.; Kanatzidis, M. Thermoelectrics from Abundant Chemical Elements: High-Performance Nanostructured PbSe–PbS. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10920–10927.
- (2) Hicks, L. D.; Harman, T. C.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. Experimental Study of the Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 53.
- (3) Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science* **2002**, *297* (5590), 2229–2232.
- (4) Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Ren, Z. F.; Fleurial, J.-P.; Gogna, P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1043–1053.
- (5) Talapin, D. V.; Murray, C. B. PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors. *Science*. **2005**, *310* (5745), 86–89.

- 
- (6) Nozik, A. J.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; Law, M.; Ellingson, R. J.; Johnson, J. C. Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890.
  - (7) Konstantatos, G.; Sargent, E. H. Nanostructured Materials for Photon Detection. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 391–400.
  - (8) Zogg, H.; Fach, A.; Maissen, C.; Masek, J.; Blunier, S. Photovoltaic Lead-Chalcogenide on Silicon Infrared Sensor Arrays. *Opt. Eng.* **1994**, *33*, 1440.
  - (9) Preier, H. Recent Advances in Lead-Chalcogenide Diode Lasers. *Appl. Phys.* **1979**, *20*, 189–206.
  - (10) Chaudhuri, T. K. A Solar Thermophotovoltaic Converter Using Pbs Photovoltaic Cells. *Int. J. Energy Res.* **1992**, *16*, 481–487.
  - (11) Dornhaus, R.; Nimtz, G.; Schlicht, B. *Narrow-Gap Semiconductors*; Springer-Verlag: Berlin, 1985.
  - (12) Pascher, H.; Bauer, G. *Lead Chalcogenides: Physics & Applications*; Taylor & Francis: New York, 2003.
  - (13) Mitchell, D. L.; Wallis, R. F. Theoretical Energy-Band Parameters for the Lead Salts. *Phys. Rev.* **1966**, *151*, 581–595.
  - (14) Martinez, G.; Schlüter, M.; Cohen, M. L. Electronic Structure of PbSe and PbTe II. Optical Properties. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 660–670.
  - (15) Martinez, G.; Schlüter, M.; Cohen, M. L. Electronic Structure of PbSe and PbTe. I. Band Structures, Densities of States, and Effective Masses. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 651–659.
  - (16) Lin, P. J.; Kleinman, L. Energy Bands of PbTe, PbSe, and PbS. *Phys. Rev.* **1966**, *142*, 478–489.
  - (17) Tung, Y. W.; Cohen, M. L. Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe, and PbTe. *Phys. Rev.* **1969**, *180*, 823–826.
  - (18) Wei, S.-H.; Zunger, A. Electronic and Structural Anomalies in Lead Chalcogenides. *Phys. Rev. B* **1997**, *55* (20).
  - (19) Satta, A.; Gironcoli, S. de. Surface Structure and Core-Level Shifts in Lead Chalcogenide (001) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2000**, *63*, 033302.

- (20) Deringer, V. L.; Dronskowski, R. Stabilities and Reconstructions of Clean PbS and PbSe Surfaces: DFT Results and the Role of Dispersion Forces. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 32.
- (21) Albanesi, E. A.; Okoye, C. M. I.; Rodriguez, C. O.; Peltzer y Blanca, E. L.; Petukhov, A. G. Electronic Structure, Structural Properties, and Dielectric Functions of IV-VI Semiconductors: PbSe and PbTe. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 16589–16595.
- (22) Lach-hab, M.; Papaconstantopoulos, D. A.; Mehl, M. J. Electronic Structure Calculations of Lead Chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 833–841.
- (23) Ma, J.; Jia, Y.; Song, Y.; Liang, E.; Wu, L.; Wang, F.; Wang, X.; Hu, X. The Geometric and Electronic Properties of the PbS, PbSe and PbTe (001) Surfaces. *Surf. Sci.* **2004**, *551*, 91–98.
- (24) Hummer, K.; Grüneis, A.; Kresse, G. Structural and Electronic Properties of Lead Chalcogenides from First Principles. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195211.
- (25) Zhang, Y.; Ke, X.; Chen, C.; Yang, J.; Kent, P. R. C. Thermodynamic Properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-Principles Study. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 024304.
- (26) Svane, A.; Christensen, N. E.; Cardona, M.; Chantis, A. N.; Van Schilfgaarde, M.; Kotani, T. Quasiparticle Self-Consistent GW Calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band Structure and Pressure Coefficients. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 245120.
- (27) Skelton, J. M.; Parker, S. C.; Togo, A.; Tanaka, I.; Walsh, A. Thermal Physics of the Lead Chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe from First Principles. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 205203.
- (28) Deringer, V. L.; Dronskowski, R. Stabilities and Reconstructions of PbTe Crystal Surfaces from Density-Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24455–24461.
- (29) Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1944**, *30*, 244–247.
- (30) Madelung, O. *Semiconductors : Group IV Elements and III-V Compounds*; Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 2005.
- (31) Knight, K. S. A High-Resolution Neutron Powder Diffraction Investigation of Galena (PbS) between 10 K and 350 K: No Evidence for Anomalies in the Lattice Parameters or Atomic Displacement Parameters in Galena or Altaite (PbTe) at Temperatures Corresponding to the Saturation of Cation Disorder. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 385403.

- 
- (32) Peresada, G. I.; Ponyatovskii, E. G.; Sokolovskaya, Z. D. Pressure Dependence of the Elastic Constants of PbS. *Phys. Status Solidi* **1976**, *35*, K177–K180.
- (33) Medzhidov, R. A. Thermodynamic and Elastic Properties of Lead Chalcogenides. *High Temp. High Press.* **1989**, *21*, 643–646.
- (34) Satta, A.; Gironcoli, S. de. Surface Structure and Core-Level Shifts in Lead Chalcogenide (001) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2000**, *63*, 033302.
- (35) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (36) Suárez, J. A.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Sanz, J. F. Structural, Electronic and Optical Properties of Copper, Silver and Gold Sulfide: A DFT Study. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 70.
- (37) Dasgupta, N. P.; Lee, W.; Prinz, F. B. Atomic Layer Deposition of Lead Sulfide Thin Films for Quantum Confinement. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3973–3978.
- (38) Tasker, P. W. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1979**, *12*, 4977–4984.
- (39) Fang, C.; van Huis, M. A.; Vanmaekelbergh, D.; Zandbergen, H. W. Energetics of Polar and Nonpolar Facets of PbSe Nanocrystals from Theory and Experiment. *ACS Nano* **2010**, *4*, 211–218.
- (40) Choi, H.; Ko, J.-H.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. Steric-Hindrance-Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots: Understanding Size-Dependent Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5278–5281.
- (41) Kim, C.-E.; Tak, Y.-J.; Butler, K. T.; Walsh, A.; Soon, A. Lattice-Mismatched Heteroepitaxy of IV-VI Thin Films on PbTe(001): An *Ab Initio* Study. *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 085307.
- (42) Kendelewicz, T.; Liu, P.; Brown, G. E.; Nelson, E. J. Atomic Geometry of the PbS(100) Surface. *Surf. Sci.* **1998**, *395* (2–3), 229–238.
- (43) Lazarides, A. A.; Duke, C. B.; Paton, A.; Kahn, A. Determination of the Surface Atomic Geometry of PbTe(100) by Dynamical Low-Energy Electron-Diffraction Intensity Analysis. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 14895–14905.
- (44) Kanazawa, H.; Adachi, S. Optical Properties of PbS. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5997–6001.

- (45) R.P. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. In *Engineering and Science*; 22–36.
- (46) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- (47) Gorer, S.; Hodes, G. Quantum Size Effects in the Study of Chemical Solution Deposition Mechanisms of Semiconductor Films. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5338–5346.
- (48) Schaller, R. D.; Klimov, V. I. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
- (49) Moreels, I.; Lambert, K.; De Muynck, D.; Vanhaecke, F.; Poelman, D.; Martins, J. C.; Allan, G.; Hens, Z. Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6101–6106.
- (50) Márquez, A. M.; Pacheco, L. C.; Sanz, J. F. Structural and Electronic Properties of Lead Sulfide Quantum Dots from Screened Hybrid Density Functional Calculations Including Spin–orbit Coupling Effects. *Theor. Chem. Acc.* **2017**, *136*, 58.
- (51) Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773.
- (52) Lipovskii, A.; Kolobkova, E.; Petrikov, V.; Kang, I.; Olkhovets, A.; Krauss, T.; Thomas, M.; Silcox, J.; Wise, F.; Shen, Q.. Synthesis and Characterization of PbSe Quantum Dots in Phosphate Glass. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3406–3408.
- (53) Zeng, Q.; Shi, J.; Jiang, G.; Yang, M.; Wang, F.; Chen, J. Structures and Optical Absorptions of PbSe Clusters from *Ab Initio* Calculations. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094305.
- (54) Parvathi, M. M.; Arivazhagan, V.; Rajesh, S. Quantum Size Effect on the Layer by Layer Assembly of PbTe–InSe Multilayer Nanocomposite Structures. *J. Alloys Compd.* **2015**, *646*, 96–100.
- (55) Weigang Lu; Jiye Fang, Kevin L. Stokes and Lin, J. Shape Evolution and Self Assembly of Monodisperse PbTe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11798.
- (56) Robertson, A. W.; Ford, C.; He, K.; Kirkland, A. I.; Watt, A. A. R.; Warner, J. H. PbTe Nanocrystal Arrays on Graphene and the Structural Influence of Capping Ligands. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1567–1575.
- (57) Hanrath, T.; Veldman, D.; Choi, J. J.; Christova, C. G.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A.

- 
- J. PbSe Nanocrystal Network Formation during Pyridine Ligand Displacement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 244–250.
- (58) Urban, J. J.; Talapin, D. V.; Elena V. Shevchenko, A.; Christopher B. Murray. Self-Assembly of PbTe Quantum Dots into Nanocrystal Superlattices and Glassy Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3248–3255.
- (59) Suárez, J. A.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Sanz, J. F. Effects of the Capping Ligands, Linkers and Oxide Surface on the Electron Injection Mechanism of Copper Sulfide Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14580–14587.
- (60) Amaya Suárez, J.; Plata, J. J.; Márquez, A. M.; Fernández Sanz, J. Ag<sub>2</sub>S Quantum Dot-Sensitized Solar Cells by First Principles: The Effect of Capping Ligands and Linkers. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7290–7296.
- (61) Nadler, R.; Sanz, J. F. Simulating the Optical Properties of CdSe Clusters Using the RT-TDDFT Approach. *Theor. Chem. Acc.* **2013**, *132*, 1342.
- (62) Nadler, R.; Sanz, J. F. Effect of Capping Ligands and TiO<sub>2</sub> Supporting on the Optical Properties of a (CdSe)<sub>13</sub> Cluster. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1218–1227.
- (63) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Intercalation Compounds of Graphite. *Adv. Phys.* **1981**, *30*, 139–326.
- (64) Jang, B. Z.; Zhamu, A. Processing of Nanographene Platelets (NGPs) and NGP Nanocomposites: A Review. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5092–5101.
- (65) Chen, G.; Wu, D.; Weng, W.; Wu, C. Exfoliation of Graphite Flake and Its Nanocomposites. *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 619–621.
- (66) Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional Polypropylene Composites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1446–1452.
- (67) Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224.
- (68) Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2*, 463–470.
- (69) Cristina Gómez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, Marko Burghard, and; Klaus Kern. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano. Lett.* **2007**, *7*, 3499–3503.

- (70) Jishan Wu; Wojciech Pisula, and; Müllen, K. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- (71) Chen, F.; Tao, N. J. Electron Transport in Single Molecules: From Benzene to Graphene. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429–438.
- (72) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- (73) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* **2004**, *306*, 666–669.
- (74) Ubani, C. A.; Ibrahim, M. A.; Teridi, M. A. M.; Sopian, K.; Ali, J.; Chaudhary, K. T. Application of Graphene in Dye and Quantum Dots Sensitized Solar Cell. *Sol. Energy* **2016**, *137*, 531–550.
- (75) Guo, C. X.; Yang, H. B.; Sheng, Z. M.; Lu, Z. S.; Song, Q. L.; Li, C. M. Layered Graphene/Quantum Dots for Photovoltaic Devices. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 3014–3017.
- (76) Jiang, G.; Su, Y.; Li, M.; Hu, J.; Zhao, B.; Yang, Z.; Wei, H. Synthesis and Optoelectronic Properties of Reduced Graphene Oxide/InP Quantum Dot Hybrids. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 97861–97864.
- (77) Bi, E.; Su, Y.; Chen, H.; Yang, X.; Yin, M.; Ye, F.; Li, Z.; Han, L. A Hybrid Catalyst Composed of Reduced Graphene Oxide/Cu<sub>2</sub>S Quantum Dots as a Transparent Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9075–9078.
- (78) Su, Y.; Lu, X.; Xie, M.; Geng, H.; Wei, H.; Yang, Z.; Zhang, Y. A One-Pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Cu<sub>2</sub>S Quantum Dot Hybrids for Optoelectronic Devices. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8889.
- (79) He, J.; Wu, D.; Gao, Z.; Xu, F.; Jiang, S.; Zhang, S.; Cao, K.; Guo, Y.; Jiang, K. Graphene Sheets Anchored with High Density TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Application in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 2068–2072.
- (80) Gong, C.; Robertson, A. W.; He, K.; Ford, C.; Watt, A. A. R.; Warner, J. H. Interactions of Pb and Te Atoms with Graphene. *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 7442–7448.
- (81) Zeng, X.; Xiao, X.; Zhang, W.; Wan, C.; Wang, H. Interfacial Charge Transfer and Mechanisms of Enhanced Photocatalysis of an Anatase TiO<sub>2</sub>(001)-MoS<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposite: A First-Principles Investigation. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *126*, 43–51.

- 
- (82) Caccia, M.; Giuranno, D.; Molina-Jorda, J. M.; Moral, M.; Nowak, R.; Ricci, E.; Sobczak, N.; Narciso, J.; Fernández Sanz, J. Graphene Translucency and Interfacial Interactions in the Gold/Graphene/SiC System. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3850–3855.
- (83) Gao, H.; Li, X.; Lv, J.; Liu, G. Interfacial Charge Transfer and Enhanced Photocatalytic Mechanisms for the Hybrid Graphene/Anatase TiO<sub>2</sub> (001) Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16022–16027.
- (84) Zan, W.; Geng, W.; Liu, H.; Yao, X. Influence of Interface Structures on the Properties of Molybdenum Disulfide/Graphene Composites: A Density Functional Theory Study. *J. Alloys Compd.* **2015**, *649*, 961–967.
- (85) Niu, M.; Cheng, D.; Cao, D. Understanding the Mechanism of Photocatalysis Enhancements in the Graphene-like Semiconductor Sheet/TiO<sub>2</sub> Composites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5954–5960.
- (86) Sánchez-de-Armas, R.; Oviedo, J.; San Miguel, M. Á.; Sanz, J. F. Direct vs Indirect Mechanisms for Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11293–11301.
- (87) Sánchez-de-Armas, R.; San-Miguel, M. A.; Oviedo, J.; Sanz, J. F. Direct vs. Indirect Mechanisms for Electron Injection in DSSC: Catechol and Alizarin. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *975*, 99–105.



# Capítulo IV

# KNbO<sub>3</sub>

## 4.1 Introducción

Las perovskitas ferroeléctricas de óxidos,  $\text{ABO}_3$ , combinan una fuerte polarización espontánea con un amplio rango de estabilidad térmica, química y mecánica.<sup>1,2</sup> Además, la disponibilidad de métodos de bajo coste para su síntesis y fabricación, hace de estos materiales unos candidatos muy atractivos desde un punto de vista económico para nuevos dispositivos fotovoltaicos. Este es el motivo por el cual las eficiencias de conversión de estas celdas solares hayan aumentado rápidamente desde 0.28% hasta 8.1 % en menos de 7 años.<sup>3,4</sup>

Sin embargo, las perovskitas de óxidos presentan algunos inconvenientes que deben ser superados a la hora de abordar el diseño de una celda solar basada en estos materiales. Los amplios valores de *band gap* que presentan estos materiales siguen siendo uno de los mayores obstáculos a la hora de alcanzar altos valores de eficiencia. Debido a que estos materiales muestran valores de *gap* entorno a los 2 o 3 eV, la mayor parte de la actividad óptica de estos materiales reside en el rango ultravioleta del espectro electromagnético, una región donde la emisión solar decae rápidamente. Con el fin de aprovechar el máximo rango del espectro solar, es necesario reducir los valores de *band gap* de estos compuestos a valores próximos a 1.5 eV.

Para este fin, se han propuesto diferentes estrategias a lo largo de los años.<sup>5</sup> Por ejemplo, la rotación en la dirección de la polarización espontánea que conlleva la transición estructural desde la fase romboédrica a la tetragonal, produce una reducción de hasta 1.2 eV en el *band gap*.<sup>6</sup> Otro mecanismo descrito es el dopado del material con diferentes elementos que ocupen las posiciones de los cationes A y B.<sup>7-14</sup> Una alternativa a estos métodos de modificación química es la deformación de la estructura mediante una tensión aplicada cuando la perovskita se encuentra en forma de finas capas.<sup>15</sup>

Los métodos basados en la deformación de capas finas son utilizados frecuentemente con el fin de realzar las propiedades de un material. Los sistemas que se encuentran sometidos a una tensión son capaces de mostrar propiedades que parecieran imposibles de combinar como la ferroelectricidad y la topología de bandas.<sup>16</sup> Para el caso de las capas finas de perovskitas de

óxidos, la deformación se suele controlar mediante su crecimiento epitaxial sobre un material soporte que impone un desajuste en los parámetros de red.<sup>17</sup> Por lo tanto, el sustrato juega un doble papel en estas celdas solares, modificando primero las propiedades electrónicas del material ferroeléctrico y actuando como uno de los electrodos de la celda. A pesar de que en los últimos años se han obtenido resultados muy prometedores<sup>18,19</sup> y de que se hayan introducido nuevas técnicas para modificar la tensión-deformación en los materiales ferroeléctricos,<sup>20-23</sup> el limitado número de sustratos disponibles impide una capacidad de ajuste a la carta de las capas finas de óxidos ferroeléctricos. Además, la búsqueda de un sustrato óptimo para un ferroeléctrico específico requiere de un análisis de las propiedades estructurales y electrónicas de ambos materiales en la interfase. Esta tarea, muy costosa tanto en tiempo como en recursos, no puede ser abordada mediante ensayo y error desde el punto de vista experimental, por lo tanto, es necesario una aproximación teórica para acelerar la búsqueda e identificación de potenciales candidatos.

En este capítulo se realiza un estudio de las propiedades optoelectrónicas de  $\text{KNbO}_3$  tanto en sólido como cuando se encuentra formando finas capas con el fin de modelar un sistema de celda solar de perovskita. Estas capas son adsorbidas sobre unos sustratos modelo que han sido seleccionados y modelados obedeciendo a la metodología propuesta en la sección del capítulo II. Para hallar los posibles candidatos a sustrato, se han utilizado bases de datos de materiales para hacer una criba de materiales y seleccionar solo aquellos que permiten un crecimiento óptimo del  $\text{KNbO}_3$ . Finalmente, se estudian las propiedades ópticas de estos sistemas, prestando especial atención a sus densidades de estados, espectros de absorción y modelos de alineamiento de bandas.

## 4.2 Búsqueda automática de sustratos

Para buscar posibles materiales candidatos a soporte, se ha utilizado la base de datos de materiales *Materials Project* mediante su aplicación *Materials Application Programming Interface*.<sup>24</sup> La búsqueda incluye materiales semiconductores y aislantes que pertenecen a diferentes estructuras cristalinas prototipo como anatasa, blenda, diamante, fluorita, halita y wurtzita. Solo se han tenido en cuenta los polimorfos más estables, seleccionándose aquellos

compuestos con una energía de descomposición  $E_{\text{desc}} < 0.1$  eV/átomo. Los modelos de *slab* se han construido teniendo en cuenta los planos más estables y las construcciones de Wulff para cada prototipo (tabla 4.1)

Tabla 4.1. Fórmula, símbolos de Pearson, grupo espacial de simetría y planos explorados para cada prototipo.

Prototipo	Fórmula	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Planos
Anatasa	$\text{AB}_2$	tI12	141	(101), (001) <sup>25</sup>
Blenda	AB	cF8	216	(110) <sup>26,27</sup>
Diamante	A	cF8	227	(100), (110), (111) <sup>28,29</sup>
Fluorita	$\text{AB}_2$	cF12	225	(100), (110), (111) <sup>30,31</sup>
Halita	AB	cF8	225	(100), (110), (111) <sup>32</sup>
Wurtzita	AB	hP4	186	(110) <sup>33</sup>

Los óxidos ferroeléctricos son frágiles y tienden a quebrar con poca tensión aplicada,<sup>34,35</sup> sin embargo, las capas finas de estos materiales presentan valores de resistencia mecánica mucho más altos que en sus formas tridimensionales volumétricas (*bulk*). Existen resultados disponibles sobre interfases  $\text{BiFeO}_3/\text{YAlO}_3$  con una deformación de hasta un 6%.<sup>36,37</sup> Teniendo esto en cuenta, todos los modelos estudiados en este capítulo han sido construidos considerando un desajuste moderado entre las fases ( $\epsilon_u, \epsilon_\alpha < 5\%$ ) y  $A_{\text{max}}=100 \text{ \AA}^2$ , lo que reduce el tamaño de los sistemas, por debajo de los 250 átomos.

Los resultados mostrados en este capítulo han sido obtenidos usando mallas de puntos  $k$  que cumplieran una relación constante de 5000 puntos  $k$  por átomo.

## 4.3 Efectos de la deformación

Debido a su estabilidad bajo condiciones normales y a sus propiedades electrónicas, el polimorfo de  $\text{KNbO}_3$  tetragonal fue elegido como objeto de estudio. La simetría de esta estructura se denota como  $P4mm$  en la notación de Hermann-Mauguin o  $99$  en la notación

internacional cristalográfica. En ella, cada átomo de potasio ocupa los vértices de la celda, cada átomo de oxígeno los centros de las caras y el átomo de niobio ocupa la posición central de la celda pero ligeramente desplazado hacia arriba respecto al plano de los cuatro oxígenos ecuatoriales (figura 4.1). Este desplazamiento causa la aparición del momento dipolar permanente en el material. En los últimos años, se ha estudiado la estructura de este polimorfo desde un punto de vista teórico utilizando varias aproximaciones basadas en la DFT.<sup>7,38,39</sup> En nuestro caso, se ha hecho uso de la metodología DFT+U utilizando el funcional PBE con un valor de  $U_{\text{eff}}$  para los niveles  $4d$  del Nb de 2.1 eV siguiendo los estándares de AFLOW.<sup>40</sup>

Observando la tabla 4.2 se puede comprobar que los resultados obtenidos con PBE+U para los parámetros estructurales, concuerdan en gran medida con los resultados experimentales y con estudios teóricos previos.

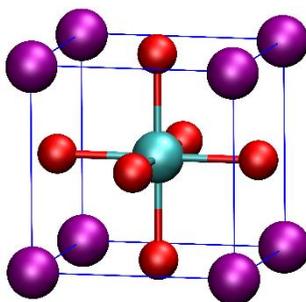


Figura 4.1. Celda unidad de  $\text{KNbO}_3$  tetragonal. Colores: K, violeta; Nb, cian; O, rojo.

En la tabla 4.2 aparecen también los valores de *band gap* obtenidos para este sistema con diferentes funcionales. Se puede observar una discrepancia significativa entre los valores arrojados por cada metodología y los valores experimentales. LDA predice un *band gap* comprendido entre 1.4 y 1.5 eV,<sup>7,38</sup> sin embargo los valores experimentales encontrados se encuentran entre 3.08 y 3.30 eV.<sup>41,42</sup> El uso de funcionales híbridos más costosos no asegura una mejora sistemática de la descripción del sistema, tal y como se puede comprobar en la diferencia de 0.68 eV existente entre los valores de HSE06 con un 30 % de intercambio exacto HF (3.23 eV)<sup>39</sup> y el HSE06 estándar (2.55 eV).<sup>7</sup> En nuestro caso, la aproximación PBE+U ofrecen un compromiso entre la mejora de resultados con respecto a LDA sin llegar a ser tan caras computacionalmente como las metodologías híbridas.

Tabla 4.2. Parámetros de red y *band gap* obtenidos con PBE+U y comparación con otros resultados teóricos y experimentales.

Funcional	a (Å)	c (Å)	a/c	$E_g$ (eV)
LDA <sup>39</sup>	3.945	3.989	1.011	1.40-1.50 <sup>7,38</sup>
PBEsol <sup>39</sup>	3.969	4.058	1.022	1.50
PBE+U	3.998	4.022	1.006	1.75
HSE06 <sup>7</sup>	-	-	-	2.66
HSE06 (30%) <sup>39</sup>	-	-	-	3.23
Experimental <sup>43</sup>	3.997	4.063	1.017	3.08-3.30 <sup>41,42</sup>

A continuación se hizo un estudio sobre las modificaciones que sufre la estructura electrónica del sólido cuando se le aplica tensión. Para ello se analizó la variación del *band gap* con respecto a la deformación del sistema. Con el fin de describir un sistema de  $\text{KNbO}_3$  de capa fina, se hizo uso de un modelo de *slab* (001) de 1x1 y 2 capas atómicas de espesor. En este modelo, las dimensiones en la dirección  $z$  de la celda aseguran la ausencia de interacción con las imágenes vecinas. A pesar del escaso espesor de este modelo, estas finas capas muestran valores considerables de ferroelectricidad. En la figura 4.3 se pueden observar los valores de *band gap* obtenidos para una deformación de entre el -5 y el 5% con respecto a los parámetros de red en equilibrio. Valores de deformación negativos (positivos) implican una contracción (expansión) del sistema. Se puede observar como el *gap* se modifica en 0.46 eV, entre los 1.85 eV obtenidos para -5 % y los 1.39 eV obtenidos para 5 %. Una tendencia muy similar se obtiene para el modelo de capa fina, donde el *gap* varía entre los 1.68 eV para -5 % y los 1.40 eV para 5 %.

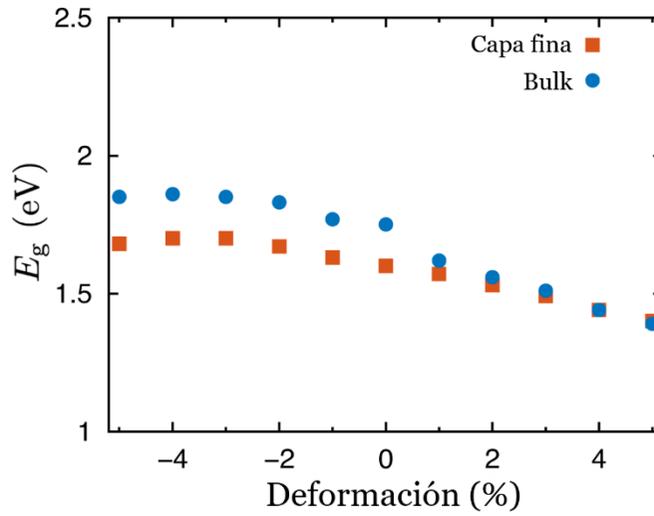


Figura 4.3. Valores de *band gap* PBE+U con respecto a la deformación para *bulk* y capa fina.

Estos valores de *band gap* corresponden a la transición indirecta desde los puntos M y A hasta el punto  $\Gamma$  como se puede observar en la figura 4.4.

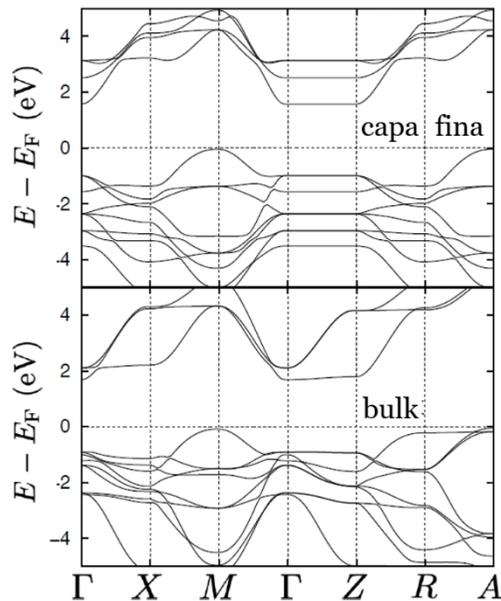


Figura 4.4. Estructura de bandas para  $\text{KNbO}_3$  *bulk* y capa fina.

Estos resultados concuerdan con otros estudios experimentales previos.<sup>42</sup> Para deformaciones negativas, tanto para el *bulk* como para capa fina, las energías de las bandas en el punto  $\Gamma$  y en Z se vuelven degeneradas. Observando de nuevo la figura 4.3 puede observarse algo interesante. Los sustratos que impongan una deformación negativa (contracción) reducen el *gap* del sistema. Esta contracción implica un aumento de la polarización del sólido, tal y como ha sido reportado anteriormente,<sup>7,44</sup> obteniéndose un mayor efecto fotovoltaico.

## 4.4 Crecimiento epitaxial

### 4.4.1 Sustratos prototipo

Tal y como se menciona en la metodología, se realizó una búsqueda de posibles sólidos candidatos a ocupar el rol de soporte. Cada uno de estos materiales impone diferentes deformaciones en la estructura de la capa fina de  $\text{KNbO}_3$  a la par que ofrecen diferentes propiedades electrónicas. Los sólidos seleccionados pertenecen a seis estructuras prototipo: anatasa, blenda, diamante, fluorita, halita y wurtzita. La tabla 4.3 recoge todos los sólidos seleccionados, incluyendo los errores en los parámetros de red, las superficies seleccionadas para la creación del modelo, el *band gap* total del sistema y el tipo de heterounión formada.

Se generaron un total de 43 estructuras, formadas por dos capas atómicas de  $\text{KNbO}_3$  (001) y seis capas atómicas de la superficie del sustrato correspondiente (figura 4.5). El modelo de dos capas de ferroeléctrico fue elegido considerando que incluso capas ultrafinas de estos materiales exhiben una ferroelectricidad significativa.<sup>45</sup>

Tabla 4.3. Lista de sustratos escogidos para  $\text{KNbO}_3$  (001).

Sustrato	Prototipo	Plano	$\epsilon_a(\%)$	$\epsilon_b(\%)$	$\epsilon_\alpha(\%)$	$E_g$ (eV)	Unión
$\text{SnO}_2$	Anatasa	(001)	0.83	0.83	0	0	III
$\text{NbO}_2$	Anatasa	(001)	1.22	1.22	0	0	III
Ge	Diamante	(110)	1.27	-4.52	0	0	III
$\text{CdF}_2$	Fluorita	(100)	-3.48	-3.48	0	0	III

Sustrato	Prototipo	Plano	$\epsilon_a(\%)$	$\epsilon_b(\%)$	$\epsilon_\alpha(\%)$	$E_g$ (eV)	Unión
CaF <sub>2</sub>	Fluorita	(100)	-3.07	-3.07	0	1.85	I <sub>cf</sub>
Cu <sub>2</sub> S	Fluorita	(100)	-2.42	-2.42	0	0	III
Na <sub>2</sub> O	Fluorita	(100)	-1.68	-1.68	0	0	III
HgF <sub>2</sub>	Fluorita	(100)	-0.67	-0.67	0	0	III
Li <sub>2</sub> S	Fluorita	(100)	0.54	0.54	0	0	III
SrF <sub>2</sub>	Fluorita	(100)	3.08	3.08	0	2.50	I <sub>cf</sub>
KF	Halita	(001)	-4.69	-4.69	0	1.27	I <sub>cf</sub>
MgSe	Halita	(001)	-3.16	-3.16	0	1.67	II <sub>cf</sub>
LiBr	Halita	(001)	-3.12	-3.12	0	1.81	II <sub>cf</sub>
BaO	Halita	(001)	-1.33	-1.33	0	1.24	II <sub>cf</sub>
AgCl	Halita	(001)	-1.20	-1.20	0	1.61	I <sub>cf</sub>
GeSe	Halita	(001)	-0.44	-0.44	0	0.71	I <sub>s</sub>
TlF	Halita	(001)	-0.17	-0.17	0	1.89	I <sub>cf</sub>
NaCl	Halita	(001)	0.02	0.02	0	1.83	I <sub>cf</sub>
KH	Halita	(001)	0.10	0.10	0	1.63	II <sub>cf</sub>
CaS	Halita	(001)	0.45	0.45	0	0.60	II <sub>cf</sub>
RbF	Halita	(001)	0.85	0.85	0	1.79	I <sub>cf</sub>
YSe	Halita	(001)	1.61	1.61	0	0	III
SnAs	Halita	(001)	2.08	2.08	0	0	III
YAs	Halita	(001)	2.56	2.56	0	0	III
AgBr	Halita	(001)	2.83	2.83	0	1.68	II <sub>cf</sub>
SnS	Halita	(001)	2.83	2.83	0	0.25	II <sub>cf</sub>
LaS	Halita	(001)	3.30	3.30	0	0	III
CaSe	Halita	(001)	4.81	4.81	0	0.17	II <sub>cf</sub>
TlF	Halita	(110)	-0.16	-0.16	0	1.89	I <sub>cf</sub>
RbF	Halita	(110)	0.85	-4.92	0	2.12	I <sub>cf</sub>
LiF	Halita	(110)	1.48	-4.33	0	1.97	I <sub>cf</sub>
YSe	Halita	(110)	1.61	-4.20	0	0	III
SnAs	Halita	(110)	2.08	-3.75	0	0	III

Sustrato	Prototipo	Plano	$\epsilon_a(\%)$	$\epsilon_b(\%)$	$\epsilon_\alpha(\%)$	$E_g$ (eV)	Unión
YAs	Halita	(110)	2.56	-3.31	0	0	III
AgBr	Halita	(110)	2.83	-3.05	0	1.65	I <sub>s</sub>
SnS	Halita	(110)	2.83	-3.05	0	1.07	II <sub>cf</sub>
LaS	Halita	(110)	3.30	-2.61	0	0	III
ZnS	Wurzita	(110)	-4.37	4.66	0	1.91	II <sub>s</sub>
LaN	Wurzita	(110)	2.71	-1.26	0	0.41	II <sub>cf</sub>
BeO	Blenda	(110)	-4.97	0.80	0	2.55	II <sub>cf</sub>
ZnSe	Blenda	(110)	0.91	-4.86	0	1.65	I <sub>cf</sub>
GaAs	Blenda	(110)	1.04	-4.73	0	0.87	I <sub>s</sub>
CdS	Blenda	(110)	4.39	-1.57	0	1.35	II <sub>s</sub>

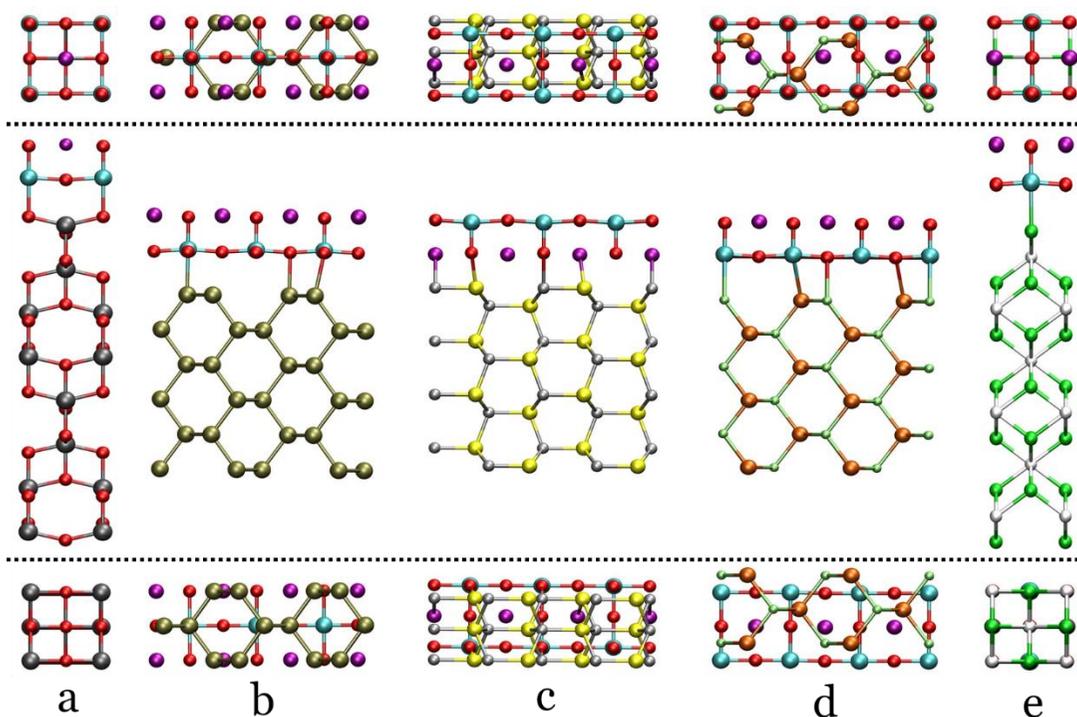


Figura 4.5. Vistas superior (arriba), lateral (medio) e inferior (abajo) de los modelos de interfase para crecimiento epitaxial de capas finas de  $\text{KNbO}_3$  con diferentes prototipos. a) anatasa; b) diamante; c) blenda; d) wurtzita y e) fluorita. Colores: K, morado; Nb, cian; O, rojo; Sn, gris; Ge, verde oscuro, Zn, plateado; S, amarillo; Ga, naranja; As, verde claro; Ca, blanco; F, verde.

Como geometría inicial se probaron varias posibilidades con el objetivo de evitar mínimos locales de energía y asegurar la búsqueda del mínimo global del sistema. La figura 4.6a muestra la distribución de las diferentes estructuras obtenidas de acuerdo con los desajustes en los vectores superficiales  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$ .

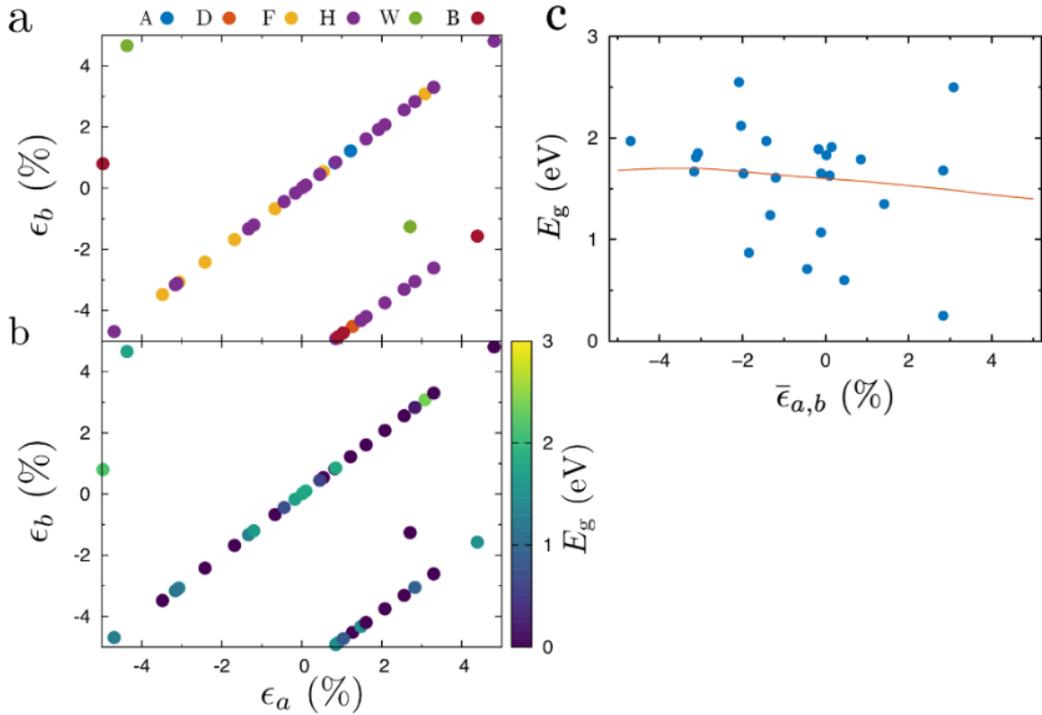


Figura 4.6. a) Desajustes  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_b$  entre la capa fina de  $\text{KNbO}_3$  y los sustratos seleccionados. Prototipos: A=Anatasa; D=Diamante; F=Fluorita; H=Halita; W=Wurtzita y B=Blenda. b) *Band gaps* para las interfases sustrato/ $\text{KNbO}_3$ . c) *Band gaps* para las diferentes interfases (puntos azules) y para la capa fina de  $\text{KNbO}_3$  (línea naranja con respecto a los desajustes medios).

La estructura electrónica del sistema se exploró mediante el estudio de la densidad de estados y valores de *band gap* (figura 4.6b). Un 37% de los sistemas estudiados muestran un comportamiento metálico. El valor medio del *band gap* del resto de sistemas es de 1.54 eV, lo que conlleva una reducción de 0.21 eV respecto al valor del  $\text{KNbO}_3$  *bulk*. Con el fin de asegurar que la reducción del *band gap* es debido a la deformación impuesta por el sustrato, la figura 4.6c muestra los valores de *band gap* obtenidos para la capa fina de  $\text{KNbO}_3$  (línea naranja) y para los sistemas sustrato/capa fina en función de la deformación impuesta. De esta

figura no puede extraerse una clara tendencia. Los valores obtenidos más altos pertenecen a los sistemas  $\text{BeO}/\text{KNbO}_3$ , con 2.55 eV y  $\text{SrF}_2/\text{KNbO}_3$  con 2.5 eV, presentando estos sustratos desajustes medios del -2.09 y 3.08% respectivamente. Por otro lado, las interfaces con los valores más pequeños de *gap* corresponden a  $\text{LaN}/\text{KNbO}_3$  con 0.41 eV, y  $\text{SnS}/\text{KNbO}_3$  con 0.25 eV. Estos sustratos imponen desajustes medios de 0.73 y 2.83% respectivamente. Claramente, los valores obtenidos no siguen la misma tendencia clara de los modelos de capa fina, por lo que, debe haber más factores implicados que determinen las propiedades electrónicas de la interfase.

Otro de los factores a tener en cuenta es el alineamiento de las bandas entre el sustrato y la capa fina del ferroeléctrico. La posición relativa de las bandas de ambos materiales juega un papel crucial en las propiedades electrónicas ya que de ella depende el *band gap* final del material. Debido a que el sustrato actúa como electrodo, es necesario conocer la posición de las bandas de conducción del sistema de las que depende la inyección electrónica. De hecho, la optimización del alineamiento de bandas es crucial para incrementar la eficiencia de las celdas solares, promoviendo la separación de portadores de carga y reduciendo los procesos de recombinación.<sup>46-49</sup>

Según las posiciones relativas de las bandas, pueden distinguirse cinco tipos de heterouniones (figura 4.7a). Las uniones tipo I muestran una distribución ordenada en la cual, la primera banda corresponde a uno de los materiales, seguida de la banda de valencia y conducción del otro material, y finalmente la banda de conducción del primero. Las etiquetas ‘cf’ y ‘s’ se usan para diferenciar el material al cual pertenecen los estados más bajos de la banda de conducción, correspondiendo a  $\text{KNbO}_3$  y al sustrato respectivamente. Las uniones tipo II muestran una distribución alternada de las bandas de ambos materiales. Las uniones tipo III muestran un comportamiento metálico, ya que la banda de valencia de uno de los componentes solapa con la banda de conducción del otro cerrando el *band gap*. Esta clasificación se ha realizado calculando las densidades parciales de estados (pDOS) de cada átomo del sistema (figura 4.7b) y analizando modelos de alineamiento de bandas (figura 4.7c). Para estos modelos, la capa fina de ferroeléctrico y el sustrato se hallan a una distancia inicial de unos 20 Å, por lo que se garantiza la ausencia de interacción entre ellos. A continuación,

la distancia entre los respectivos modelos se va reduciendo hasta alcanzar la distancia de interacción, relajando la estructura y calculando el pDOS en cada paso.

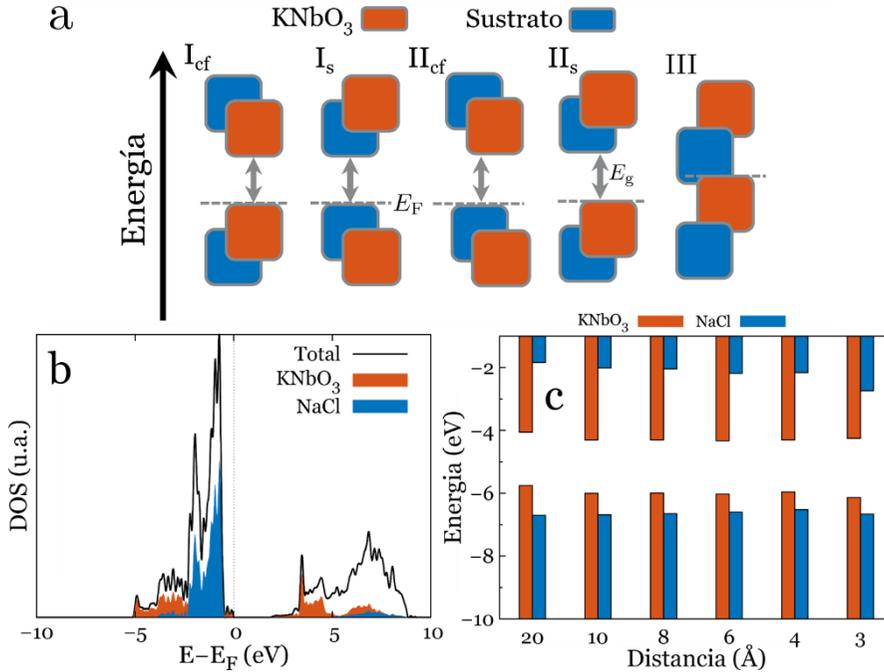


Figura 4.7. a) Clasificación de las uniones basadas en la alineación relativa de las bandas de  $\text{KNbO}_3$  y del sustrato. El nivel de Fermi se representa mediante una línea horizontal y las flechas de doble punta señalan el *band gap*. b) Densidad de estados (DOS) para la interfase  $\text{NaCl}/\text{KNbO}_3$ . La línea negra representa el DOS total, las bandas naranjas y azules representan las contribuciones del  $\text{KNbO}_3$  y el  $\text{NaCl}$  respectivamente. c) Modelo de alineamiento de bandas para el sistema  $\text{NaCl}/\text{KNbO}_3$ . Las energías están alineadas de tal forma que  $E=0$  eV representa la energía del vacío.

Las figuras 4.7b,c representan la densidad de estados y el alineamiento de bandas para la interfase  $\text{NaCl}/\text{KNbO}_3$ . Puede observarse que esta estructura corresponde a una heterounión tipo  $I_{cf}$  ya que tanto los estados más próximos al nivel de Fermi como los primeros niveles de la banda de conducción se localizan en el  $\text{KNbO}_3$ . Debido al mayor potencial de ionización del  $\text{NaCl}$ , así como su elevado carácter iónico de éste, su banda de valencia resulta ser más estrecha y localizada que la banda de valencia del ferroeléctrico (figura 4.7b). El modelo de alineamiento de bandas (figura 4.7c) muestra cómo el *gap* total del sistema no sufre una variación significativa conforme la capa fina se acerca al sustrato. Sin embargo, se aprecia un

desplazamiento hacia energías más altas de las bandas de valencia, y a energías más bajas de las bandas de conducción debido al acercamiento progresivo entre ambas superficies.

Muchos de los sistemas estudiados presentan un *band gap* inferior al de la capa fina de  $\text{KNbO}_3$ , sin embargo, no todos ellos reúnen las condiciones para ser considerados candidatos potenciales. Los fotones son absorbidos por la lámina de ferroeléctrico, excitando electrones desde los niveles de valencia hacia los niveles de conducción. Esta excitación es más probable si los niveles próximos al nivel de Fermi se localizan en el  $\text{KNbO}_3$ , por lo tanto, las heterouniones  $\text{I}_{cf}$  y  $\text{II}_s$  resultan ventajosas. La unión tipo  $\text{I}_{cf}$  solo se encuentra en nueve de los modelos estudiados, y solamente se manifiesta cuando el sustrato es tipo halita o fluorita. De todos ellos, el sistema  $\text{AgCl}/\text{KNbO}_3$  presenta el valor más bajo de *band gap*, 1.61 eV, aproximadamente 0.1 eV más bajo que el valor del  $\text{KNbO}_3$  *bulk*. Resulta interesante comprobar que el  $\text{AgCl}$  (001) es el sustrato que muestra el *band gap* más bajo comparado con los otros ocho sustratos que arrojan una unión  $\text{I}_{cf}$ . Por ello, se analizó la relación entre los *gaps* de los sustratos y los *gaps* de sus interfaces con  $\text{KNbO}_3$  como se muestra en la figura 4.8. Puede observarse una tendencia creciente entre estas magnitudes, lo cual explica que el valor más bajo de *band gap* se obtenga para el sistema  $\text{AgCl}/\text{KNbO}_3$ . Es importante recordar que el  $\text{KNbO}_3$  es un semiconductor tipo p,<sup>50</sup> lo que conlleva que los electrones promocionados a la banda de conducción son los portadores minoritarios. La inyección electrónica desde la banda de conducción de la capa fina del ferroeléctrico hasta la banda de conducción del sustrato es un factor determinante en la eficiencia de la celda solar. En el tipo de heterounión  $\text{I}_{cf}$ , los electrones deben superar una barrera energética o absorber un fotón de energía más alta que el *band gap* para poder inyectarse desde una banda de conducción a la otra debido a sus posiciones relativas. Este no es el caso para el tipo  $\text{II}_s$  donde el borde inferior de la banda de conducción del soporte se sitúa a energías menores que la banda de conducción del ferroeléctrico. Solo una de las interfaces estudiadas, la  $\text{CdS}/\text{KNbO}_3$  muestra una unión tipo  $\text{II}_s$ .

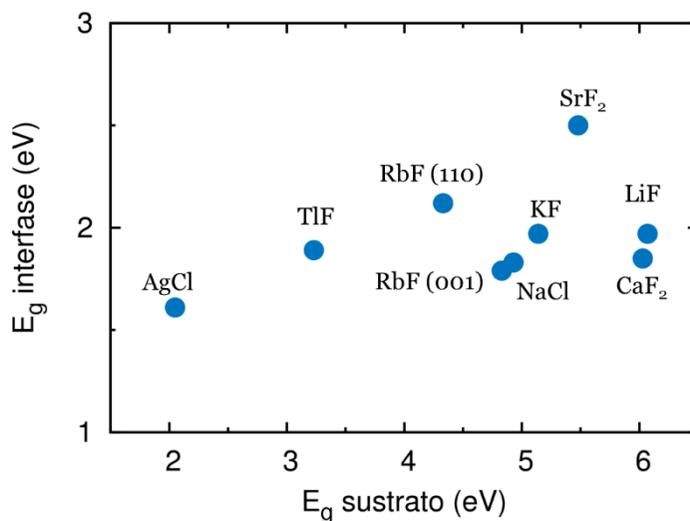


Figura 4.8. Correlación entre los valores de *band gap* de los sustratos y las interfases.

El *band gap* calculado para el sistema CdS/KNbO<sub>3</sub> es de 1.35 eV (figura 4.9a), lo cual representa una reducción con respecto al KNbO<sub>3</sub> de 0.4 eV. Los primeros estados de conducción localizados en el ferroeléctrico aparecen a 1.40 eV, un valor consistente con los valores de *band gap* obtenidos previamente para las capas finas con deformaciones similares a las impuestas por el CdS. Debido al uso simultáneo de valores de  $U_{\text{eff}}$  tanto para el Ti como para el Cd, lo que puede conllevar alineamientos artificiales de bandas, se hizo uso del funcional híbrido HSE03 (figura 4.9b). El *band gap* obtenido con este funcional es de 2.22 eV, más alto que para PBE+U pero aún por debajo del valor del *bulk* (2.66-3.23 eV).<sup>7,39</sup> Mientras que para PBE+U los niveles cercanos al nivel de Fermi se localizan fundamentalmente en el KNbO<sub>3</sub>, el funcional HSE03 predice un aumento considerable de la aportación de los niveles del CdS a estas energías. Por otro lado, las contribuciones a los primeros niveles de conducción permanecen inalteradas con el cambio de funcional, siendo el sustrato el contribuyente mayoritario.

La posición relativa de las bandas es esencial a la hora de comprender el funcionamiento del sistema, sin embargo, no puede extraerse información acerca del mecanismo de inyección electrónica. Para ello, es necesario hacer uso del espectro de absorción obtenido a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia,  $\epsilon_2(\omega)$ . La figura 4.9c

muestra los espectros de absorción obtenidos para las diferentes superficies, juntas y por separado, que componen la interfase  $\text{CdS}/\text{KNbO}_3$ . Para empezar, puede observarse un hombro considerable a energías cercanas a 3 eV para la interfase (línea verde) que no se manifiesta en la capa de  $\text{KNbO}_3$  sin comprimir (línea naranja punteada). Este hombro se debe a un primer máximo de absorción observado en el espectro del sustrato (línea azul), resultado de transiciones internas  $\text{CdS}-\text{CdS}$ . Debido a la compresión de la capa fina, su espectro (línea naranja) sufre un desplazamiento de unos 0.4 eV a energías menores, lo que es consistente con la reducción del *band gap* comentada anteriormente.

Para discernir el mecanismo de inyección electrónica (figura 4.10), se usa como referencia la suma de los espectros de ambos componentes por separado (línea negra punteada). A energías comprendidas entre 1.5 y 2.0 eV, la interfase muestra un ligero aumento de intensidad con respecto a la suma de los componentes. Esto sugiere una contribución minoritaria del mecanismo de inyección directa, donde los electrones son promocionados desde los estados de valencia del  $\text{KNbO}_3$  hasta estados de conducción del  $\text{CdS}$  directamente sin pasar por los estados de conducción del ferroeléctrico. Se pueden observar algunos cambios de intensidad entre 2.5 y 3.5 eV, donde la interfase muestra menos intensidad que el espectro suma. Sin embargo, ambos espectros casan bastante bien a todos los valores de energía, lo que fortalece la descripción de un mecanismo de inyección indirecto, donde las transiciones mayoritarias son  $\text{CdS}-\text{CdS}$  y  $\text{KNbO}_3-\text{KNbO}_3$ . Las mismas tendencias se obtienen con el uso del funcional HSE03, causando simplemente un desplazamiento hacia el azul de unos 0.9 eV, consistente con la variación de *band gap* descrita con este funcional con respecto a PBE+U.

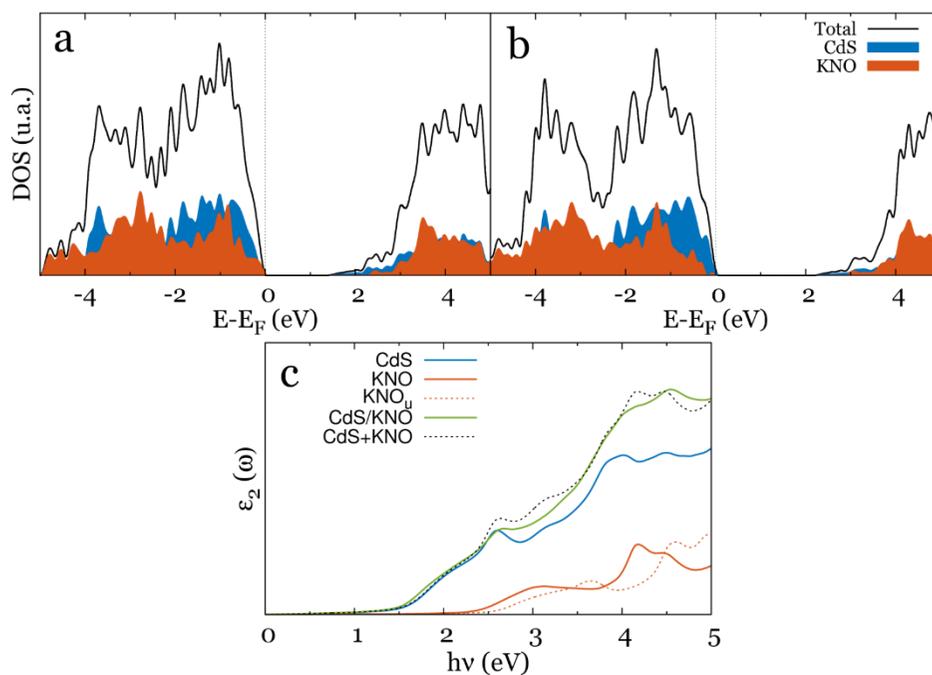


Figura 4.9. Densidad de estados para la interfase CdS/KNbO<sub>3</sub> obtenidas con a) PBE+U y b) HSE03. c) Espectros de absorción PBE+U para el sustrato (CdS), la capa fina de KNbO<sub>3</sub> comprimida (KNO), y sin comprimir (KNO<sub>u</sub>), la interfase CdS/KNbO<sub>3</sub> (CdS/KNO) y la suma de los componentes (CdS+KNO).

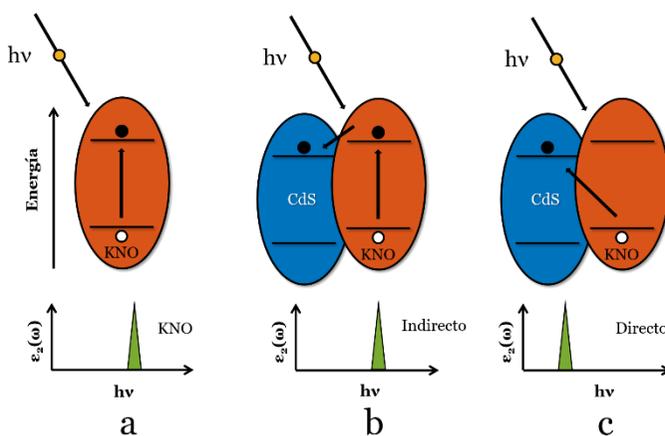


Figura 4.10. Representación esquemática de los mecanismos de inyección electrónica. a) absorción para KNbO<sub>3</sub> aislado; b) mecanismo indirecto y c) mecanismo directo.

Finalmente, se calculó la polarización en la dirección  $z$  ( $P_z$ ) de la capa fina de ferroeléctrico adsorbida sobre el sustrato para asegurar que no se haya perdido la polarización del  $\text{KNbO}_3$ . La polarización se calcula de como:

$$P_z = \frac{q_e}{V} \sum_{i=1}^N Z_{i,z}^* \delta z_i \quad (4.1)$$

donde  $q_e$  es la carga del electrón,  $V$  es el volumen de la capa fina de  $\text{KNbO}_3$ ,  $N$  es el número de cationes en la lámina de ferroeléctrico,  $Z_{i,z}^*$  son las componentes de las cargas efectivas de Born perpendiculares al plano ecuatorial y  $\delta z_i$  son los desplazamientos relativos entre los cationes K, Nb y los aniones O situados en el plano ecuatorial.

La polarización calculada para el ferroeléctrico en la interfase  $\text{CdS}/\text{KNbO}_3$  es de  $14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esto implica una reducción de alrededor del 50% con respecto al valor del *bulk*, sin embargo, se encuentra dentro de los rangos encontrados experimentalmente para láminas de  $\text{KNbO}_3$  ( $6\text{-}42 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).<sup>51,52</sup> Otros materiales ferroeléctricos propuestos para aplicaciones fotovoltaicas muestran valores del mismo orden de magnitud que los obtenidos, como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $26 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,<sup>53</sup>  $\text{SbSI}$ ,  $25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,<sup>53</sup> o  $\text{CuPbSbS}_3$ ,  $1.83 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>54</sup>

El objetivo principal de este apartado ha sido aportar una nueva aproximación computacional para acelerar el diseño de nuevas celdas solares basas en capas finas de óxidos ferroeléctricos. Se han combinado bases de datos de materiales y un nuevo *software* de búsqueda automática para identificar sustratos potencialmente utilizables para un crecimiento epitaxial de finas láminas de  $\text{KNbO}_3$ . Este estudio representa un buen ejemplo de cómo las bases de datos de materiales combinadas con cálculos de primeros principios, pueden ser una excelente herramienta a la hora de acelerar el desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos, reduciendo el número de variables que tienen que ser exploradas experimentalmente.

#### 4.4.2 Sustratos experimentales

Experimentalmente, los sustratos más utilizados para soportar láminas de  $\text{KNbO}_3$  son otras perovskitas como  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$ ,  $\text{GdScO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  o  $\text{TbScO}_3$  y algunas halitas como el  $\text{MgO}$ .<sup>55-59</sup> En esta sección se lleva a cabo un estudio de las propiedades

electrónicas mostradas por modelos atómicos que representan las interfaces  $\text{SrTiO}_3(001)/\text{KNbO}_3(001)$  y  $\text{TbScO}_3(110)/\text{KNbO}_3(001)$ . Estos sustratos fueron escogidos debido a una colaboración con el profesor Akash Bhatnagar, cuyo grupo se encuentra estudiando estos sistemas de forma experimental.

El  $\text{SrTiO}_3$  es una perovskita cúbica con grupo espacial  $pm\bar{3}m$  en la notación Hermann Mauguin o 221 en la clasificación internacional. En su celda unidad, los átomos de Sr se sitúan en los vértices de la celda, los átomos de oxígeno en los centros de las caras y los cationes Ti en el centro de la celda (figura 4.11). Para representar la superficie (110) del  $\text{TbScO}_3$ , se desarrollaron varios modelos de *slab* de la superficie y teniendo en cuenta sus características, se eligió el más estable, con propiedades electrónicas más similares al *bulk* para construir el modelo de interfase.

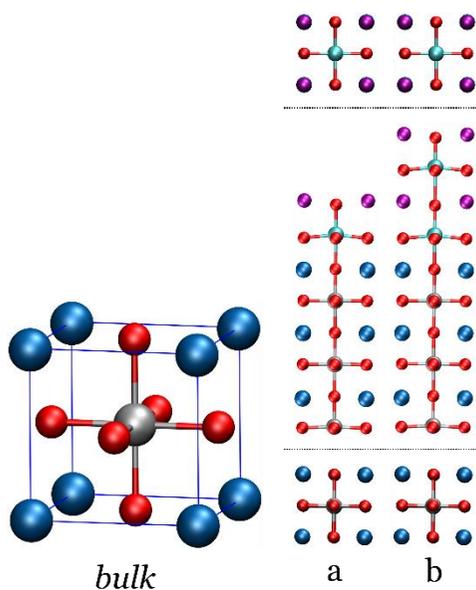


Figura 4.11. Celda unidad del *bulk* de  $\text{SrTiO}_3$  y vistas superior (arriba), lateral (medio) e inferior (abajo) de los modelos de interfase de  $\text{SrTiO}_3(001)$  con a) 2 capas y b) 4 capas atómicas de  $\text{KNbO}_3(001)$ . Colores: Sr, azul; Ti, gris; O, rojo; K, morado; Nb, cian.

Siguiendo los estándares de AFLOW, los valores de  $U_{\text{eff}}$  aplicados en estos cálculos han sido de 2.1, 2.9 y 4.4 eV para los niveles Nb-4d, Sc-3d y Ti-3d respectivamente.

El parámetro de red calculado con PBE+U es de  $3.97 \text{ \AA}$ , lo que, comparado con los  $3.99 \text{ \AA}$  del  $\text{KNbO}_3$ , supone un desajuste de un  $-0.5 \%$ . El *band gap* calculado con PBE+U es de  $2.31 \text{ eV}$ , valor subestimado con respecto al valor experimental de  $3.25 \text{ eV}$ . Los modelos de crecimiento epitaxial se construyeron usando un modelo de 6 capas atómicas de  $\text{SrTiO}_3$  terminado en una capa de  $\text{SrO}$  por un lado y  $\text{TiO}_2$  por el otro.<sup>60,61</sup> Los modelos de  $\text{KNbO}_3$  implican dos y cuatro capas atómicas, lo que resulta en una o dos parejas de capas  $\text{KO-NbO}_2$  respectivamente. Estos modelos de  $\text{KNbO}_3$  fueron escogidos con el fin de analizar la dependencia de la polarización del ferroeléctrico con el número de capas del material. La interacción en la interfase se construyó entre las terminaciones  $\text{TiO}_2$  y  $\text{KO}$  al ser la combinación más estable de las consideradas (figura 4.11a,b).

El estudio de la estructura electrónica de estos sistemas se llevó a cabo mediante el análisis de las densidades de estados, espectros de absorción y alineamiento de bandas siguiendo la metodología usada en la sección anterior. Esto nos permite predecir las tres características principales que definen la eficiencia de la celda solar: I) absorción eficiente de radiación, II) separación efectiva de cargas y III) transporte y extracción de los portadores de carga.

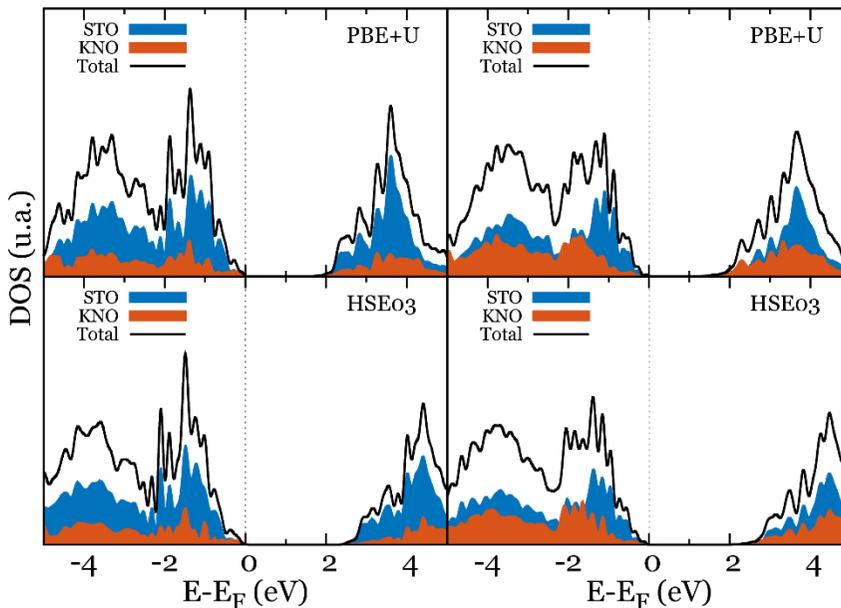


Figura 4.12. Densidad de estados (DOS) para las interfases  $\text{SrTiO}_3/\text{KNbO}_3$  con 2 capas y 4 capas de ferroeléctrico (izquierda y derecha) obtenidas con PBE+U (superior) y HSE03 (inferior). La línea negra representa el DOS

total, las bandas naranjas y azules representan las contribuciones de  $\text{KNbO}_3$  (KNO) y  $\text{SrTiO}_3$  (STO) respectivamente.  $E=0$  eV representa el nivel de Fermi.

La figura 4.12 muestra las densidades de estados obtenidas para los modelos de 2 y 4 capas atómicas de  $\text{KNbO}_3$  (izquierda y derecha) con los funcionales PBE+U y HSE03 (superior e inferior). Puede observarse que tanto la banda de valencia como la banda de conducción de estos sistemas se componen por niveles pertenecientes a ambas superficies. Las densidades de estados parciales en el modelo de 2 capas calculado con PBE+U, muestra un *band gap* total de 1.52 eV, donde los primeros estados de la banda de conducción se localizan en la capa fina del ferroeléctrico, mientras los primeros estados localizados en el soporte aparecen a partir de 1.84 eV. Los valores de *band gap* obtenidos con PBE+U son 1.52 y 1.08 eV para los modelos de dos y cuatro capas atómicas respectivamente. Con el funcional HSE03 se obtienen valores más altos: 2.37 y 1.99 eV, debido al efecto del intercambio exacto HF introducido.

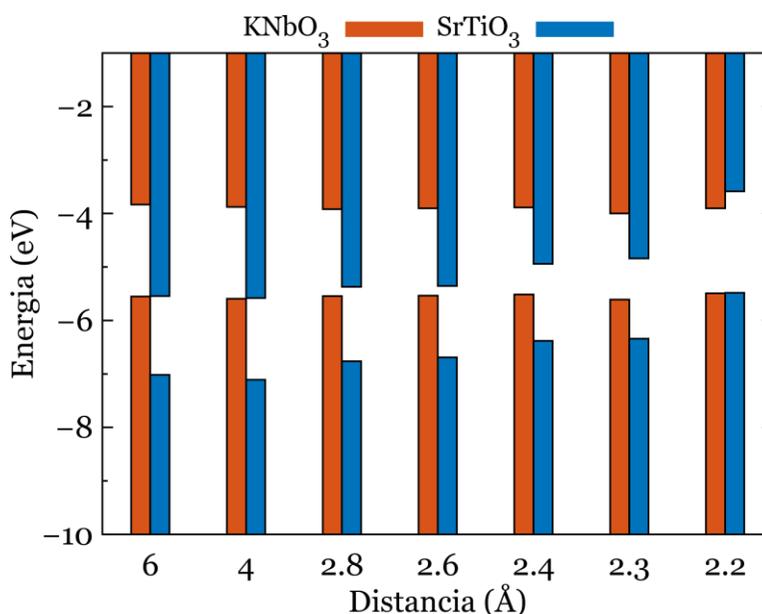


Figura 4.13. Modelo de alineamiento de bandas para el sistema  $\text{SrTiO}_3/\text{KNbO}_3$  con 2 capas. Las bandas inferiores (superiores) representan las bandas de valencia (conducción).  $E=0$  eV representa la energía del vacío.

La figura 4.13 muestra el diagrama de alineamiento de bandas para el modelo  $\text{SrTiO}_3/\text{KNbO}_3$  con 2 capas atómicas de ferroeléctrico. En ella se puede apreciar que las bandas de  $\text{KNbO}_3$

no se ven apreciablemente afectadas por el acercamiento de las superficies. Por el contrario, las bandas de  $\text{SrTiO}_3$  muestran un desplazamiento progresivo hacia energías mayores conforme se reduce la distancia de separación. Haciendo uso de la clasificación de heterouniones establecida en el apartado anterior, se puede observar cómo las bandas se alinean en un tipo III cuando ambos sistemas se encuentran alejados. Conforme la distancia se va reduciendo, el sistema va evolucionando adoptando un tipo II<sub>s</sub> cuando la distancia se encuentra entre 2.8 y 2.3 Å. Finalmente, a una distancia de enlace de 2.2 Å, el borde inferior de la banda de conducción del sustrato sufre un acusado desplazamiento hacia energías mayores al mismo tiempo que el borde superior de la banda de valencia alcanza energías cercanas al nivel de Fermi, quedando finalmente un tipo de unión I<sub>cf</sub>.

Los espectros de absorción obtenidos con PBE+U (figura 4.14) muestran actividad óptica a partir de unos 2 eV, alcanzando un máximo de absorción sobre 4.8-4.9 eV para después ir decayendo progresivamente. Los espectros obtenidos con el funcional híbrido HSE03 muestran una actividad óptica a energías más altas con respecto a PBE+U, comenzando a absorber a partir de 3 eV hasta llegar a un máximo situado aproximadamente a 5.8 eV. Esto implica un desplazamiento de los máximos de absorción de aproximadamente 1 eV con respecto a los espectros PBE+U, lo cual se encuentra en buena concordancia con el aumento de los valores de *band gap* predichos por ambas metodologías.

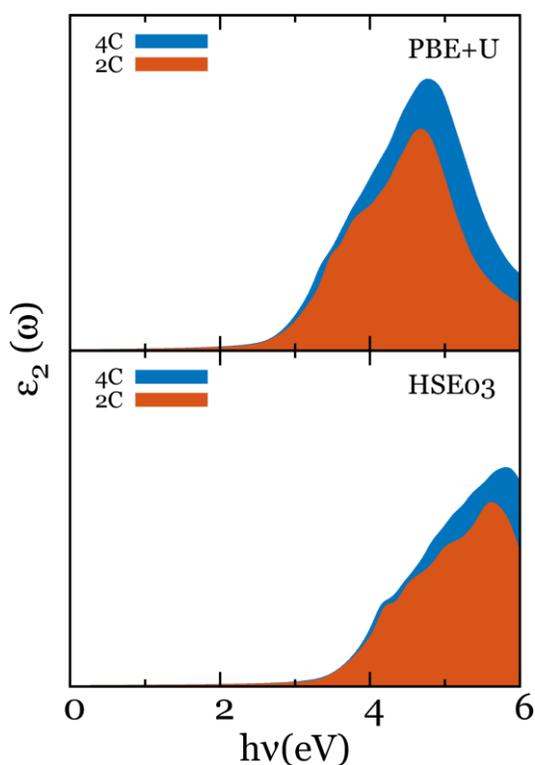


Figura 4.14. Espectros de absorción obtenidos para las interfaces SrTiO<sub>3</sub>/KNbO<sub>3</sub> con PBE+U (superior) y HSE03 (inferior).

Finalmente, se calculó la polarización presente en las capas de ferroeléctrico para ambos modelos de interfase. El modelo con 2 capas atómicas muestra un valor de  $10.82 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  mientras el modelo con 4 capas muestra un valor ligeramente diferente,  $10.16 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Debido a que las propiedades optoelectrónicas y las tendencias observadas para ambos modelos son similares, en el siguiente apartado solamente se lleva a cabo el estudio del crecimiento epitaxial con un modelo de 2 capas atómicas de material ferroeléctrico.

El TbScO<sub>3</sub> posee una estructura de perovskita ortorrómbica, grupo espacial de simetría *Pnma* en la notación Hermann Mauguin o 62 en la clasificación internacional. Su celda unidad, que puede observarse en la figura 4.15, contiene 4 átomos de Tb, 4 átomos de Sc y 12 átomos de O.

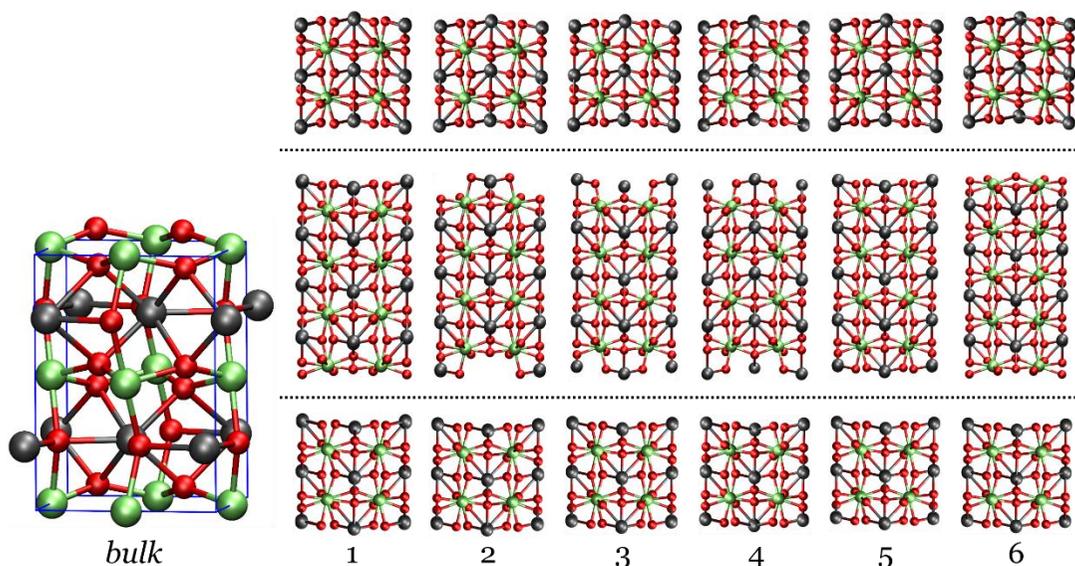


Figura 4.15. Estructura de la celda unidad de  $\text{TbScO}_3$  y vistas superior (arriba), lateral (medio) e inferior (abajo) de los modelos de superficie (110) considerados. Colores: Tb, gris; Sc, verde; O, rojo.

La relajación estructural del sólido con PBE+U arroja resultados de parámetros de red en buena concordancia con los valores experimentales tal y como puede observarse en la tabla 4.4. Sin embargo, como es usual con las metodologías GGA, el *band gap* se subestima aproximadamente en 1 eV con respecto a los valores reportados. El uso del funcional HSE03 para obtener la estructura electrónica, recupera la correcta descripción del *band gap* del sistema como puede observarse también en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros de red y *band gap* obtenidos para el *bulk* de  $\text{TbScO}_3$

Funcional	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$E_g$ (eV)
PBE+U	5.507	5.792	8.083	4.85
HSE03	-	-	-	5.90
Experimental <sup>62</sup>	5.465	5.729	7.917	5.6-6.1

Tabla 4.5 Estequiometría, energías relativas  $E_{rel}$  y *band gaps*  $E_g$  obtenidos para los diferentes modelos de superficies (110) de TbScO<sub>3</sub> con PBE+U.

Modelo	Fórmula	$E_{rel}$ (eV)	$E_g$ (eV)
1	Tb <sub>16</sub> Sc <sub>16</sub> O <sub>48</sub>	1.7	0.13
2	Tb <sub>16</sub> Sc <sub>16</sub> O <sub>48</sub>	0.0	3.35
3	Tb <sub>16</sub> Sc <sub>16</sub> O <sub>48</sub>	2.3	2.54
4	Tb <sub>16</sub> Sc <sub>16</sub> O <sub>48</sub>	4.0	2.21
5	Tb <sub>20</sub> Sc <sub>16</sub> O <sub>52</sub>	-	0.11
6	Tb <sub>16</sub> Sc <sub>20</sub> O <sub>56</sub>	-	0.00

Experimentalmente, al escoger TbScO<sub>3</sub> como sustrato para crecimiento epitaxial, se utiliza su superficie (110) como soporte. Debido a la ausencia de estudios teóricos previos sobre su modelización, se desarrollaron seis modelos diferentes mostrados en la figura 4.15. Todos los modelos representan una celda 1x1 con diferentes alturas y terminaciones. El modelo 1 consiste en 4 capas de TbScO<sub>3</sub>, mostrando una terminación TbO y otra ScO<sub>2</sub> en cada una de sus dos superficies. Los modelos 2, 3 y 4 muestran el mismo número de átomos que el modelo 1 pero algunos de los átomos de sus capas superior e inferior han sido eliminados con el fin de describir la reconstrucción superficial que experimentan estas superficies. Finalmente los modelos 5 y 6, que no son estequiométricos, están compuestos por cinco capas de TbO y cuatro capas de ScO<sub>2</sub> para el modelo 5 y cuatro capas de TbO y cinco de ScO<sub>2</sub> para el modelo 6. La tabla 4.5 muestra los valores de energía relativa y *band gap* obtenidos para estos modelos. El modelo número 2 se escogió para servir de prototipo de sustrato para la interfase debido a su estabilidad y a que muestra el mayor *band gap* entre todos los modelos considerados. El valor calculado es de 3.35 eV, sensiblemente menor que los 4.85 eV obtenidos para el *bulk*.

La figura 4.16 muestra las estructuras de los modelos de interfase TbScO<sub>3</sub>/KNbO<sub>3</sub> obtenidos con 2 capas atómicas de ferroeléctrico. En ellas, el aspecto más singular es el desplazamiento sufrido por algunos de los cationes potasio, descendiendo sobre la superficie del sustrato

debido al canal creado como consecuencia de la retirada de átomos para la construcción del modelo de superficie.

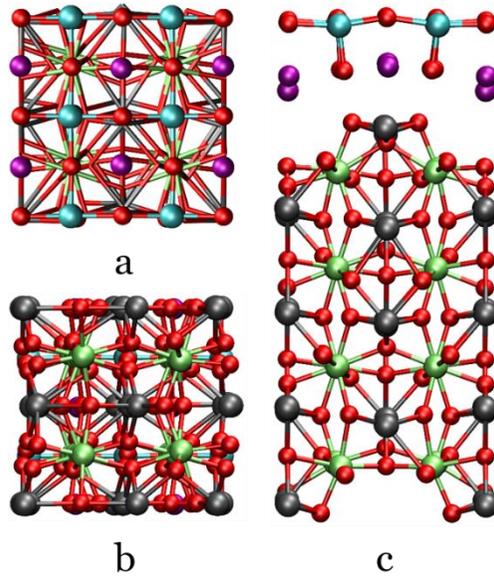


Figura 4.16 Vistas a) superior, b) inferior y c) lateral del modelo de interfase  $\text{TbScO}_3$  (110)/ $\text{KNbO}_3$  (001). Colores: Tb, gris; Sc, verde; O, rojo; K, morado; Nb, cian.

La figura 4.17a muestra las densidades de estado obtenidas para ambos modelos con el funcional PBE+U. Puede observarse como la banda de valencia se compone tanto de estados del sustrato como del ferroeléctrico, sin embargo, los primeros niveles de la banda de conducción se localizan principalmente en el  $\text{KNbO}_3$ . El band *gap* total obtenido para estos sistemas es de 1.92 y 1.37 eV para los modelos de 2 y 4 capas atómicas respectivamente. En el caso del modelo de 2 capas, los estados de valencia del sustrato alcanzan energías de hasta 0.36 eV por debajo del nivel de Fermi, mientras que los estados del  $\text{KNbO}_3$  completan la banda hasta 0 eV. Finalmente, los primeros estados de la banda de conducción pertenecientes al ferroeléctrico aparecen a unos 1.92 eV, mientras que los primeros estados de conducción del sustrato aparecen a energías de 3.17 eV.

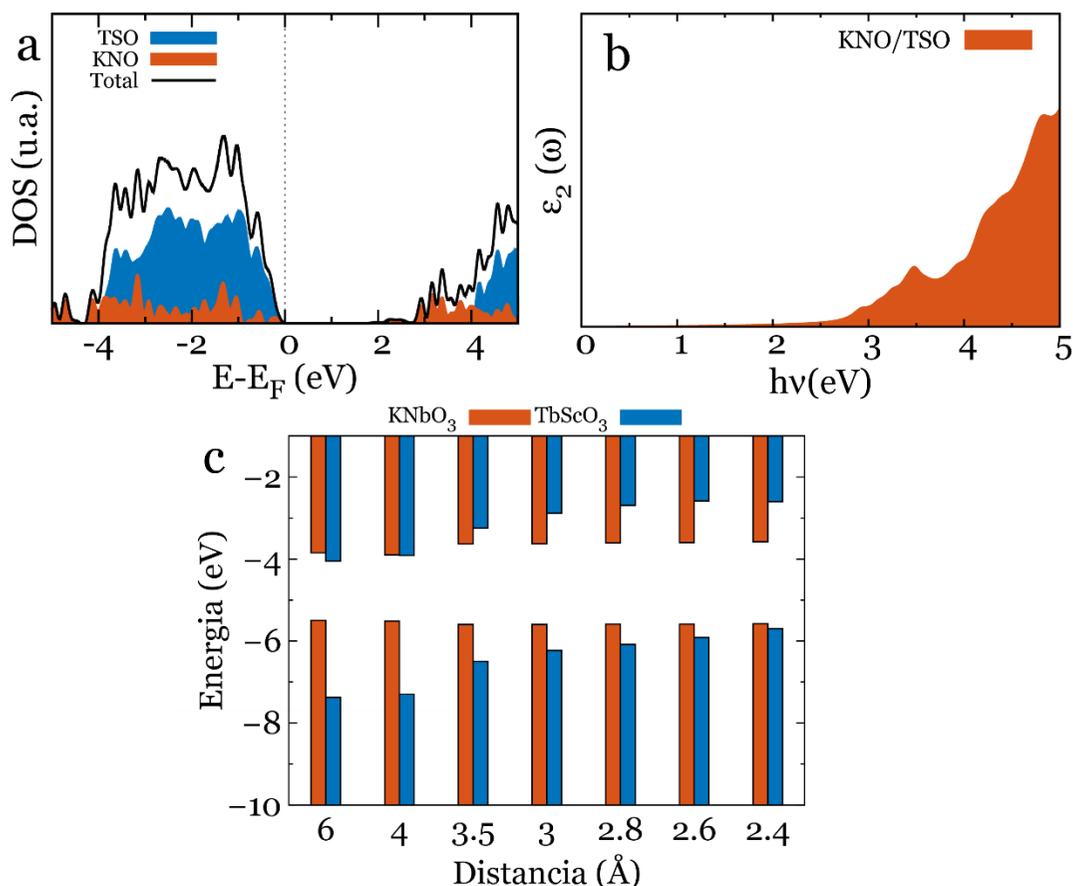


Figura 4.17. a) Densidad de estados (DOS) para las interfases TbScO<sub>3</sub>/KNbO<sub>3</sub>. La línea negra representa el DOS total, las bandas naranjas y azules representan las contribuciones de KNbO<sub>3</sub> (KNO) y el TbScO<sub>3</sub> (TSO) respectivamente.  $E=0$  eV representa el nivel de Fermi. b) Espectro de absorción. c) Modelo de alineamiento de bandas para el sistema TbScO<sub>3</sub>/KNbO<sub>3</sub>. Las bandas naranjas (azules) representan las bandas electrónicas de KNbO<sub>3</sub> (TbScO<sub>3</sub>).  $E=0$  eV representa la energía del vacío. Resultados obtenidos con PBE+U.

Los espectros de absorción, obtenidos con PBE+U y mostrados en la figura 4.17b, muestran actividad óptica a partir de los 2 eV, mostrando una amplia absorción en el rango UV-Vis con un máximo local de intensidad sobre unos 3.5 eV. Finalmente, la figura 4.17c muestra el diagrama de alineamiento de bandas del sistema con 2 capas atómicas de ferroeléctrico. Puede observarse como las bandas del KNbO<sub>3</sub> permanecen prácticamente inalteradas conforme se acercan las dos superficies. Sin embargo, las bandas del sustrato tienden a sufrir un desplazamiento hacia energías mayores. A una distancia de enlace de 2.4 Å, puede observarse

el alineamiento de bandas descrito anteriormente, resultando en una heterounión tipo  $I_{cf}$  según el criterio establecido en el apartado anterior.

Finalmente, se calculó la polarización presente en las capas de ferroeléctrico, obteniéndose un valor de  $23.70 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , concordando de nuevo con los valores obtenidos previamente.

El objetivo principal de este capítulo ha sido analizar las propiedades optoelectrónicas de capas finas de óxidos ferroeléctricos para su uso en celdas solares. Debido a que el desarrollo de estas tecnologías es relativamente lento, el diseño y estudio de estos materiales desde un punto de vista teórico puede acelerar el descubrimiento y optimización de potenciales candidatos a la par que mejora la comprensión de los mecanismos involucrados en la eficiencia del dispositivo.

## 4.5 Referencias

- (1) Grinberg, I.; West, D. V.; Torres, M.; Gou, G.; Stein, D. M.; Wu, L.; Chen, G.; Gallo, E. M.; Akbashev, A. R.; Davies, P. K.; et al. Perovskite Oxides for Visible-Light-Absorbing Ferroelectric and Photovoltaic Materials. *Nature* **2013**, *503*, 509–512.
- (2) Yin, W.-J.; Baicheng Weng, ab; Ge, J.; Qingde Sun, de; Zhenzhu Li ab, ab; Yan, Y. Oxide Perovskites, Double Perovskites and Derivatives for Electrocatalysis, Photocatalysis, and Photovoltaics. *Energy Environ. Sci* **2019**, *12*, 442.
- (3) Qin, M.; Yao, K.; Liang, Y. C. Photovoltaic Mechanisms in Ferroelectric Thin Films with the Effects of the Electrodes and Interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 022912.
- (4) Nechache, R.; Harnagea, C.; Li, S.; Cardenas, L.; Huang, W.; Chakrabarty, J.; Rosei, F. Bandgap Tuning of Multiferroic Oxide Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 61–67.
- (5) Wang, F.; Grinberg, I.; Jiang, L.; Young, S. M.; Davies, P. K.; Rappe, A. M. Materials Design of Visible-Light Ferroelectric Photovoltaics from First Principles. *Ferroelectrics* **2015**, *483*, 1–12.
- (6) Wang, F.; Grinberg, I.; Rappe, A. M. Band Gap Engineering Strategy via Polarization Rotation in Perovskite Ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 152903.

- 
- (7) Wang, F.; Grinberg, I.; Rappe, A. M. Semiconducting Ferroelectric Photovoltaics through  $\text{Zn}^{2+}$  Doping into  $\text{KNbO}_3$  and Polarization Rotation. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 235105.
- (8) Wang, F.; Rappe, A. M. First-Principles Calculation of the Bulk Photovoltaic Effect in  $\text{KNbO}_3$  and  $(\text{K,Ba})(\text{Ni,Nb})\text{O}_{3-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 165124.
- (9) Wang, F.; Young, S. M.; Zheng, F.; Grinberg, I.; Rappe, A. M. Substantial Bulk Photovoltaic Effect Enhancement via Nanolayering. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10419.
- (10) Pascual-Gonzalez, C.; Schileo, G.; Feteira, A. Band Gap Narrowing in Ferroelectric  $\text{KNbO}_3\text{-Bi}(\text{Yb,Me})\text{O}_3$  ( $\text{Me}=\text{Fe}$  or  $\text{Mn}$ ) Ceramics. *Appl. Phys. Lett* **2016**, *109*, 142907.
- (11) Song, B.; Wang, X.; Xin, C.; Zhang, L.; Song, B.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Liu, Z.; Sui, Y. Multiferroic Properties of  $\text{Ba/Ni}$  Co-Doped  $\text{KNbO}_3$  with Narrow Band-Gap. *J. Alloys Compd.* **2017**, *703*, 67–72.
- (12) Yu, L.; Jia, J.; Yi, G. A New-Type Inorganic  $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaCo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_{0.1}$  Perovskite Oxide as Sensitizer for Photovoltaic Cell. *Phys. Status Solidi A* **2017**, *214*, 1600540.
- (13) Li, C.; Wang, F.; Sun, Y.; Jiang, K.; Gong, S.; Hu, Z.; Zhou, Z.; Dong, X.; Chu, J. Lattice Dynamics, Phase Transition, and Tunable Fundamental Band Gap of Photovoltaic  $(\text{K,Ba})(\text{Ni,Nb})\text{O}_{3-\delta}$  Ceramics from Spectral Measurements and First-Principles Calculations. *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 094109.
- (14) Chen, Y.; Chen, J.; Yang, S.; Li, Y.; Gao, X.; Zeng, M.; Fan, Z.; Gao, X.; Lu, X.; Liu, J. A Bi-Functional Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Films: Energy Storage Properties and Ferroelectric Photovoltaic Effects. *Mater. Res. Bull.* **2018**, *107*, 456–461.
- (15) Yang, Y.; Infante, I. C.; Dkhil, B.; Bellaiche, L. Strain Effects on Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  Films. *Comptes Rendus Phys.* **2015**, *16*, 193–203.
- (16) Liu, S.; Kim, Y.; Tan, L. Z.; Rappe, A. M. Strain-Induced Ferroelectric Topological Insulator. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1663–1668.
- (17) Zhang, L.; Yuan, Y.; Lapano, J.; Brahlek, M.; Lei, S.; Kabius, B.; Gopalan, V.; Engel-Herbert, R. Continuously Tuning Epitaxial Strains by Thermal Mismatch. *ACS Nano* **2018**, *12*, 1306–1312.
- (18) Bhatnagar, A.; Kim, Y. H.; Hesse, D.; Alexe, M. Persistent Photoconductivity in Strained Epitaxial  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5224–5228.

- (19) Young, J.; Rondinelli, J. M. Inducing Spontaneous Electric Polarizations in Double Perovskite Iodide Superlattices for Ferroelectric Photovoltaic Materials. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 065406.
- (20) Zembilgotov, A. G.; Pertsev, N. A.; Böttger, U.; Waser, R. Effect of Anisotropic In-Plane Strains on Phase States and Dielectric Properties of Epitaxial Ferroelectric Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 052903.
- (21) Biegalski, M. D.; Vlahos, E.; Sheng, G.; Li, Y. L.; Bernhagen, M.; Reiche, P.; Uecker, R.; Streiffer, S. K.; Chen, L. Q.; Gopalan, V. Influence of Anisotropic Strain on the Dielectric and Ferroelectric Properties of  $\text{SrTiO}_3$  Thin Films on  $\text{DyScO}_3$  Substrates. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 224117.
- (22) Zhang, J.; Weiss, C. V.; Alpay, S. P. Effect of Thermal Stresses on the Dielectric Properties of Strontium Titanate Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 042902.
- (23) Harrington, S. A.; Zhai, J.; Denev, S.; Gopalan, V.; Wang, H.; Bi, Z.; Redfern, S. A. T.; Baek, S.-H.; Bark, C. W.; Eom, C.-B. Thick Lead-Free Ferroelectric Films with High Curie Temperatures through Nanocomposite-Induced Strain. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 491–495.
- (24) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater.* **2013**, *1*, 011002.
- (25) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric  $\text{TiO}_2$  Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155409.
- (26) Said Hamad; Sylvain Cristol, and; Catlow, C. R. A. Surface Structures and Crystal Morphology of  $\text{ZnS}$ : Computational Study. **2002**.
- (27) Harmer, S. L.; Goncharova, L. V.; Kolarova, R.; Lennard, W. N.; Muñoz-Márquez, M. A.; Mitchell, I. V.; Nesbitt, H. W. Surface Structure of Sphalerite Studied by Medium Energy Ion Scattering and XPS. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 352–361.
- (28) Tran, R.; Xu, Z.; Radhakrishnan, B.; Winston, D.; Sun, W.; Persson, K. A.; Ong, S. P. Surface Energies of Elemental Crystals. *Sci. Data* **2016**, *3*, 160080.
- (29) Zhang, J.-M.; Ma, F.; Xu, K.-W.; Xin, X.-T. Anisotropy Analysis of the Surface Energy of Diamond Cubic Crystals. *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 805–809.
- (30) Fisicaro, G.; Sicher, M.; Amsler, M.; Saha, S.; Genovese, L.; Goedecker, S. Surface Reconstruction of Fluorites in Vacuum and Aqueous Environment. *Phys. Rev. Mater.*

---

**2017**, *1*, 033609.

- (31) Bebelis, S.; Nikolopoulos, P. Temperature Dependence of the Surface Energy of the Low-Index Planes of CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>. *J. Mater. Eng. Perform.* **2017**, *26*, 1223–1228.
- (32) Finocchi, F.; Goniakowski, J. The Effects of Exchange and Correlation on the Computed Equilibrium Shapes of Wet MgO Crystallites. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 4144–4148.
- (33) Wander, A.; Schedin, F.; Steadman, P.; Norris, A.; McGrath, R.; Turner, T. S.; Thornton, G.; Harrison, N. M. Stability of Polar Oxide Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3811–3814.
- (34) Gumbsch, P.; Taeri-Baghadrani, S.; Brunner, D.; Sigle, W.; Rühle, M. Plasticity and an Inverse Brittle-to-Ductile Transition in Strontium Titanate. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 085505.
- (35) Freund, L. B.; Suresh, S. Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution; electronic version <https://nanomechanics.mit.edu/textbook/thin-film>.
- (36) Zeches, R. J.; Rossell, M. D.; Zhang, J. X.; Hatt, A. J.; He, Q.; Yang, C.-H.; Kumar, A.; Wang, C. H.; Melville, A.; Adamo, C. A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO<sub>3</sub>. *Science.* **2009**, *326*, 977–980.
- (37) Christen, H. M.; Nam, J. H.; Kim, H. S.; Hatt, A. J.; Spaldin, N. A. Stress-Induced R–MA–MC–T Symmetry Changes in BiFeO<sub>3</sub> Films. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 144107.
- (38) S. Cabuk. Electronic Structure and Optical Properties of KNbO<sub>3</sub>: First Principles Study. *J. Optoelectron. Adv. M* **2007**, *84*, 487–492.
- (39) Schmidt, F.; Landmann, M.; Rauls, E.; Argiolas, N.; Sanna, S.; Schmidt, W. G.; Schindlmayr, A. Consistent Atomic Geometries and Electronic Structure of Five Phases of Potassium Niobate from Density-Functional Theory. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *2017*, 1–13.
- (40) Calderon, C. E.; Plata, J. J.; Toher, C.; Oses, C.; Levy, O.; Fornari, M.; Natan, A.; Mehl, M. J.; Hart, G.; Buongiorno Nardelli, M. The AFLOW Standard for High-Throughput Materials Science Calculations. *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *108*, 233–238.
- (41) Zhang, T.; Zhao, K.; Yu, J.; Jin, J.; Qi, Y.; Li, H.; Hou, X.; Liu, G. Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Generation on Cubic, Orthorhombic, and Tetragonal

- $\text{KNbO}_3$  Microcubes. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8375.
- (42) Shiozaki, Y.; Nakamura, E.; Mitsui, T. *Ferroelectrics and Related Substances: Oxides Part 1: Perovskite-Type Oxides and  $\text{LiNbO}_3$* , 1st ed.; Springer, Landolt-Bornstein, 2001.
- (43) Fontana, M. D.; Metrat, G.; Servoin, J. L.; Gervais, F. Infrared Spectroscopy in  $\text{KNbO}_3$  through the Successive Ferroelectric Phase Transitions. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1984**, *17*, 483–514.
- (44) Li, Z.; Lü, T.; Cao, W. Phase Transition and Ferroelectric Properties of Epitaxially Strained  $\text{KNbO}_3/\text{NaNbO}_3$  Superlattice. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 126106.
- (45) Sai, N.; Kolpak, A. M.; Rappe, A. M. Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 020101.
- (46) Heeger, A. J. 25<sup>th</sup> Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.
- (47) Whittles, T. J.; Veal, T. D.; Savory, C. N.; Welch, A. W.; de Souza Lucas, F. W.; Gibbon, J. T.; Birkett, M.; Potter, R. J.; Scanlon, D. O.; Zakutayev, A. Core Levels, Band Alignments, and Valence-Band States in  $\text{CuSbS}_2$  for Solar Cell Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41916–41926.
- (48) McClary, S. A.; Andler, J.; Handwerker, C. A.; Agrawal, R. Solution-Processed Copper Arsenic Sulfide Thin Films for Photovoltaic Applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6913–6916.
- (49) Wallace, S. K.; Butler, K. T.; Hinuma, Y.; Walsh, A. Finding a Junction Partner for Candidate Solar Cell Absorbers Enargite and Bournonite from Electronic Band and Lattice Matching. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 055703.
- (50) Bernasconi, P.; Biaggio, I.; Zgonik, M.; Günter, P. Anisotropy of the Electron and Hole Drift Mobility in  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 106–109.
- (51) Xiao, R. F.; Sun, H. D.; Siu, H. S.; Zhu, Y. Y.; Yu, P.; Wong, G. K. L. Amorphous  $\text{KNbO}_3$  Thin Films with Ferroelectric-like Properties. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 164–166.
- (52) Lee, G.; Shin, Y.-H.; Son, J. Y. Strain-Induced High Polarization of a  $\text{KNbO}_3$  Thin Film on a Single Crystalline Rh Substrate. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 2773–2776.
- (53) Xu, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*, 1st ed.; North-Holland, 1991.

- 
- (54) Wallace, S. K.; Svane, K. L.; Huhn, W. P.; Zhu, T.; Mitzi, D. B.; Blum, V.; Walsh, A. Candidate Photoferroic Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells from Naturally Occurring Minerals: Enargite, Stephanite, and Bournonite. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 1339–1350.
- (55) Christen, H. - M.; Boatner, L. A.; Budai, J. D.; Chisholm, M. F.; Géa, L. A.; Marrero, P. J.; Norton, D. P. The Growth and Properties of Epitaxial KNbO<sub>3</sub> Thin Films and KNbO<sub>3</sub>/KTaO<sub>3</sub> Superlattices. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1488–1490.
- (56) Korsakov, I.; Mankevich, A.; Tsybarenko, D.; Makarevich, A. M.; Murzina, T.; Kaul, A. Epitaxial Heterostructures of KNbO<sub>3</sub>. *ECS Trans.* **2009**, *25*, 513–519.
- (57) Onoe, A.; Yoshida, A.; Chikuma, K. Heteroepitaxial Growth of KNbO<sub>3</sub> Single - crystal Films on SrTiO<sub>3</sub> by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 167–169.
- (58) Schwarzkopf, J.; Braun, D.; Hanke, M.; Uecker, R.; Schmidbauer, M. Strain Engineering of Ferroelectric Domains in K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> Epitaxial Layers. *Front. Mater.* **2017**, *4*, 26.
- (59) Onoe, A.; Yoshida, A.; Chikuma, K. Epitaxial Growth of Orientation-Controlled KNbO<sub>3</sub> Crystal Films on MgO Using KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Intermediate Layer by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 49–51.
- (60) Luo, B.; Wang, X.; Tian, E.; Li, G.; Li, L. Structural and Electronic Properties of Cubic KNbO<sub>3</sub> (001) Surfaces: A First-Principles Study. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 558–564.
- (61) Eglitis, R. I.; Vanderbilt, D. First-Principles Calculations of Atomic and Electronic Structure of SrTiO<sub>3</sub>(001) and (011) Surfaces. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 195408.
- (62) Derks, C.; Kuepper, K.; Raekers, M.; Postnikov, A. V; Uecker, R.; Yang, W. L.; Neumann, M. Band-Gap Variation in RScO<sub>3</sub> (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy): X-Ray Absorption and O K-Edge x-Ray Emission Spectroscopies. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 155124.



Capítulo V

# Resumen y Conclusiones

En esta tesis se ha llevado a cabo un estudio basado en la teoría del funcional de la densidad sobre las propiedades estructurales y optoelectrónicas de materiales nanoestructurados usados como captosres de energía en celdas solares sensibilizadas.

En primer lugar, se han examinado los calcogenuros de plomo (sulfuro, seleniuro y telururo), que son utilizados frecuentemente en celdas solares de puntos cuánticos. El estudio de estos materiales ha sido dividido en cuatro secciones, analizando en cada una de ellas sus propiedades estructurales y optoelectrónicas. Con el fin de obtener la mejor descripción posible de estas propiedades, durante el desarrollo de este estudio se han aplicado diferentes metodologías y aproximaciones, analizando el efecto de cada una de ellas.

Para empezar, se abordaron los sistemas sólidos tridimensionales, examinando propiedades estructurales como el parámetro de red y el módulo de compresibilidad. Este estudio revela la importancia de la inclusión de las fuerzas de dispersión de London a la hora de obtener una buena descripción de la estructura de estos materiales. En esta tesis, la aproximación utilizada para describir estas fuerzas es la propuesta por Tkatchenko-Scheffler. Las propiedades optoelectrónicas fueron analizadas mediante el estudio de las densidades de estados, estructura de bandas y espectros de absorción electrónicos. Debido a la naturaleza pesada de los átomos de plomo, la inclusión del acoplamiento espín-órbita resulta crucial para reproducir adecuadamente la estructura electrónica de estos materiales. El uso de funcionales híbridos aporta una mejora adicional a esta descripción, obteniéndose con ellos unos valores de *band gap* próximos a los experimentales y, sobre todo, que cualitativamente reproducen la secuencia observada experimentalmente. Los espectros de absorción de estos sistemas muestran una alta actividad óptica en las regiones del UV-Vis, lo cual es vital a la hora de ser utilizados como captosres de energía, ya que gran parte del espectro solar se localiza en esas regiones.

A continuación, se realizó un estudio de la superficie más estable mostrada por estas estructuras, la superficie (001). En este caso, se analizaron sus propiedades energéticas en términos de la energía superficial, observándose un aumento de los valores predichos cuando se incluyen las fuerzas de dispersión. Las propiedades estructurales fueron analizadas a través de los fenómenos de rugosidad y relajación superficial. Del estudio sobre la rugosidad se

subraya el cambio de tendencia mostrado por el PbS en comparación con PbSe y PbTe debido fundamentalmente a la variación de volumen del anión. Por otro lado, todos los funcionales utilizados resultan en valores comparables tanto cualitativa como cuantitativamente. El análisis de las propiedades optoelectrónicas de estos sistemas revela un aumento de los valores de *band gap* con respecto a los sólidos, sin embargo, los espectros de absorción no muestran una variación significativa con respecto al material sólido.

Seguidamente, se escogió un nanoclúster  $(\text{PbX})_{16}$  con el fin de modelar nanopartículas semiconductoras (puntos cuánticos) debido a su balance entre estabilidad y coste computacional. La estructura de este agregado revela una distribución de distancias de enlace que difieren de la distancia de enlace del sólido, revelando de nuevo efectos de relajación superficial. Los valores de diferencia de energía HOMO-LUMO muestran un aumento considerable de la banda prohibida con respecto a los sistemas periódicos, lo cual es una muestra de los efectos de confinamiento electrónico observado en estas nanoestructuras. De nuevo, los espectros de absorción revelan una amplia actividad óptica en el rango deseado, con un desplazamiento tanto más al rojo cuanto más voluminoso es el anión calcogenuro. Con el fin de obtener una descripción más realista del sistema, se escogieron varias moléculas orgánicas para actuar como ligandos saturadores que coordinen a los cationes superficiales de la partícula. Estas moléculas, tanto alifáticas y aromáticas, muestran diferentes características de donación y atracción electrónica. Los valores de energía de coordinación revelan de nuevo la importancia del tratamiento de las débiles fuerzas de dispersión en la correcta descripción de la estructura del sistema. El análisis de las propiedades electrónicas de estos sistemas revela poca diferencia con respecto a los clústeres sin coordinar, debido a la posición relativa de los niveles electrónicos de los ligandos en la estructura electrónica el sistema.

Para recrear la interfase sustrato/sensibilizador, se analizó la interacción de nanocapas y nanopartículas con una lámina de grafeno. En primer lugar, se destaca la estabilidad presentada por estos sistemas, siendo la magnitud de estas interacciones comparables a la de sus componentes en sus estructuras de mínima energía. Las densidades de estados totales y sus proyecciones parciales revelan una distribución ordenada de los niveles electrónicos, donde la banda de valencia del calcogenuro se localiza justo por debajo del nivel de Fermi del sistema, marcado por la lámina de grafeno. La banda de conducción del semiconductor se

sitúa algunos eV por encima del nivel de Fermi, solapando ambas con las bandas electrónicas del grafeno. Los espectros de absorción revelan un aumento de la actividad óptica del grafeno en el rango UV-Vis debido a la adsorción del calcogenuro, a la par que indican un mecanismo de inyección electrónica mayoritariamente indirecto. El análisis de las cargas de Bader de los sistemas grafeno/PbX (001) muestra tanto una redistribución de la densidad electrónica en la lámina del calcogenuro como una transferencia de carga hacia la lámina de grafeno.

El siguiente capítulo se dedica a un óxido ferroeléctrico, el  $\text{KNbO}_3$ , que ha encontrado aplicaciones en forma de finas capas para celdas solares de perovskita, que han supuesto una revolución en los últimos años. Frecuentemente, estas nanoestructuras se hacen crecer epitaxialmente sobre un sustrato que impone un desajuste en el parámetro de red. Esta expansión o contracción de la lámina causa una variación en sus propiedades optoelectrónicas, las cuales pueden ser analizadas mediante métodos teóricos para su posterior uso en celdas solares.

Comenzamos, combinando bases de datos de materiales y un software de búsqueda automática de sustratos, se realizó una criba de potenciales sustratos capaces de proporcionar una deformación apropiada en láminas de  $\text{KNbO}_3$ . La búsqueda se centró en sustratos con estructuras anatasa, diamante, fluorita, halita, wurtzita y blenda de zinc.

El efecto de la deformación geométrica en la estructura electrónica del  $\text{KNbO}_3$  tanto sólido como formando finas capas fue analizado, observándose una disminución del *band gap* en el caso de deformaciones negativas (contracciones).

Se analizaron, también, las propiedades optoelectrónicas mostradas por los modelos de interfase del ferroeléctrico con los diferentes soportes potenciales. El análisis de las densidades de estados y alineamientos de bandas permite diferenciar las diferentes distribuciones relativas de las bandas electrónicas, lo que da constancia del tipo de heterounión formada. De entre todas ellas, se escogen las que muestran las heterouniones más favorables para la inyección electrónica, denominadas  $I_{cf}$  y  $II_s$ . la más favorable es la  $II_s$ , la cual solo se obtiene para el sustrato CdS. El espectro de absorción de este sistema muestra una buena actividad óptica en el rango UV-Vis y un mecanismo de inyección

mayoritariamente indirecto. Al mismo tiempo, se encuentra que estas finas capas de ferroeléctrico mantienen unos valores de polarización altos, ventajosos a la hora de efectuar la separación de portadores de carga.

Para terminar el capítulo dedicado al  $\text{KNbO}_3$ , se estudiaron las interfases constituidas por dicho óxido y sustratos empleados experimentalmente como el  $\text{SrTiO}_3$  y el  $\text{TbScO}_3$ . Debido a la inexistencia de estudios previos sobre las superficies  $\text{TbScO}_3$  (110), se estudiaron diferentes modelos de *slab* de este sistema, escogiendo como óptimo aquel que muestra valores de *band gap* más próximos a los valores experimentales del sólido. Las propiedades optoelectrónicas de estas interfases se analizaron tanto con funcionales GGA+U como con funcionales híbridos. Las densidades de estados arrojan unos valores de *band gap* óptimos, de entre 1 y 2 eV. Los espectros de absorción muestran una amplia actividad óptica en el rango de espectro solar. Las distribuciones relativas de las bandas electrónicas muestran heterouniones tipo  $I_{cf}$ . Para concluir, las láminas de ferroeléctrico, siguen mostrando unos valores de polarización altos.

En conjunto, las propiedades optoelectrónicas analizadas para estos materiales resultan muy adecuadas para su implantación en tecnologías fotovoltaicas.