







Estudio a primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del sistema CsSnBr₃ empleando el código SIESTA

First principles study of the structural, electronic, and optical properties of de CsSnBr₃ system using the SIESTA code

G. Sánchez-López ^a, M. Arteaga-Varela ^b, M. A. Camacho-González ^a, M. I. Reyes-Valderrama ^b, A. Sánchez-Castillo ^c y V. Rodríguez-Lugo ^{b,*}

^aDivisión de Procesos Industriales, Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México - Pachuca Km 37.5, CP 55740, Col. Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México.

^bÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km. 8, 42184 Hgo.

^cDepartamento de Nanotecnología, Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan Km. 8, Col. Chimalpa, Apan, 43920 Hgo.

Resumen

En el presente estudio teórico se empleó el código SIESTA; sustentado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), para estimar las propiedades estructurales ópticas y electrónicas de la perovskita de bromuro de estaño y cesio (CsSnBr₃) con estructura cúbica centrada en las caras, donde se optimizaron los parámetros para el pseudopotencial GGA (Generalized Gradient Approximation) de tipo PBE. En la primera fase del estudio se varió la función de onda de prueba siendo el valor óptimo de 100 Ry y el número de puntos de alta simetría en una malla de Monkhorst-Pack, por medio de cálculos autoconsistentes. Posteriormente, se optimizó la estructura mediante cálculos de relajamiento, obteniendo que la estructura de mínima energía posee un parámetro de red de 5.787 Å. El cálculo de la estructura de bandas y densidad de estados electrónicos (DOS), evidenció un comportamiento conductor, determinado por el traslape de bandas cerca del punto de simetría R. al nivel de la energía de Fermi. Por último, se obtuvo la parte imaginaria de la función dieléctrica la cual muestra que la absorción del sistema y los fenómenos internos a nivel molecular ocurren en el espectro UV-Vis con un máximo en 569 nm.

Palabras Clave: materiales, CsSnBr₃, código, pseudopotencial, propiedades, Ab Initio, perovskitas.

Abstract

In the present theoretical study, the SIESTA code was used, supported by the density functional theory (DFT), to estimate the optical and electronic structural properties of cesium tin bromide perovskite (CsSnBr₃), with cubic structure centered on the faces, where the parameters were optimized for the pseudopotential GGA (Generalized Gradient Approximation) of PBE type. In the first phase of the study, the test wave function was varied, being the optimal value of 100 Ry and the number of high symmetry points in a Monkhorst-Pack mesh through self-consistency calculations. Subsequently, the structure was optimized by relaxation calculations, obtaining that the minimum energy structure has a lattice parameter of 5.787 Å. Calculation of band structure and density of electronic states (DOS) evidenced a conductive behavior determined by the overlapping of bands near the symmetry point R. at the Fermi energy level. Finally, the imaginary part of the dielectric function was obtained, which shows that the absorption of the system and the internal phenomena at the molecular level occur in the UV-Vis spectrum with a maximum at 569 nm.

Keywords: materials, CsSnBr₃, code, pseudopotential, properties, Ab initio, perovskites.

1. Introducción

Debido a las necesidades de la sociedad moderna, la búsqueda de materiales que poseen características específicas es de gran importancia en la actualidad. El diseño de materiales con un alto impacto tecnológico, es el reto principal en los grupos de investigación con un propósito científico-tecnológico enfocado

en áreas específicas de aplicación industrial. En este sentido, las perovskitas son materiales con propiedades estructurales, electrónicas y ópticas muy atractivas para el desarrollo de dispositivos que mejoren la calidad de vida del ser humano y la utilidad de dispositivos tecnológicos diversos.

*Autor para la correspondencia: ventura.rl65@gmail.com

Correo electrónico: tavoroyal@gmail.com (Gustavo Sánchez-López), miguelnano1@gmail.com (Miguel Arteaga-Varela), ibqmony@gmail.com (Mónica Araceli Camacho-González), isareyv@hotmail.com (María Isabel Reyes-Valderrama), ariadna_sanchez@uaeh.edu.mx (Ariadna Sánchez-Castillo), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez-Lugo)

Las perovskitas son compuestos ternarios cuya fórmula química básica es ABO_3 , donde A y B son cationes de diferentes tamaños. A es un catión grande y puede ser alcalino, alcalinotérreo o lantánido, y B es un catión de tamaño medio con preferencia por la coordinación octaédrica, normalmente un metal de transición. Debido a las numerosas variantes que pueden formarse por la combinación de los 3 tipos de átomos que las conforman, las perovskitas pueden ser empleadas en diferentes aplicaciones gracias a la variedad de propiedades que pueden obtenerse (V. I. Minkin, 1999), (Atienzar et al., 2013). Estos materiales muestran propiedades foto-física excepcionales, lo que las coloca por encima de los materiales semiconductores tradicionales.

La energía de banda prohibida de las perovskitas puede ajustarse a través de variaciones de tamaño y de composición (McGrath et al., 2020), debido a que son materiales cerámicos que combinan elementos metálicos con no metálicos, una disposición atómica particular, puede presentar comportamientos aislantes, superconductores, semiconductores, propiedades estructurales, etc., interesantes en el desarrollo industrial y científico (Geller, S., 1956).

Las celdas solares hechas a partir de perovskitas de la forma AMX_3 , que pueden ser orgánicas o inorgánicas (donde A = Cs, CH_3NH_3 o $HC(NH_2)_2$; M = Pb y Sn, y X = Cl, Br, y I), tienen alta eficiencia, producción relativamente fácil y bajo costo, por estos motivos despierta un gran interés en todo el mundo. En la actualidad, experimentalmente, se encuentra disponible una amplia gama de métodos de procesamiento controlables para preparar películas delgadas, por ejemplo, mediante el método de crecimiento en fase de solución, recubrimiento por rotación, entre otras, es importante destacar que las capas de sistemas basados en “Sn” son respetuosos con el medio ambiente y los convierten en materiales interesantes para potenciales aplicaciones (Bala et al., 2018); entre ellas en metamateriales, celdas solares, etc. Estos materiales han surgido como excelentes semiconductores, con banda prohibida directa, sintonizable y como candidatos para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos rentables y futuristas (Bala et al., 2019).

Rajeswarapalanichamy y colaboradores, reportaron que la perovskita con fórmula química $CsSnBr_3$, presentó valores de parámetro de red de 5.8812 a 5.9401 Å para una estructura cúbica, con un arreglo atómico perteneciente al grupo espacial “Pm-3m (221)”, además mostró propiedades semiconductoras con una brecha prohibida directa de 1.66 eV, cuando las posiciones de la red de los átomos de Cs, Sn y Br son (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5) y (0, 0.5, 0.5); respectivamente (Rajeswarapalanichamy et al., 2020).

2. Metodología

En el presente trabajo, se realizó el estudio a través del código SIESTA basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) para optimizar la estructura geométrica de la perovskita de Bromuro de estaño y cesio ($CsSnBr_3$) usando la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de tipo Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), con ayuda de archivos para describir los efectos de correlación e intercambio y una base doble zeta polarizada (Hasnip et al., 2014), (Daniel J et al., 2014), (Serway et al 2008), (Soler et al, 2002), (Krishna K. Ghose, 2019).

2.1. Ajuste de la energía de corte (MeshCutOff) y valor óptimo de malla

En la primera parte del estudio, se realizó el ajuste del MeshCutOff que se refiere al corte de malla. En SIESTA, el corte de malla es una energía, que corresponde a una cuadrícula 3D finita para el cálculo de densidad electrónica $\rho(r)$ y pseudopotenciales. Dado que la densidad de electrones es una función de la posición, se necesita definir el espaciado de esta cuadrícula 3D para mapear la densidad de electrones. Un corte de malla más grande resulta en un espaciado más pequeño; con una malla 3D más densa, la simulación es más precisa, pero exige mayor tiempo de cómputo. Por lo tanto, se necesita ajustar la malla de corte lo que permite obtener un resultado confiable con el menor costo computacional. Aplicando distintas energías de corte de las funciones de onda de prueba de 100 a 400 Ry con el propósito de encontrar el valor adecuado de consistencia en las variaciones de las fuerzas atómicas totales en la dirección en la que ocurre el movimiento rígido de la estructura donde la variación entre ellas debe ser menor a $0.1eV/\text{Å}$, entre dichas fuerzas interatómicas.

En la Tabla 1 se muestran los datos obtenidos del movimiento rígido de la estructura, en donde se observa que a partir del criterio mencionado con anterioridad, las diferentes funciones de onda no generan una variación considerable dentro de las fuerzas interatómicas, debido a ello se determinó como valor adecuado 100 Ry, puesto que al emplear valores de función de onda posteriores (200, 300 y 400 Ry), no representarían un cambio significativo en las propiedades del sistema, asimismo, el tiempo y consumo de los recursos computacionales empleados se optimizaría de manera eficiente.

Tabla 1. Tabla de los parámetros para la función de onda de prueba de las fuerzas interatómicas.

NÚMERO DE PASOS	100 RY	200 RY	300 RY	400 RY
1	0	0	0	0
2	-0.009429	0.009039	-0.00689	-0.018128
3	-0.004383	0.011078	-0.013137	-0.022451
4	-0.002351	0.012464	-0.021113	-0.017517
5	0.014285	0.005772	-0.005367	-0.004607
6	0	0	0	0
7	-0.014285	-0.005772	0.005367	0.004607
8	0.002351	-0.012464	0.021113	0.017517
9	0.004383	-0.0011078	0.013137	0.022450
10	0.009429	-0.009039	0.006897	0.018128
11	0	0	0	0

Posteriormente, se hace el ajuste de puntos de alta simetría, mediante la malla de puntos k, con el ajuste de la malla fina, de Monkhorst-Pack, relacionados a la primera zona de Brillouin, haciendo pruebas con diferentes mallas con el propósito de definir el número mínimo de puntos k que describa de forma adecuada la red recíproca del sistema.

La Tabla 2 muestra los valores de energía correspondientes a cada malla empleada para la optimización. La malla óptima se

selecciona de tal forma que los valores de la energía total del sistema sean equivalentes a la obtenida con mallas con mayor número de puntos k. Con este criterio, puede deducirse que la malla óptima para este sistema es la de 13x13x13 puntos k.

Tabla 2. Ajuste de red de puntos k.

GGA		
MALLA.	MeshCutOff (Ry).	Energía (eV).
3X3X3	100	-18.3139
7X7X7	100	-18.3362
9X9X9	100	-18.3372
13X13X13	100	-18.3376
33X33X33	100	-18.3376

2.2. Optimización geométrica

Una vez que se han obtenido los valores de MeshCutOff y la malla óptima, se procede a determinar la estructura de mínima energía del sistema que corresponde a la estructura más estable, ajustando el parámetro de red y las posiciones atómicas. Como primera aproximación se usaron 5 parámetros de red para realizar la relajación estructural; partiendo del parámetro de red experimental de 5.847 Å, se definieron dos valores menores y dos mayores a este con diferencia de 0.1 Å, entre cada uno de ellos, como se muestra en el diagrama de la Figura 1.

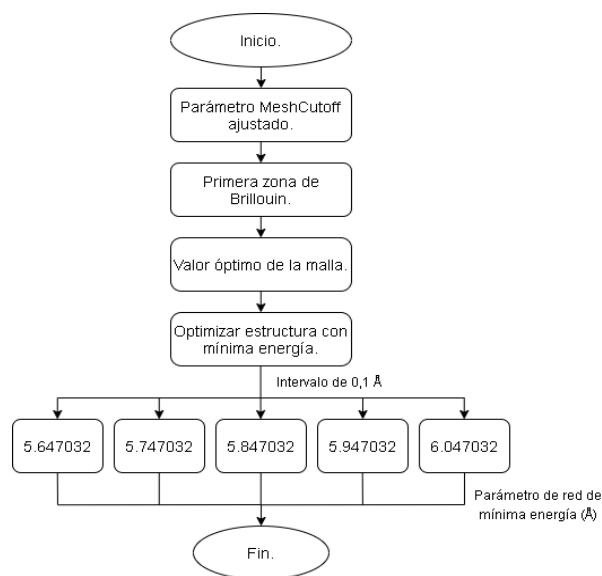


Figura 1. Diagrama de flujo correspondiente a la optimización geométrica.

Comparando los valores de las energías de las estructuras relajadas con los 5 parámetros de red mencionados, se dedujo que las estructuras con menor energía son las correspondientes a 5.747 Å y 5.847 Å, por lo que se definieron parámetros de red entre ambos valores con diferencias de 0.01 Å, como se puede observar en la gráfica de la Figura 2. Finalmente, se encontró que la estructura de menor energía tiene un parámetro de red de 5.787 Å, asimismo, las posiciones atómicas presentaron un ajuste con respecto al valor de a_0 determinado, permitiendo obtener de esa forma la estructura en equilibrio para el sistema de interés.

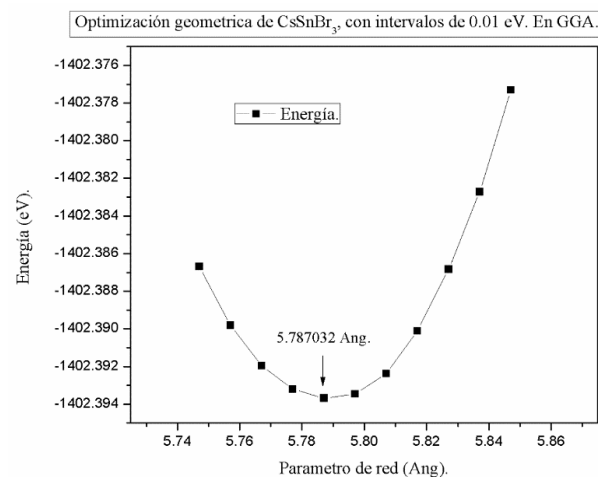


Figura 2. Convergencia de la mínima energía total del sistema respecto al parámetro de red.

2.3. Estructura de bandas y DOS

Después de determinar las propiedades estructurales del sistema se procede a determinar sus propiedades electrónicas a través de los cálculos de estructura de bandas y densidad de estados electrónicos (DOS), a partir de los puntos de alta simetría Γ , X, M, R, Γ , de la zona de Brillouin, que corresponde al espacio recíproco, los cuales fueron analizados para definir la banda prohibida teórica del material en su fase cúbica optimizada. La teoría de bandas conocida así por la física del estado sólido; describe la estructura electrónica de un material y el DOS; describe el número de estados disponibles en los orbitales atómicos, que pueden ocupar los electrones, proyectados en un espacio recíproco (L. K. Lamontagne, 2018).

2.4. Parte imaginaria del tensor dieléctrico

El último cálculo que se realiza, tiene como propósito determinar las propiedades ópticas del sistema en el que se establece el espectro de absorción del bromuro de estaño y cesio (CsSnBr_3), siendo determinado por la parte imaginaria del tensor dieléctrico, para lo cual se ajustan parámetros añadiendo el bloque “optical calculations” mediante el ajuste del “Optical Broaden” entre valores de 0.02 a 0.20 Ry incrementando entre cada cálculo 0.02 Ry, asimismo, se realiza la determinación de la “malla óptica” (ajena a la empleada en la optimización geométrica), esta malla se ajusta desde una de 5x5x5 hasta una correspondiente a 50x50x50 en cada valor de Broaden buscando determinar el máximo de absorción, resultando como valor óptimo en el apartado de Broaden 0.20 Ry (0.147 eV) y para la malla óptica 50x50x50, debido a que a estos valores la curva de absorción no presenta grandes modificaciones con las previas resultantes.

Resultados

2.5. Propiedades estructurales

En el presente estudio se obtuvo una red en la que se minimiza la energía del sistema (equilibrio) de 5.787 Å. El bromuro de estaño y cesio (CsSnBr_3), se muestra en la Figura 3, presenta los átomos de cesio en los vértices, el estaño en el centro de la estructura cristalina y los átomos de bromo en las caras, en una estructura cúbica optimizada.

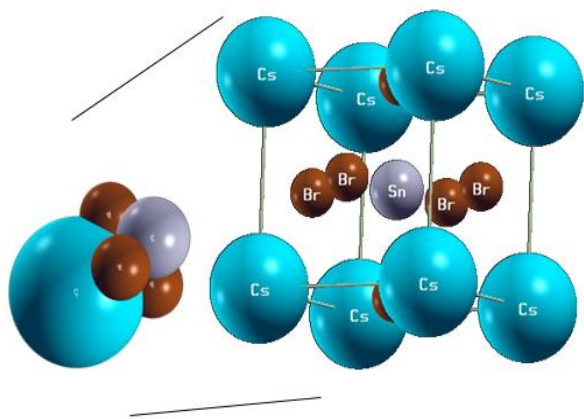


Figura 3. Estructura cristalina de perovskita de bromuro de estaño y cesio.

2.6. Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas, se determinaron mediante la estructura de bandas y densidad de estados. Se utilizó como ruta, los puntos k de alta simetría de la zona de Brillouin que puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3 Puntos de alta simetría en la red recíproca.

PUNTO	COORDENADAS EN EL ESPACIO RECÍPROCO		
GAMMA	0.00000	0.00000	0.00000
X	0.50000	0.00000	0.00000
M	0.50000	0.50000	0.00000
R	0.50000	0.50000	0.50000
GAMMA	0.00000	0.00000	0.00000

La estructura de bandas y la Densidad de Estados Electrónicos (DOS) del compuesto CsSnBr₃ se muestra en la Figura 4, donde se observa que el material presenta un comportamiento conductor debido a que entre las dos regiones que definen la banda de conducción (BC) en la parte superior y la banda de valencia (BV) en la parte inferior, están delimitadas por la energía de Fermi, en donde hay un traslape cerca del punto de simetría R. La densidad de estados concuerda con la estructura de bandas confirmando que el material presenta un comportamiento conductor. Sin embargo, los estados próximos a la energía de Fermi muestran un mínimo de estados electrónicos disponibles para la banda de valencia y de conducción, al mostrar una disminución en los picos de densidad de estados a dichas energías.

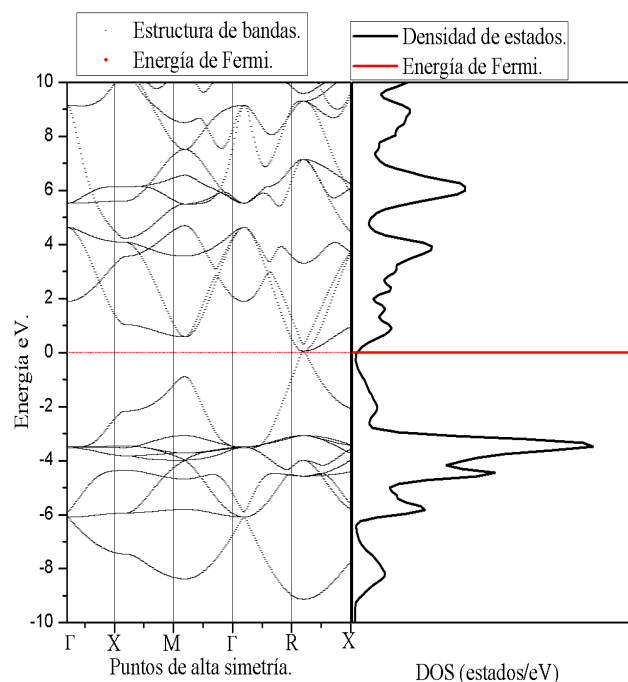


Figura 4. Estructura de bandas electrónicas y DOS.

2.7. Propiedades ópticas

La descripción de las propiedades ópticas se realizó a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica, debido a que está relacionada directamente con la absorción del sistema, donde se observa que el material presenta un pico de absorción cerca del espectro UV-Vis (ultravioleta-visible), aproximadamente a 2.176 eV (569 nm) como se aprecia en la Figura 5.

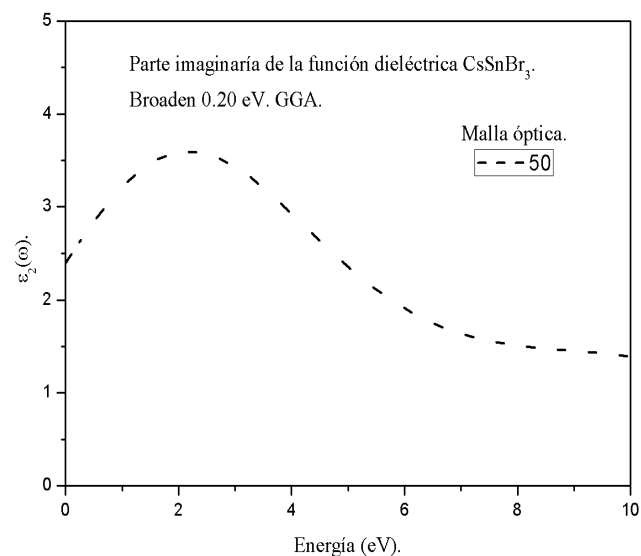


Figura 5. Curva de la función dieléctrica.

3. Discusión

Los resultados obtenidos en el presente estudio demuestran que el material presenta una subestimación en la propiedad electrónica del sistema comparado con los de otras investigaciones mencionadas en la literatura, un ejemplo de ello se aprecia en la Tabla 4 donde se observan datos

correspondientes a la optimización geométrica de diferentes estudios “Ab Initio” de la perovskita bromuro de estaño y cesio respecto a los parámetros de red, donde se aprecia de manera breve las pequeñas diferencias entre estos valores (Zheng, J.C. et al., 1999).

Tabla 4 Comparación de constante de red de CsSnBr₃, respecto a los estudios y el presente trabajo, de estructuras cúbicas.

AUTOR	PARÁMETRO DE RED (Å)
JIN-CHENG Y COLABORADORES	5.804
PERSSON, KRISTI	5.886
PRESENTE ESTUDIO	5.787

Resultados obtenidos en trabajos anteriores determinan que es un material semiconductor con brecha de banda directa; “Persson, Kristi” (entre otros), en su diagrama de estructura de bandas y densidad de estados se observa un band-gap directo; inclusive se nota que el acercamiento de las bandas, tanto, en el punto máximo de la banda de valencia, respecto a la energía de Fermi, como el punto mínimo de la banda de conducción, en el punto de alta simetría M, existe una transición electrónica directa, con una brecha de banda de 2.385 eV (esta es la brecha más grande) y un DOS similar al obtenido, en todos los casos la banda de valencia muestra mayor dispersión, aunque en ambos lados hay pocos espacios (Persson, Kristin, 2014). En la Tabla 5 se observa el comportamiento de la brecha de energía reportada por diferentes autores (Ma, C. G. et al., 2018), (Alyoubi, R. Y. et al, 2021), (Benyahia, K et al, 2021) y el obtenido en el presente trabajo demuestra la subestimación de dicho material, ya que el material presenta un comportamiento totalmente conductor.

Tabla 5 Comparación de brechas energéticas de diferentes autores.

AUTORES	BRECHA ENERGÉTICA	ESTRUCTURA	CÓDIGO UTILIZADO
JIN-CHENG ZHENG	0.42 eV	Cúbica	UPS y XPS
KRASNENKO	0.627 eV	Cúbica	CASTEP
ALYOUBI	0.2 eV	Cúbica	Wien2k
ANU BALA	~ 1eV	Cúbicas y ortorrómbicas	VASP
BENYAHIA	0.5375 eV	Cúbica	
PRESENTE TRABAJO	0 eV	Cúbica	SIESTA

4. Conclusiones

El estudio con el código SIESTA y la aproximación GGA, respecto al material en bulto de bromuro de estaño cesio (CsSnBr₃) en fase cúbica, demuestra que, las propiedades estructurales obtenidas son muy precisas.

Las propiedades electrónicas, demuestran que es un material conductor, debido a la ausencia de una brecha energética, en el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción que se solapan al nivel de la energía de Fermi, en el punto de alta simetría R, aunque con pocos estados electrónicos disponibles.

Asimismo, la parte imaginaria de la función dieléctrica, muestra que material presenta un pico de absorción a 2.176 eV correspondiente al espectro ultravioleta-visible.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo otorgado mediante la beca asignada a Miguel Arteaga Varela en el programa Doctorado Tradicional 4192.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Alyoubi, R. Y., Raffah, B. M., Hamioud, F., & Mubarak, A. A. (2021). Efecto de la presión sobre los caracteres mecánicos, electrónicos y ópticos de CsSnBr₃ y CsSnI₃: estudio ab-initio. *Física moderna Letra B*, 35(3), 1–17.
- Atienzar, P., & Bisquert, J. (n.d.). (2013). La Perovskita, futuro cierto de las energías renovables Del silicio a la perovskita Propiedades y aplicaciones, 1–4.
- Bala, A., & Kumar, V. (2019). Stability of the Eu²⁺ Dopant in CsPbBr₃ Perovskites: A First-Principles Study [Research-article]. *Journal of Physical Chemistry*.
- Bala, A., Deb, A. K., & Kumar, V. (2018). Atomic and Electronic Structure of Two-Dimensional Inorganic Halide Perovskites A_{n+1}M_nX_{3n+1} (n = 1-6, A = Cs, M = Pb and Sn, and X = Cl, Br, and I) from ab Initio Calculations. *Journal of Physical*.
- Benyahia, K., Bouchikh, S., & Souyah, M. E. A. (2021). Cálculos ab-initio de estructura y propiedades electrónicas de la perovskita de haluro ternario CsSnBr₃ en sus tres fases: estudio comparativo. *Nuevas ideas sobre ciencia y tecnología* vol. 10, 128-134
- Daniel, J., & Pérez, A. (2014). Métodos de simulación molecular: Una revisión de las herramientas más actuales. 24(2), 117–127.
- Geller, S. (1956). Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO₃. *The Journal of Chemical Physics*, 24(6), 2–4.
- Hasnip, P. J., Refson, K., Probert, M. I. J., Yates, J. R., Clark, S. J., & Pickard, C. J. (2014). Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*.
- Krishna K.Ghose, A. B. (2019). Electronic Structure and high-temperature thermochemistry of BaZrO₃ perovskite from first principles calculations. *Royal Society of Chemistry*, 5-10.
- L. K. Lamontagne. (2018). “Band Structures and the Meaning of the Wave Vector k”, *Lect. Notes*, vol. 1, núm. 6, pp. 1–9.
- Ma, C. G., Krasnenko, V., & Brik, M. G. (2018). Cálculos de primeros principios de diferentes terminaciones de superficie (001) de tres perovskitas cúbicas CsCaBr₃, CsGeBr₃ y CsSnBr₃. *Revista de física y química de sólidos*, 115(001), 289–299.
- McGrath, F., Ghorpade, U. V., & Ryan, K. M. (2020). Síntesis y control dimensional de nanocristales de perovskita CsPbBr₃ utilizando ligandos basados en fósforo.
- Persson, Kristin (2014), Estados Unidos, datos de materiales sobre CsSnBr₃ (SG:221) por materiales de proyecto, Datos de materiales computados utilizando cálculos de teoría funcional de densidad.
- Rajeswarapalanichamy, R., Amudhavalli, A., Padmavathy, R., & Iyakutti, K. (2020). Band gap engineering in halide cubic perovskites CsPbBr_{3-yIy} (y = 0, 1, 2, 3) – A DFT study. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 258(June 2018), 114560.
- Serway and Jewett. (2008). *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*. México: Cengage Learning, Inc.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(11), 2745–2779.
- V. I. Minkin. (1999) “Glossary of terms used in theoretical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1999)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, núm. 10, pp. 1919–1981.
- Zheng, J. C., Huan, C. H. A., Wee, A. T. S., & Kuok, M. H. (1999). Propiedades electrónicas de CsSnBr₃: Estudios por experimento y teoría. *Análisis de superficie e interfaz*.