



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

**CÁLCULOS NUMÉRICOS DE LA SUSTITUCIÓN DE PLOMO EN PEROVSKITAS  
HÍBRIDAS POR MÉTODOS DE LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
JOJHAR ERNESTO PASCOE SUSSONI

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM  
MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO OCTUBRE 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DRA. HAILIN ZHAO HU

Secretario: DR. MIGUEL ROBLES PÉREZ

Vocal: DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

1<sup>er.</sup> Suplente: DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA

2<sup>do.</sup> Suplente: DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA

Lugar donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES (IER-UNAM)

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

-----  
**FIRMA**

## Dedicatoria

A mi familia por apoyarme en todo momento durante el transcurso de este proyecto, así como también los pasados y entender el tiempo que involucra el desempeñar este tipo de actividades.

A mi amigo Antonio Mina, pues de no ser él, yo no habría siquiera optado por cursar este camino y aunque a través del transcurso del tiempo he dejado de tratar muchas personas, siempre conservaré lo más importante.

Siempre he sostenido el axioma  
de que los pequeños detalles son,  
por mucho, lo más importante  
Sir Arthur Conan Doyle

## **Agradecimientos**

Agradezco particularmente al director de la tesis el Dr. Jesús Muñiz Soria, quien desde mi óptica hizo más de lo que esperaba, dadas las circunstancias.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por el espacio, así como personal de apoyo que de una u otra forma también aportaron para la conclusión de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindar el apoyo económico por la beca con número de becario 609805 y número de apoyo 451122, sin el cual no se podría haber realizado dicho proyecto.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por brindar apoyo económico a través del proyecto con número IG100217.

A los compañeros, Alfredo Guillen López y Néstor Espinoza, por sus importantes contribuciones que influenciaron directamente la realización del estudio, así como sus recomendaciones.

Al comité sinodal: Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Maykel Courel Piedrahita, Dr. Miguel Robles Pérez y Dr. Carlos Amador Bedolla, por sus observaciones y su disposición por evaluar el proyecto.

También Agradezco al resto de personas que apoyaron a que este proyecto fuera concluido.

# Tabla de contenido

Resumen .....	1
Introducción.....	2
<b>Capítulo 1: Introducción a la teoría del funcional de la densidad.....</b>	<b>4</b>
1.1 Química computacional.....	4
1.1.1 Historia de la química computacional .....	5
1.2 Mecánica cuántica elemental .....	6
1.2.1 La ecuación de Schrödinger .....	6
1.2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer .....	8
1.2.3 Método de Hartree-Fock .....	9
1.3 Conjunto base .....	11
1.3.1 Tipos de funciones base .....	11
1.3.2 Bases polarizadas .....	13
1.4 Densidad Electrónica.....	13
1.5 El modelo de Thomas-Fermi.....	14
1.6 Los teoremas de Hohenberg- Kohn.....	15
1.7 Principios básicos del método de Kohn-Sham .....	18
1.7.1 Energía de Kohn-Sham .....	18
1.7.2 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	20
1.8 Aspectos fundamentales de DFT .....	21
1.8.1 Aproximación local de la densidad (LDA) .....	21
1.8.2 Aproximación por gradiente generalizado (GGA) .....	22
<b>Capítulo 2: Transporte electrónico .....</b>	<b>24</b>
2.1 Configuración del sistema .....	24
2.1.1 Teorema de Bloch .....	25
2.2 Calculo del transporte electrónico.....	26
<b>Capítulo 3: Perovskitas.....</b>	<b>28</b>
3.1 Estructura molecular .....	28
3.2 Impacto en las energías renovables.....	30
3.3 Mecanismos de degradación.....	33
3.3.1 Tratamientos térmicos .....	34

3.3.2 Luz ultravioleta.....	34
3.3.3 Oxígeno y humedad.....	35
3.4 Encapsulamiento de las perovskitas .....	35
3.5 Mezcla de haluros en estructuras de perovskita .....	37
<b>Capítulo 4: Detalles computacionales .....</b>	<b>38</b>
4.1 Equipo computacional .....	38
4.2 Código computacional .....	38
4.3 Bases utilizadas .....	39
4.3.1 Metodología utilizada para el análisis energético .....	39
<b>Capítulo 5: Planteamiento y análisis de resultados. ....</b>	<b>41</b>
5.1 Estructuras propuestas .....	41
5.2 Optimización de las estructuras.....	43
5.2.1 Estructuras relajadas de MA .....	44
5.2.2 Estructuras relajadas de FA.....	45
5.2.3 Estructuras relajadas de GA .....	46
5.3 Densidad de estados .....	48
5.3.1 DOS de estructuras de MA.....	48
5.3.2 DOS de estructuras de FA .....	51
5.3.3 DOS de estructuras de GA.....	53
5.3.4 DOS respecto a estructuras de múltiples celdas .....	56
5.4 Energía de absorción.....	57
5.4.1 Energías de atomización .....	58
5.5 Análisis de carga por método de Mulliken .....	59
5.6 Isosuperficies .....	60
5.7 Transmisión electrónica .....	62
5.7.1 Análisis del FTO.....	63
5.7.2 Análisis del aluminio .....	66
5.7.3 Análisis del ZnO.....	67
5.7.4 Análisis del dispositivo FTO-ZnO-Al.....	69
5.7.5 Análisis del dispositivo FTO-FAPbI <sub>3</sub> -Al .....	70
5.7.6 Coeficientes de transmisión.....	72
<b>Conclusiones .....</b>	<b>74</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>75</b>

## Índice de figuras

FIGURA 1 ESQUEMA BÁSICO DEL DISPOSITIVO PARA ESTUDIO DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA.....	25
FIGURA 2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA PEROVSKITA $\text{CATiO}_3$ A) CELDA UNITARIA CÚBICA Y B) CUBO OCTAEDRO.....	29
FIGURA 3 ESTRUCTURA CRISTALINA DE PLOMO YODURO DE METILAMONIO ( $\text{MAPbI}_3$ ) .....	30
FIGURA 4 PASIVACIÓN MEDIANTE PELÍCULA DE POLÍMERO HIDRÓFOBO (HWANG, JEONG, LEE, KO, & YONG, 2015).....	36
FIGURA 5 TIPOS DE SELLADO PARA CELDAS DE PEROVSKITA (HAN, Y OTROS, 2015) .....	37
FIGURA 6 A) TITANIO B) GERMANIO C) IODO D) PLOMO E) HIDRÓGENO F) CARBONO G) NITRÓGENO H) OXÍGENO .....	41
FIGURA 7 A) METILAMONIO B) FORMAMIDINIO C) GUANIDINIO .....	42
FIGURA 8 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	44
FIGURA 9 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	44
FIGURA 10 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ .....	45
FIGURA 11 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	45
FIGURA 12 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	46
FIGURA 13 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ .....	46
FIGURA 14 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	47
FIGURA 15 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ C) $\text{MATiO}_3$ .....	47
FIGURA 16 A) $\text{MAPbI}_3$ B) $\text{MAGEO}_3$ .....	48
FIGURA 17 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE SZ, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE METILAMONIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE METILAMONIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE METILAMONIO. .....	49
FIGURA 18 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE DZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE METILAMONIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE METILAMONIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE METILAMONIO. .....	50

FIGURA 19 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE TZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE METILAMONIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE METILAMONIO .....	50
FIGURA 20 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE SZ, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE FORMAMIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE FORMAMIDINIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE FORMAMIDINIO. ....	51
FIGURA 21 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE DZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE FORMAMIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE FORMAMIDINIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE FORMAMIDINIO. ....	52
FIGURA 22 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE TZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE FORMAMIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE FORMAMIDINIO.....	53
FIGURA 23 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE SZ, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE GUANIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE GUANIDINIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE GUANIDINIO. ....	54
FIGURA 24 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE DZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE GUANIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE GUANIDINIO, C) DOS PEROVSKITA DE TITANATO DE GUANIDINIO. ....	55
FIGURA 25 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE TZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE GUANIDINIO, B) DOS PEROVSKITA DE GERMANATO DE GUANIDINIO .....	56
FIGURA 26 DENSIDADES DE ESTADOS RESPECTO A LA BASE DZP, A) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE GUANIDINIO DE DOS CELDAS, B) DOS DE LA PEROVSKITA DE PLOMO YODURO DE GUANIDINIO DE OCHO CELDAS .....	57
FIGURA 27 A) FAGEO <sub>3</sub> B) FAPbI <sub>3</sub> C) FATiO <sub>3</sub> D) GAGEO <sub>3</sub> E) GAPbI <sub>3</sub> F) GATiO <sub>3</sub> G) MAGEO <sub>3</sub> H) MAPbI <sub>3</sub> I) MATiO <sub>3</sub> .....	61
FIGURA 28 DISPOSITIVO INICIAL PARA TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA .....	62
FIGURA 29 ESTRUCTURA DEL FTO CON UN ÁTOMO DE FLÚOR .....	63
FIGURA 30 GRÁFICA DE DOS DEL FTO CON UN ÁTOMO DE FLÚOR .....	64

FIGURA 31 ESTRUCTURA DEL FTO CON DOS ÁTOMOS DE FLÚOR .....	64
FIGURA 32 GRÁFICA DE DOS DEL FTO CON DOS ÁTOMOS DE FLÚOR .....	65
FIGURA 33 ESTRUCTURA DEL FTO CON DOS ÁTOMOS DE FLÚOR POSICIÓN 2A .....	65
FIGURA 34 GRÁFICA DE DOS DEL FTO CON DOS ÁTOMOS DE FLÚOR POSICIÓN 2A.....	66
FIGURA 35 ESTRUCTURA DEL ALUMINIO .....	66
FIGURA 36 DOS DEL ALUMINIO .....	67
FIGURA 37 A) ESTRUCTURA 2X2X2 ZNO, B) ESTRUCTURA 2X2X4 ZNO, C) ESTRUCTURA 2X2X8 ZNO .....	68
FIGURA 38 A) DOS ESTRUCTURA 2X2X2, B) DOS ESTRUCTURA 2X2X4, c) DOS ESTRUCTURA 2X2X8.....	69
FIGURA 39 DISPOSITIVO FTO_ZNO_AL.....	70
FIGURA 40 GRÁFICA I-V DEL DISPOSITIVO FTO_ZNO_AL.....	70
FIGURA 41 DISPOSITIVO FTO_FAPBI <sub>3</sub> _AL.....	71
FIGURA 42 GRÁFICA I-V DEL DISPOSITIVO FTO_FAPBI <sub>3</sub> _AL.....	72
FIGURA 43 TRANSMISIÓN CONTRA DOS A) PARA DISPOSITIVO FTO_FAPBI <sub>3</sub> _AL B) PARA DISPOSITIVO FTO_ZNO_AL.....	73

## Índice de tablas

TABLA 1 DIAGRAMA DE LAS ESTRUCTURAS DE PEROVSKITAS PROPUESTAS INICIALMENTE. .....	43
TABLA 2 ENERGÍAS DE ADSORCIÓN DE LAS PEROVSKITAS HÍBRIDAS.....	57
TABLA 3 ENERGÍAS DE ATOMIZACIÓN .....	59
TABLA 4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE CARGA POR MÉTODO DE MULLIKEN.....	60

## Resumen

El presente trabajo, expone un estudio por DFT en perovskitas híbridas para su posible uso en celdas solares. Se estudia la relajación y la estabilidad de las estructuras de distintas combinaciones en perovskitas híbridas. Estas últimas tienen la fórmula  $ABX_3$ , donde A es el catión monovalente orgánico, B es el catión divalente metálico, y X es el anión. En este estudio se propusieron tres moléculas orgánicas distintas para A: Metilamonio, Guanidinio y Formamidnio, tres metales divalentes: plomo, germanio y titanio, y dos aniones: iodo y oxígeno. También se calcula las densidades de estados junto con la brecha de energía de los materiales estudiados. Aunado a dicho estudio, se determina la transferencia de carga en dichos sistemas por el método de Mulliken, además de un estudio por isosuperficies tratando el mismo tema y con ello corroborando la veracidad de ambos métodos al determinar la repetitividad de los resultados adquiridos, y con ello la fiabilidad de la transferencia entre el catión y el cristal que lo contiene.

Cabe destacar que se adicionó un estudio de interfaces a través de un método de cálculos de transmisión electrónica utilizando los principios de DFT, aplicados para la perovskita como zona de dispersión entre dos electrodos, uno de un vidrio conductor (FTO, izquierdo) y el otro de aluminio (derecho), los cuales son materiales de interés en el uso de celdas solares, por lo que resultaba apropiado el acoplarlos al dispositivo de prueba.

## Introducción

En el descubrimiento de nuevos materiales, para el uso de diferentes compuestos en celdas solares, se ve obstaculizado el progreso y sistematización en la síntesis de películas, debido a que es necesario invertir demasiado tiempo, para explorar la efectividad de un solo material. Dicho tiempo se escala con la necesidad de estudiar múltiples materiales para una sola celda solar, tal es el caso de la perovskita híbrida. Ésta ha generado un impacto tecnológico, debido a que puede generar altas eficiencias en celdas solares al implementarla en la estructura de las celdas de tercera generación, y es un material relativamente nuevo, el cual tiene la misma problemática al consumir mucho tiempo de investigación desde la perspectiva experimental.

Actualmente existen diversas metodologías computacionales para explorar nuevos compuestos, o incluso los ya conocidos desde la perspectiva teórica de la química computacional, la cual ha tenido un alto crecimiento en los últimos años y ha resultado ser una herramienta analítica válida y eficiente al estimar propiedades electrónicas y estructurales, entre otras.

Esto se logra mediante el cálculo de estructuras que capturan la diversidad química y estructural del sistema, cuyas energías se pueden clasificar frente a combinaciones de materiales conocidos actualmente. Este enfoque acelerará el descubrimiento sistemático de nuevos materiales en espacios complejos de composición, guiando eficientemente la síntesis y mejorando el poder predictivo de las herramientas computacionales a través de la expansión de la base de conocimiento que las sustenta (Collins, y otros, 2017).

El presente trabajo parte bajo este criterio y estudia diferentes compuestos de perovskitas organometálicas, a partir de una estructura de perovskita cúbica conocida. Se propone variar tanto los cationes orgánicos, como el resto de la estructura inorgánica, para determinar la posibilidad de síntesis de dichos materiales o inviabilidad de los mismos desde una óptica energética, por la teoría del funcional de la densidad (Cálculos por DFT).

### *Hipótesis*

Los cálculos por DFT en diferentes tipos de perovskitas cúbicas propuestas, determinarán la viabilidad de síntesis, así como la estabilidad, desde un punto de vista energético. De tal manera que se obtendrán las estructuras ideales de perovskitas.

### *Objetivo general*

Evaluar la posibilidad de síntesis de diferentes estructuras de perovskitas cúbicas, con diferentes cationes orgánicos.

### *Objetivos específicos*

- Determinar las estructuras relajadas de las perovskitas cúbicas.
- Determinar las densidades de estados para comprobar el carácter semiconductor de las estructuras propuestas.

# Capítulo 1: Introducción a la teoría del funcional de la densidad

## 1.1 Química computacional.

A finales de los años setenta apareció un nuevo campo de conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional. La química computacional es la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician con la aplicación de las computadoras. Esta definición incluye desde la utilización del cómputo para controlar un espectrofotómetro de resonancia magnético nuclear o un espectrofotómetro de infrarrojo, hasta el manejo de bancos de información, pasando desde luego por las aplicaciones que impactan en la descripción de la estructura de moléculas. En un sentido más restrictivo, el núcleo de la química computacional, implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras (Cuevas & Cortés, 2003).

Desde luego no debe considerarse la química computacional como un rival de las técnicas experimentales tradicionales, ya que ambas son complementarias. Algunas veces un experimento puede ser considerado muy peligroso o incluso inviable de ser desarrollado en el laboratorio, o puede resultar muy caro desde el punto de vista económico o demandar mucho tiempo. También los compuestos pueden ser demasiado reactivos para ser aislados y por lo tanto demasiado difíciles para ser estudiados desde el laboratorio. Sin embargo, este tipo de moléculas puede abordarse con métodos computacionales donde se muestre a los compuestos estables (Wilson, 1986).

La descripción de un sistema químico por métodos computacionales requiere de la formulación de un modelo físico cuya complejidad está determinada por el sistema

de estudio, entendiéndose por sistema a una molécula o un conjunto de ellas que puede interactuar o no. Estos sistemas con frecuencia se encuentran en fase condensada, lo que implica un reto considerable para la química computacional, ya que por lo general las moléculas se calculan aisladas, en fase vapor y a 0 K. Para las propiedades de moléculas de pocos electrones, iones y resto de sistemas de proporciones semejantes a estas, existen para calcularlos los métodos ab initio. La expresión ab initio significa “desde el principio” y hace referencia a que en este tipo de cálculos se emplean constantes fundamentales de la física. (Schelyer, y otros, 1998).

Existen dos hechos que permiten establecer que la química computacional es una nueva área del conocimiento: el primero es que requiere de individuos preparados especialmente para desarrollarla, por lo que ha sido integrada en los programas académicos de muchas universidades del mundo, y el segundo es que ha generado sus propios medios especializados para difundir los nuevos conocimientos que produce: revistas impresas y digitales (Cuevas & Cortés, 2003).

### **1.1.1 Historia de la química computacional**

En los años setenta la mecánica cuántica proporcionó a los químicos, modelos cuantitativos para el cálculo de propiedades moleculares que pudieron incorporarse a computadoras, solo que éstos se limitaban al estudio del sistema electrónicos de moléculas aromáticas. A estos se le podría considerar el origen de la química computacional en el sentido más estricto. El profesor Pople (premio Nobel de química en 1998), fue el desarrollador de métodos de análisis numérico de las ecuaciones de química cuántica.

John Pople, denominado el padre de la química computacional, creó el programa Gaussian 70 (el primero de la serie), con el cual se podía efectuar cálculos ab initio e introdujo el concepto de químicas modelo, que consiste en un modelo teórico independiente y aplicable, para que de manera uniforme, pueda predecir las

propiedades de sistemas químicos. Se estima que una tercera parte del supercómputo mundial se consume en el cálculo de la estructura electrónica de las moléculas.

Hendrickson empleó por primera vez una computadora para calcular los esqueletos básicos de muchos compuestos orgánicos, todos cíclicos, mientras Wiberg implementó un método de coordenadas cartesianas para efectuar optimización de geometrías, lo que llevó a Allinger y Schleyer a desarrollar sus propios programas de mecánica molecular (Cuevas & Cortés, 2003).

## 1.2 Mecánica cuántica elemental

Las bases de la teoría del funcional de la densidad abordan las estructuras electrónicas tanto de los átomos como de las moléculas, por lo que la relevancia de la ecuación de Schrödinger es crucial en el estudio.

### 1.2.1 La ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se define de la siguiente manera

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Donde  $\Psi$  es la función de onda,  $E$  es el eigenestado de la función de onda y  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano o de la energía total,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (1.2)$$

Donde  $\hat{T}$  Es el operador de la energía cinética ( $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ ), y  $\hat{V}$  es el operador de la energía potencial ( $V(r)$ ) considerándolo para una partícula.

De tal manera que para un sistema molecular es primordial determinar elementos adicionales para la ecuación de Schrödinger, debido a que se puede contemplar diferentes interacciones con los átomos. Tal es el caso de las interacciones núcleo-

núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón. Al considerar a los núcleos como partículas con carga y masa al igual que los electrones, denotamos

$$m_\alpha = \text{masa del núcleo } \alpha \quad (1.3)$$

$$m_e = \text{masa del electrón} \quad (1.4)$$

$$q_e = -e \quad (1.5)$$

$$q_\alpha = z_\alpha |e| \quad (1.6)$$

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}; \quad (1.7)$$

Donde  $q_e$  es la carga del electrón y  $q_\alpha$  es la carga del núcleo, por lo que la energía cinética aplicada para múltiples partículas, quedaría expresado tanto para núcleos (ecuación (1.8)) y para electrones (ecuación (1.9)) de la siguiente manera,

$$\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (1.8)$$

$$\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 \quad (1.9)$$

De misma manera se puede identificar las expresiones correspondientes a la energía potencial; considerando la sustitución de (1.6) en (1.7), en el caso núcleo-núcleo se plantea una repulsión entre núcleos al existir con la misma carga tal que,

$$\sum_{\beta>\alpha} \frac{e z_\alpha e z_\beta}{r_{\alpha\beta}} = \sum_{\beta>\alpha} \frac{z_\alpha z_\beta}{r_{\alpha\beta}} e^2 \quad (1.10)$$

Mientras que la energía potencial de atracción núcleo electrón queda definida como sigue.

$$\sum_i \sum_\alpha \frac{z_\alpha (e) (-e)}{r_{i\alpha}} = - \sum_i \sum_\alpha \frac{z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} \quad (1.11)$$

Finalmente, la repulsión electrónica se definiría como,

$$\sum_{i<j} \frac{(-e)(-e)}{r_{ij}} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.12)$$

Por lo que el hamiltoniano expresado previamente en la ecuación (1.2) se definirá molecularmente de la siguiente manera,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\beta>\alpha} \frac{z_\alpha z_\beta}{r_{\alpha\beta}} e^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.13)$$

Si tenemos entonces un sistema de N electrones la ecuación quedará representada como sigue (considerando distinta masa para cada núcleo y la misma para cada electrón),

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} e^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.14)$$

### 1.2.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es propuesta en 1927 (Born & Oppenheimer, 1927), la cual separa los componentes electrónicos y nucleares de la función de onda molecular. Debido a que la masa del núcleo es mucho mayor a la electrónica ( $m_{\alpha} \gg m_e$ ), así el movimiento de los electrones es mucho mayor que la del núcleo; por lo que se considera a los núcleos inertes en el espacio, mientras que los electrones interactúan entre sí. De tal forma que se puede omitir el término de la energía cinética de los núcleos, al estar relacionada directamente al movimiento y por lo tanto obtener la siguiente ecuación de valores propios,

$$(\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN})\Psi_{el} = U\Psi_{el} \quad (1.15)$$

Donde  $\hat{H}_{el}$  es el Hamiltoniano puramente electrónico y  $\hat{V}_{NN}$  es la repulsión de los núcleos, de tal manera que

$$\hat{H}_{el} = e^2 \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.16)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.17)$$

Siendo  $r_{\alpha\beta}$ ,  $r_{ij}$  la distancia entre los núcleos y electrones, respectivamente. En esta aproximación, las distancias entre los núcleos no son variables, sino constantes (al ser las coordenadas electrónicas las variables en la ecuación de Schrödinger) además de la energía U, ser la suma entre la energía electrónica y repulsión internuclear. De donde se puede concluir también el hecho del término  $\hat{V}_{NN}$  ser constante para una configuración nuclear dada, al ser independiente de las

posiciones electrónicas, por lo que dicho termino se puede omitir quedando la ecuación siguiente a partir de la ecuación 1.15.

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (1.18)$$

Considerando que ya se contempló la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger, se prosigue con el movimiento nuclear, el cual puede aproximarse por la ecuación de Schrödinger nuclear:

$$\hat{H}_N\Psi_N = E\Psi_N \quad (1.19)$$

Siendo  $U = E_{el} + \hat{V}_{NN}$ , entonces:

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U \quad (1.20)$$

Recordando que E, es la energía total del sistema electrónico para (1.19), E es el valor propio y no depende de las coordenadas, es importante enfatizar, que para cada estado electrónico de una molécula se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, debido a que U cambia de estado en estado.

### 1.2.3 Método de Hartree-Fock

Acorde a la ecuación (1.16), se dificulta la determinación computacional del hamiltoniano electrónico debido al término

$$\frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

La metodología de Hartree-Fock consiste en aproximar la función de onda de N electrones por un producto de N funciones de onda de un solo electrón (al considerar una interacción promedio con todos los electrones del sistema), dicho producto antisimétrico es el determinante de Slater:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \cdots & \psi_N(r_n) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (1.21)$$

Donde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es una constante de normalización. Las funciones  $\psi_i(r_i)$  son denominadas orbital de spin, ya que están compuestas por un orbital espacial ( $\varphi(r)$ ) y por un spin ( $\sigma(s)$ ) que puede tomar los valores de  $\alpha(s)$  y  $\beta(s)$  por lo que:

$$\psi(r) = \varphi(r)\sigma(s) \quad (1.22)$$

Mientras que el valor de la energía es determinado mediante:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.23)$$

Donde:

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (1.24)$$

Siendo  $J_{ij}$  las integrales de Coulomb:

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.25)$$

Mientras que  $K_{ij}$  se definen como las integrales de intercambio:

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.26)$$

Por conveniencia se suele simplificar la ecuación (1.23) mediante los siguientes términos:

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.27)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.28)$$

La ecuación (1.27) es la energía de los orbitales, mientras que la ecuación (1.28) es la energía repulsión total electrón-electrón (Parr, 1963). Resultando la energía de Hartree-Fock en la ecuación:

$$E_{HF} = \sum_i \epsilon_i - V_{ee} \quad (1.29)$$

Así la energía total molecular está dada por la siguiente ecuación (Parr, 1963).

$$W_{HF} = \sum_i H_i + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.30)$$

Recordando que  $V_{nn}$  se trata de la energía de repulsión núcleo-núcleo.

## 1.3 Conjunto base

El conjunto de funciones base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas), siendo parte del modelo químico junto con el método teórico. La mayoría de las implementaciones de los métodos basados en la función de onda, como los métodos semiempíricos y los métodos DFT, usan conjuntos de base.

La expansión de una función desconocida, como un orbital molecular en un conjunto de funciones conocidas, no es una aproximación si se tiene una base completa; sin embargo, para el espacio vectorial que contiene a los orbitales moleculares, una base completa significa el uso de un número infinito de funciones base.

La elección de la base de cálculo es muy importante, ya que las bases pequeñas, que permiten cálculos rápidos y poco demandantes de recursos de cómputo, no son precisas, dado que implican una representación pobre de la realidad física. Además, el tipo de funciones empleadas influye directamente en la precisión de un cálculo. Por lo tanto, existe el compromiso de emplear el mínimo número de funciones de base para lograr cierto nivel de precisión deseada (Cuevas & Cortés, 2003).

Considerando que el esfuerzo computacional de un método *ab initio* escala formalmente en el orden de  $M^4$  (donde  $M$  es el número de funciones de base) para los métodos que emplean la función de onda  $\Psi$  y de  $M^3$ , para los métodos generados en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), es necesario emplear el conjunto base más pequeño que no afecte la precisión (Feller & Davidson, 1990).

### 1.3.1 Tipos de funciones base

Para realizar el cálculo de una estructura es necesario indicar el tipo de los núcleos atómicos involucrados, así como también sus coordenadas, la carga como

multiplicidad del sistema y determinar el nivel del cálculo, el cual consiste principalmente en las funciones base con que se representarán los orbitales moleculares.

Los tres tipos de funciones base comúnmente utilizadas, aun cuando en general no son soluciones a la ecuación de Schrödinger de un átomo, son los orbitales de tipo Slater (STO), los orbitales de tipo gaussiano (GTO) y las ondas planas (Jensen, 1999).

Los orbitales de tipo Slater tienen la forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1.31)$$

Donde N es la constante de normalización,  $Y_{l,m}$  son las funciones conocidas como armónicos esféricos, este tipo de funciones depende exponencialmente de la distancia entre el núcleo y el electrón en cuestión. Los orbitales tipo Slater no presentan nodos radiales, por lo que este comportamiento se les incorpora mediante combinaciones lineales de varias de estas funciones. La dependencia exponencial asegura una rápida convergencia aun cuando se incrementa el número de funciones necesarias.

Los orbitales de tipo gaussiano pueden escribirse en términos de coordenadas polares como en la ecuación (1.32) o cartesianas como en la ecuación (1.33)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (1.32)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (1.33)$$

Donde la suma de  $l_x$ ,  $l_y$  y  $l_z$  determina el tipo de orbital (por ejemplo,  $l_x + l_y + l_z = 1$ ; para un orbital p) y  $\zeta$  es el exponente del orbital gaussiano. La dependencia de  $r^2$  en la exponencial hace que los orbitales tipo gaussiano puedan ser menos eficientes a los orbitales Slater. Esto debido a dos aspectos, en el núcleo los orbitales de tipo gaussiano tienen pendiente cero, mientras que los orbitales tipo Slater no tienen primera derivada finita (Cuevas & Cortés, 2003), en consecuencia, los gaussianos tienen problemas en representar el comportamiento adecuado cerca del núcleo.

Aunque tanto los orbitales tipo gaussiano como Slater pueden emplearse para formar una base completa, se sabe que los orbitales tipo Slater tienen más precisión, se considera que se necesita tres orbitales tipo gaussiano para tener la misma precisión que un orbital tipo Slater (Cuevas & Cortés, 2003).

### **1.3.2 Bases polarizadas**

La división de valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales, pero no su forma. Las bases con polarización evitan esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo. Por ejemplo, un enlace C-H se describe fundamentalmente por el orbital 1s del átomo de hidrógeno y por los orbitales s y  $p_z$  del átomo de carbono. Es de esperarse que la distribución electrónica a lo largo del enlace sea diferente respecto a la orientación perpendicular del mismo. Si sólo se dispone de funciones s para el hidrógeno esto no es posible, pero si se agregan funciones p, el orbital  $p_z$  mejorará la descripción del enlace C-H, ya que este introduce polarización al orbital s, así a su vez, los f a los d y así sucesivamente.

La correlación electrónica aporta la disminución en la energía debido a una mejor interacción entre los electrones. Se puede identificar dos tipos de correlación, la correlación radial que describe la situación en la que un electrón está más próximo al núcleo mientras que otro está más distante, y la correlación angular que se refiere a la situación en la que dos electrones se encuentran en lados opuestos al núcleo. Así, las bases polarizadas suelen aproximarse más a los resultados esperados por lo que esta simplificación suele ahorrar bastante recurso de cómputo (Cuevas & Cortés, 2003).

## **1.4 Densidad Electrónica**

Fue en 1964 que mediante los escritos de Pierre Hohenberg y Walter Kohn se demostró que la densidad de electrones en el estado base de un sistema cuántico

de múltiples cuerpos, tiene un papel fundamental en la descripción de las propiedades físicas del propio sistema (Hohenberg & Kohn, 1964). Al mismo tiempo se dio como uno de los principios para la teoría del funcional de la densidad (al estar fundamentado en la densidad electrónica).

Un funcional es una función cuyo argumento es un conjunto de funciones (una función de funciones). La densidad electrónica  $\rho(r)$  es una función de la función de onda por lo que se trata de un funcional. El cuadrado de la función de onda es la medida directa de la densidad electrónica, por lo que la densidad electrónica total debido a N electrones, puede ser definida por la integral múltiple de las coordenadas de spin de todos los electrones con (N-1) variables espaciales:

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi_{x_1, x_2, \dots, x_n}|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.34)$$

La densidad electrónica nos determina la probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen  $dr_1$ , una propiedad muy importante es que integra el número total de electrones.

$$\int \rho(r) dr_1 = N \quad (1.35)$$

## 1.5 El modelo de Thomas-Fermi

Thomas y Fermi propusieron una expresión para la energía electrónica total. Con base a un gas homogéneo de electrones, tomaron la cantidad:

$$E_\alpha[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_\alpha[\rho(r)] dr \quad (1.36)$$

Donde  $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$  es la densidad de energía de la contribución  $\alpha$ , calculado localmente (Fermi, 1927). Para un gas homogéneo, la densidad está directamente vinculada con la energía de Fermi y está dada por:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (1.37)$$

Mientras que la energía cinética está dada por

$$T_{TF} = C_k \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (1.38)$$

Donde  $C_k=2.871$  Hartree. La energía de intercambio queda expresada por la ecuación

$$E_x[\rho] = -C_x \int (\rho(r))^{4/3} dr \quad (1.39)$$

$C_x=0.739$  Hartree, y este nivel de aproximación es conocido como la teoría de Thomas-Fermi-Dirac (Dirac, 1930).

Para la expresión de la energía de correlación, Wigner utilizó la misma aproximación local del gas homogéneo de electrones (Wigner, 1938), denotando así la energía de correlación por

$$E_c[\rho] = -0.056 \int \frac{\rho(r)^{4/3}}{0.079 + \rho(r)^{1/3}} dr \quad (1.40)$$

Donde los valores numéricos están dados en unidades atómicas. Así, utilizando la ecuación (1.38) hasta (1.40) se puede expresar la energía del sistema en función de la densidad por:

$$E_{TFD} = \int \rho(r)v(r)dr + C_k \int \rho(r)^{5/3} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.41)$$

$$- 0.56 \int \frac{\rho(r)^{4/3}}{0.079 + \rho(r)^{1/3}} dr - C_x \int (\rho(r))^{4/3} dr$$

Así queda representada la energía total en términos de la densidad electrónica. Utilizando el principio variacional, se puede buscar la densidad que minimiza tal energía, la cual, como se señala en el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, es la densidad del estado base.

## 1.6 Los teoremas de Hohenberg- Kohn

La base de la teoría del funcional de la densidad recae en los teoremas de Hohenberg y Kohn, la cual infiere que la energía electrónica en el estado base está completamente determinada por la densidad electrónica  $\rho$ . Es decir, existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema.

La idea intuitiva de usar la densidad electrónica se da mediante los siguientes argumentos:

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Los picos en la densidad definen la posición en los núcleos.
- Las alturas de los picos definen la carga nuclear correspondiente.

La función de onda de un sistema de N electrones, tiene 4N variables (tres coordenadas espaciales y uno de spin), por lo que su complejidad aumenta exponencialmente con el número de electrones. Sin embargo, la densidad tiene el mismo número de variables independientemente del tamaño del sistema, por este hecho se utiliza a la densidad como variable fundamental.

**Teorema 1:** Para un sistema no degenerado de partículas interactuantes en un potencial externo  $v(r)$ , el potencial externo  $v(r)$  se determina, salvo una constante aditiva por la densidad electrónica del estado base  $\rho_0(r)$ .

Consideremos la densidad  $\rho$  del estado base no degenerado (una sola función de onda para este estado) y suponiendo que la densidad  $\rho(r)$  tiene dos potenciales externos:  $V$  y  $V'$  relacionados con dos diferentes Hamiltonianos:  $H$  y  $H'$  con sus respectivas funciones de onda diferentes para el estado base,  $\psi$  y  $\psi'$ . Para esto se debe cumplir que

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (1.42)$$

Por lo tanto

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r)[V - V']dr \quad (1.43)$$

De la misma forma para  $E'_0$  se deduce que

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r)[V - V']dr \quad (1.44)$$

Por lo tanto, al sumar ambas ecuaciones se obtiene

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (1.45)$$

Lo cual es claramente una contradicción, así se puede concluir que no existen dos potenciales externos ( $V$ ) diferentes que conlleven a la misma densidad electrónica

del estado base, es decir, la densidad del estado base es única y está definido por el potencial externo.

**Teorema 2:** *Un funcional universal de la energía  $E[\rho(r)]$  puede ser definido por cualquier potencial externo  $v(r)$ . Para un  $v(r)$  particular, la energía del estado base del sistema es un valor mínimo global de  $E[\rho(r)]$  y la densidad  $\rho(r)$  que minimiza es la densidad del estado base  $\rho_0(r)$ .*

El principio variacional de la densidad puede formularse de forma semejante al principio variacional la función de onda, donde la energía del estado base puede ser encontrada minimizando el valor medio de onda de N-partículas normalizadas y antisimétricas,  $\hat{H}$  sobre las funciones de N-partículas normalizadas y antisimétricas,

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (1.46)$$

Tomando en cuenta todas las funciones de onda  $\psi$ , que producen una densidad  $\rho$ , y minimizando todas las funciones de onda,

$$\begin{aligned} \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \\ &= \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int \rho(r) V(r) dr \end{aligned} \quad (1.47)$$

Ya que la densidad electrónica  $\rho$ , determina todas las propiedades del sistema, se debe incluir la energía cinética  $\hat{T}$  de los electrones y la energía de interacción de los electrones  $\hat{U}$ . De tal manera que se puede definir el funcional universal HK.

$$F_{HK} = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi_{\rho}^{min} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{\rho}^{min} \rangle \quad (1.48)$$

Donde  $\psi_{\rho}^{min}$  es la función de onda que entrega un mínimo para una  $\rho$  determinada. Finalmente se minimiza sobre la densidad de electrones  $\rho$ .

$$E = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int \rho(r) V(r) dr \right\} \quad (1.49)$$

Considerando que  $V(r)$  es constante durante la minimización, por lo tanto, la densidad que minimiza la energía, es la densidad del estado base, con esto se prueba el segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

La prueba del segundo teorema de Hohenberg-Kohn indica que existe una función de onda que determina la densidad del estado base y que minimice la energía  $E_{\psi \rightarrow \rho}$ , esto en la realidad no es posible debido a que no se conoce la función de onda asociada a una densidad en particular. Para propósitos prácticos se concluye que no existen funciones de onda en la teoría de funcionales de la densidad.

## 1.7 Principios básicos del método de Kohn-Sham

Tal y como se ha planteado, la energía del estado base de un sistema de muchos electrones se puede obtener al minimizar el funcional de la energía (1.49). Los teoremas de Hohenberg-Kohn determinan que la energía se puede minimizar mediante el uso de la densidad electrónica, pero no dan una expresión de cómo calcular  $E_0$  a partir de la densidad  $\rho$ .

### 1.7.1 Energía de Kohn-Sham

El método de Kohn-Sham da una solución a este problema. La idea principal es asumir que la densidad electrónica del estado base del sistema cuántico original sea igual al de un sistema no interactuante. Esta idea está basada en que para todo sistema interactuante existe un potencial local  $V_s(r)$  tal que la densidad  $\rho_s(r)$  de un sistema ficticio de electrones no interactuantes es igual a la densidad del estado base  $\rho_0(r)$  del sistema interactuante (Kohn & Sham, 1965). Considerando que la energía del estado base está dado por la suma de la energía cinética de los electrones, la energía potencial de atracción núcleo-electrón y la energía potencial de repulsión electrón-electrón,

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (1.50)$$

Siendo que la notación Brackets ( $\langle \rangle$ ) indica el valor esperado y que el término  $\langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle$  puede ser escrito en términos de la densidad electrónica como:

$$\langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle = \int \rho_0(r) V(r) dr \quad (1.51)$$

Por lo que de (1.50) y (1.51) se deduce lo siguiente:

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (1.52)$$

Para poder utilizar dicha ecuación, se utilizó un sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, que tuvieran exactamente la misma densidad electrónica que tuviese el sistema real (Kohn & Sham, 1965). Así se definió la desviación de la energía cinética, del sistema real respecto al sistema de referencia como,

$$\Delta\langle T[\rho_0] \rangle = \langle T[\rho_0] \rangle - \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} \quad (1.53)$$

Mientras que la desviación de la energía potencial de repulsión ( $\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$ ), corresponde a la energía de repulsión electrón-electrón del sistema real y a la energía de repulsión clásica de Coulomb de una nube cargada, es importante recordar que la energía de repulsión clásica es un medio de la suma de las energías de repulsión tomada a pares en elementos infinitesimales de volumen como  $\rho(r_1) dr_1$  y  $\rho(r_2) dr_2$  dividido entre la distancia  $r_{12}$  que las separa. Además del cálculo infinitesimal sabemos que está dado por una integral por lo que se puede obtener,

$$\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle = \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.54)$$

De las ecuaciones (1.53) y (1.54) al sustituirlas en la ecuación (1.52)

$$E_0 = \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (1.55)$$

En los últimos dos términos de lado derecho, está involucrado el problema principal de DFT; esta suma, es decir la suma de desviación de la energía cinética y la desviación de la energía potencial, es llamado: *energía de intercambio-correlación*. Este es un funcional de la función de densidad de electrones y se define como,

$$E_{XC}[\rho_0] = \Delta\langle T[\rho_0] \rangle + \Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (1.56)$$

Así el término  $\Delta\langle T[\rho_0] \rangle$  representa la energía cinética de correlación, mientras que  $\Delta\langle V_{ee}[\rho_0] \rangle$  representa la energía de intercambio y correlación. Por lo que al considerar la ecuación (1.56) en (1.55) obtenemos,

$$E_0 = \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle T[\rho_0] \rangle_{ref} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (1.57)$$

De esta ecuación se puede distinguir que el primer término es la suma de la energía de atracción de cada núcleo tomada por cada carga infinitesimal. Si conocemos la densidad  $\rho_0$  dicho término se puede calcular de manera sencilla. El segundo término es la energía cinética de los electrones no interactuantes del sistema de referencia. Kohn y Sham demostraron que la energía cinética del sistema de referencia puede escribirse en términos de orbitales de spin, llamados orbitales espaciales de Kohn-Sham,

$$\langle T[\rho_0] \rangle_{ref} = T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi^{KS} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle \quad (1.58)$$

El tercer término es la energía de repulsión electrostática, la cual puede ser calculada relativamente fácil tan pronto como se conozca  $\rho_0$ .

Finalmente, el último término es la energía de intercambio y correlación. Desarrollar un funcional de intercambio y correlación es la principal investigación en DFT.

### 1.7.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Acorde a la ecuación (1.58) la energía cinética de los electrones no interactuantes se puede expresar como,

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi^{KS} | \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle \quad (1.59)$$

Donde  $\psi^{KS}$  son los orbitales de Kohn-Sham, es decir los N menores eigenestados del hamiltoniano de un solo electrón,

$$\hat{h}_s \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.60)$$

Así las ecuaciones de Kohn son obtenidas mediante la diferenciación de la energía con respecto a los orbitales de Kohn-Sham y están dada por,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left( v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr' + v_{xc}(r) \right) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (1.60)$$

A esta ecuación se le conoce como ecuaciones de Kohn-Sham (se puede consultar (Parr, 1963) para encontrar la discusión detallada de la obtención de la misma).

Así  $\varepsilon_i^{KS}$  representa los niveles de energía de Kohn-Sham, mientras que  $v_{xc}$  es un potencial debido a la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , el cual no se conoce de forma explícita y se define a partir de la derivada de  $E_{xc}$  respecto a  $\rho$  y se conoce como potencial de intercambio y correlación dado por,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (1.61)$$

## 1.8 Aspectos fundamentales de DFT

Como se comentó en la sección anterior, la energía de intercambio y correlación es fundamental para poder obtener la energía del sistema estudiado. En la teoría de funcionales de la densidad existen varios funcionales que aproximan la solución de la ecuación de Schrödinger, su diferencia recae en la elección del tipo de funcional de la energía de intercambio y correlación.

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

Hohenberg y Kohn mostraron que, si la densidad  $\rho$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía  $E_{xc}(\rho)$  está dada por la expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.62)$$

Donde la integral corre sobre todo el espacio, y  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad  $\rho$ . Este gas denominado “Jellium”, es un sistema hipotético, electrónicamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme (Cuevas & Cortés, 2003).

Al considerar la derivada del funcional  $E_{XC}^{LDA}$  se tiene:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC} \rho}{\partial \rho} \quad (1.63)$$

Dentro de esta aproximación se puede separar  $\varepsilon_{XC}$  como la suma de la parte de intercambio y la de correlación.

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (1.64)$$

Donde la energía de intercambio  $\varepsilon_X$  está definida por,

$$\varepsilon_X(\rho) = \left(-\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (1.65)$$

La parte de correlación ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados y se pueden consultar en (Vosko, Wilk, & Nusair, 1980). Con  $\varepsilon_X(\rho)$  y  $\varepsilon_C(\rho)$  definidos se puede encontrar la energía de intercambio y correlación de (1.64) y a partir de aquí, obtener el resultado de la ecuación (1.63).

### 1.8.2 Aproximación por gradiente generalizado (GGA)

Una aproximación como LDA está basada en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde  $\rho$  varía lentamente con la posición. El integrando en la ecuación (1.62) es una función sólo de la densidad (lo mismo que ocurre con el método LSDA (Cuevas & Cortés, 2003)), por lo que este tipo de funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación con la densidad electrónica con la posición. Esto incluye el gradiente en  $\rho^\alpha$  y  $\rho^\beta$  en el integrando (donde se separa la densidad electrónica según el spin)

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) dr \quad (1.66)$$

Las letras GGA se refieren a la aproximación de un gradiente generalizado (del inglés, Generalized Gradient Approximation), Usualmente  $E_{XC}^{GGA}$  se divide en las partes de intercambio y correlación de la forma siguiente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (1.66)$$

La energía de intercambio y correlación también podemos expresarla en términos más generales como sigue,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \nabla^3\rho(r), \dots] dr \quad (1.67)$$

Donde la función  $F_{XC}$  mejora la aproximación de la densidad local de acuerdo a la variación de la densidad en las vecindades de los puntos considerados.

Se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales de intercambio y correlación, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando parámetros empíricos. Uno comúnmente utilizado y precisamente empleado en el desarrollo de la presente tesis, es el funcional PBE; en 1996 Perdew, Burke y Ernzerhof dieron a conocer un funcional de intercambio y correlación que satisface propiedades formales, ellos determinaron que para la parte de intercambio el factor  $F_{XC}$  de la ecuación (1.67) viene dado por:

$$F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (1.68)$$

Para mayor detalle de dicho funcional se puede consultar (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996).

## Capítulo 2: Transporte electrónico

El estudio de transporte electrónico a través de distintos métodos de cálculo puede estar limitado por dos factores: uno de ellos es la estructura del sistema estudiado, ya sea finita o periódica, y el otro es el sistema electrónico en equilibrio, ya que debe abordar teóricamente la situación donde está conectado, ya sea un sistema atómico o molecular. (Brandbyge, Mozos, Ordejón, Taylor, & Stokbro, 2002).

Sin embargo, la metodología utilizada para el transporte electrónico, no se trata en equilibrio térmico, esto debido a que se aplica un voltaje mediante los electrodos propuestos. Al mismo tiempo tanto el potencial electroquímico como el nivel de Fermi son esenciales en el cálculo empleado, al tratarse normalmente con materiales distintos entre interfaces.

El transporte electrónico estudiado en el presente proyecto, está basado en la estructura atómica que se plantea al realizar tanto electrodos, como la zona de dispersión central. Para dicho estudio es necesario el uso de las funciones de Green no equilibradas.

En la actualidad, las funciones de Green se han convertido en elemento de investigación para descifrar nuevas propiedades de los materiales estudiándolos a nivel cuántico, por su versatilidad, sencillez y gran rango de aplicaciones.

### 2.1 Configuración del sistema

En la metodología que se emplea en el presente proyecto, además de las características basadas de DFT, se implementa el cálculo de la matriz de densidad mediante funciones de Green fuera del equilibrio, debido a la consideración de un dispositivo configurado mediante un par de electrodos (izquierdo y derecho), más la zona de contacto (también conocida como zona de dispersión), tal como se muestra en la figura 1.



Figura 1 esquema básico del dispositivo para estudio de transmisión electrónica

Se consideran los electrodos, izquierdo (L) y derecho (R), semi-infinitos los cuales están acoplados a la zona de contacto, el cual es el objeto principal de estudio. Por lo tanto, todos los elementos matriciales extremos sobre hamiltonianos e integrales, son 0 para garantizar únicamente la interacción electrónica entre contacto y electrodo, ya sea derecho o izquierdo.

En principio para la determinación de las propiedades de transporte en el sistema, sólo se necesita describir al sistema finito LCR a partir del sistema infinito, por lo que se requiere un sistema lo suficientemente grande, de tal manera que se pueda representar las características en bulto del sistema al que corresponda, y adicional a ello se pueda reproducir de manera periódica en la región.

Es de vital importancia considerar que, debido al fenómeno de transporte, sólo serán apreciables los crecimientos en una sola dirección, la cual está estandarizada para el eje z del plano tridimensional, por lo que cualquier cambio en la estructura deberá ser contemplado para dicho eje.

Debido a lo anterior expuesto, es necesario realizar cálculos separados; tanto para el electrodo izquierdo como para el electrodo derecho, tal y como se puede apreciar en la matriz de densidad de no equilibrio. Estos sistemas tienen condiciones de enlace periódicas que también están orientadas al eje z, por lo que son solucionadas mediante el teorema de Bloch.

### 2.1.1 Teorema de Bloch

El presente teorema define el movimiento electrónico, para el cual el potencial del cristal es una función periódica que cumple con la ecuación siguiente:

$$U(r + R) = U(r) \quad (2.1)$$

En todo vector R de la red de Bravais, los átomos del cristal forman una estructura periódica, los cuales ocupan posiciones periódicas denotadas por el vector r. Así mismo, se asume la no-interacción de electrones entre sí además de satisfacer la ecuación de Schrödinger.

Basado en lo anterior, se determina que se puede aproximar la función de onda del sólido, mediante el producto de una onda plana y una función periódica.

$$\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (2.2)$$

Donde k representa el vector de onda plana, r es el vector de posición, n es el índice de banda al haber múltiples eigenestados (cada vector de onda tiene un conjunto de índice de banda) (Ashcroft & Mermin, 1976).

El significado respecto al transporte electrónico estudiado infiere que se puede mantener la periodicidad en los electrones al escalar el material, sin perder el significado físico del fragmento original.

## 2.2 Calculo del transporte electrónico

Para la realización del transporte electrónico es primordial la determinación de los coeficientes de transmisión T (E, V); los cuales nos dan una medida de cuan efectivo es el transporte de electrones en la estructura planteada. Los electrones incidentes con energía E se transportan en el dispositivo a un determinado voltaje V. El coeficiente de transmisión está dado por:

$$T(E, V) = G(E) \Gamma_L G^\dagger(E) \Gamma_R \quad (2.3)$$

Acorde a la ecuación (2.3) G(E) corresponde a la función de Green en el sistema propuesto, mientras que  $\Gamma_L$  y  $\Gamma_R$  corresponden a las matrices que describen las interacciones de la zona de dispersión respecto al electrodo izquierdo y derecho

respectivamente. La corriente  $I$ , a cierto potencial, puede derivarse del formalismo de la fusión de Green fuera de equilibrio, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$I(V) = G_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dE [nF(E - \mu_L) - nF(E - \mu_R)] \text{Tr} [\Gamma_L(E) G^\dagger(E) \Gamma_R(E) G(E)] \quad (2.4)$$

En esta ecuación  $G_0 = 2e^2/h$  es la conductancia cuántica. La ecuación (2.4) cumple para la teoría del campo medio, como el DFT.

De tal forma que la matriz de transmisión puede considerarse como:

$$T(E) = [\Gamma_R(E)]^{\frac{1}{2}} G(E) [\Gamma_L(E)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Se puede verificar que la ecuación 2.5 es análoga a la ecuación de Landauer-Buttiker dada por la conductancia, es decir:

$$G = I/V \quad (2.6)$$

Donde la conductancia está en función a un voltaje dado,

$$G(V) = \frac{G_0}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [nF(E - \mu_L) - nF(E - \mu_R)] \text{Tr} [T^\dagger T](E) \quad (2.7)$$

## Capítulo 3: Perovskitas

### 3.1 Estructura molecular

La perovskita recibe su nombre por el mineralogista ruso Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856), posteriormente a su descubrimiento en 1839 por el geólogo alemán Gustav Rose. Perovskita fue originalmente el nombre otorgado al mineral Titanato de Calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), sin embargo, también se extiende a una gran variedad de compuestos con la misma estructura cristalina de dicho material. De tal manera que el término se amplió para designar a compuestos cristalinos con una estructura genérica conocida como “ $\text{ABX}_3$ ” (Shi, Li, Li, & Wang, 2015).

Una estructura de tipo  $\text{ABX}_3$ , es un cristal donde “A” y “B” son dos cationes de tamaños diferentes (donde “B” es el catión metálico) y “X” es un anión que puede ser un óxido o un halógeno. Las perovskitas de óxido ( $\text{AMO}_3$ ) se forman a partir de un catión divalente  $\text{A}^{2+}$  por ejemplo Magnesio, Calcio, Bario, Estroncio y Plomo, así como de un catión tetravalente  $\text{M}^{4+}$  (Ti, Si y Fe), finalmente teniendo al oxígeno como el anión que les une (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014).

La estructura ideal de los compuestos de perovskita con estructura  $\text{ABX}_3$  tienen una celda unitaria cúbica, donde el catión “A” está rodeada por los 12 aniones “X”, así como cada catión “B” por 6 aniones “X”, dentro de un cubo octaedro, tal y como se muestra en la figura 2

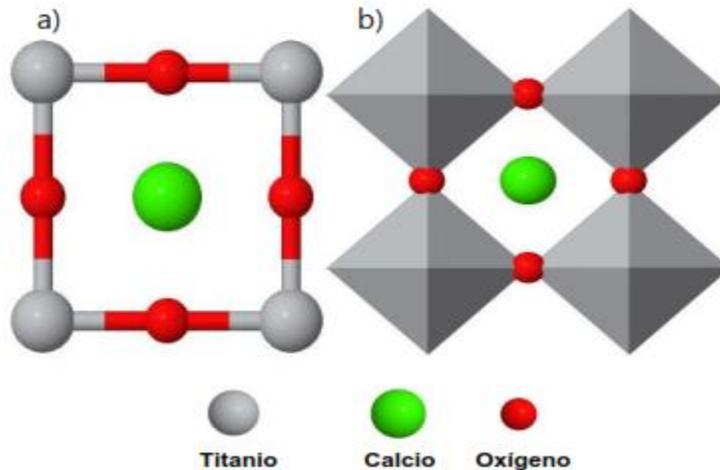


Figura 2 Estructura cristalina de la perovskita  $\text{CaTiO}_3$  a) celda unitaria cúbica y b) cubo octaedro

El cubo octaedro presenta una estructura tridimensional en la que cada octaedro comparte todos sus vértices con los octaedros vecinos, mientras que el catión “A” se encuentra en la cavidad por los ocho octaedros, equilibrando así la estructura. Una deformación o distorsión pueden producir varias versiones de menor simetría, por lo cual se reducen los números de coordinación de cationes “A” así como de cationes “B” (Salim, Chowdhury, Hossain, & Islam, 2015).

En el caso de las perovskitas halogenadas, su catión “A” es monovalente tal como es el caso del metilamonio, mientras que el catión metálico corresponde a un metal divalente como es el caso del plomo, germanio, etc. Así como el anión corresponde a un halógeno (Cl, Br, I). El tamaño del catión y del anión influirán en la estructura y será un parámetro crucial para determinar tanto las propiedades ópticas como las electrónicas (Sum & Mathews, 2014).

En el caso de las perovskitas halogenadas, al ser una familia grande de compuestos se suele dividir en dos grupos distintos: los haluros alcalinos y haluros organometálicos. La primera está conformada principalmente por metales alcalinos monovalentes, como es el caso del sodio y cesio, así como de un metal divalente como el calcio y un anión halógeno como el yodo.

Las perovskitas de haluros organometálicas, consisten en un catión orgánico monovalente “A” (como lo es el metilamonio), cationes divalentes como los del grupo IV de la tabla periódica (entre ellos el plomo y germanio los cuales suelen aportar eficientes propiedades optoelectrónicas) y el halógeno como “X” (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014). Una estructura de perovskita organometálica es el plomo yoduro de metilamonio (Figura 3), el cual es comúnmente utilizado para aplicaciones fotovoltaicas (Runge, Beenken, Winterfeld, & Korshunova, 2016).

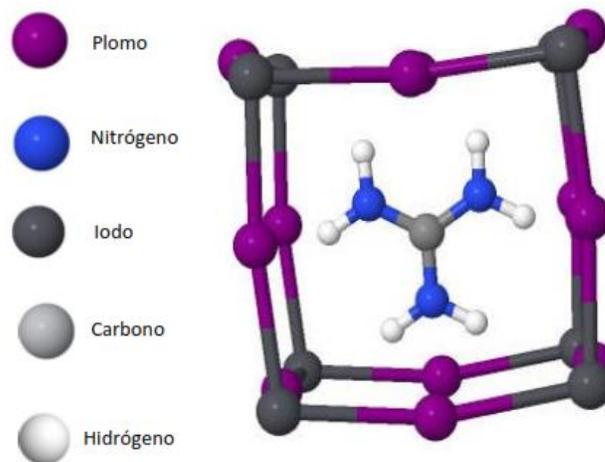


Figura 3 Estructura cristalina de plomo yoduro de metilamonio (MAPbI<sub>3</sub>)

### 3.2 Impacto en las energías renovables

La energía solar es el recurso energético más grande del mundo, un año de luz solar contiene  $1.5 \times 10^{18}$  kWh de energía, mientras que las reservas de petróleo, carbón y gas es de  $1.75 \times 10^{15}$  kWh,  $1.45 \times 10^{15}$  kWh y  $5.5 \times 10^{15}$  kWh respectivamente (Byrne, Wang, Kurdgelashvili, & Barnett, 2012). Por lo tanto, un año de luz solar proporciona más de cien veces la energía de las reservas conocidas de combustibles fósiles del mundo entero. Aprovechar la energía solar, produciría un suministro de energía interminable. La dificultad siempre ha sido convertir la energía solar de una manera eficiente y costo-efectiva. Las celdas fotovoltaicas (o celdas solares), son la vía más prometedora para convertir directamente los fotones a electricidad. Para que la energía fotovoltaica sea competitiva con los combustibles

fósiles y para capturar una parte significativa del mercado de la electricidad, es necesario reducir el costo total de la energía solar. Esto se puede lograr reduciendo el costo de las celdas fotovoltaicas o aumentando sus eficiencias de conversión de energía.

El mercado fotovoltaico está actualmente dominado por celdas solares de silicio cristalino, con eficiencias mayores al 20% (Byrne, Wang, Kurdgelashvili, & Barnett, 2012). Tecnologías alternativas de "tercera generación" como la orgánica fotovoltaica (OPVs por sus siglas en inglés), celdas solares con tinte fotosensible (DSCC) y celdas solares de puntos cuánticos (QDSC), que se fabrican a través de procesos basados en soluciones, prometen un bajo costo de energía solar al tiempo que permite la utilización de sustratos no convencionales. Aunque la utilización de procesos a baja temperatura reduce los costos energéticos y el tiempo de amortización de energía, las eficiencias de conversión de potencia (PCE, por sus siglas en inglés) de estas celdas solares todavía están significativamente por detrás de las celdas solares convencionales. El costo de energía nivelado, que permite la comparación de varias fuentes de generación de electricidad, depende críticamente de la eficiencia de las celdas solares producidas. Un módulo más eficiente produce más potencia por unidad de área. Una fracción significativa del costo de una celda solar es proporcional al área de instalación, incluido el costo del vidrio, los costos del inversor y los costos de instalación, entre otros (Byrne, Wang, Kurdgelashvili, & Barnett, 2012).

Una celda solar más eficiente permite una reducción en todos los costos asociados con la instalación, mientras que requiere un número mucho menor de paneles solares para ser instalados. Por lo tanto, el PCE es un impulsor principal del costo de las celdas solares. Las celdas solares de perovskita híbridas orgánico-inorgánico han sido el desarrollo más significativo en el campo de la energía fotovoltaica en la presente década y son la mejor apuesta para satisfacer la necesidad de altas eficiencias al tiempo que permiten una fabricación basada en soluciones de bajo costo. Desde los primeros informes de celdas solares estables basadas en la

perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  a mediados de 2012, las eficiencias de las celdas solares ya han excedido el 15%, superando a todas las demás tecnologías de celdas solares procesadas en solución (Sum & Mathews, 2014).

Las celdas solares basadas en perovskitas híbridas orgánica-inorgánica como absorbentes de la luz, han recibido un enorme interés debido a su potencial de fabricación, el cual es mucho más barato que las celdas de silicio monocristalino; que usan, por ejemplo, química húmeda y recubrimiento por centrifugación (spin-coating), en este contexto, el término perovskita híbrida (orgánica-inorgánica), hace referencia precisamente a las perovskitas de haluros organometálicas que cumplen la fórmula química general  $\text{ABX}_3$  (Runge, Beenken, Winterfeld, & Korshunova, 2016).

Dado que la estabilidad de la red inorgánica-orgánica depende en gran medida del tamaño de A, el catión de metilamonio "MA" ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) relativamente pequeño es uno de los compuestos orgánicos más comúnmente utilizados, aunque también existen otros cationes orgánicos válidos para la composición de la perovskita, como lo son el etilamonio "EA" ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ), formamidinio "FA" ( $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ ) y el guanidinio "GA" ( $\text{CH}_6\text{N}_3^+$ ), principalmente. Las celdas solares de perovskita a base de plomo con MA como catión orgánico alcanzaban una eficiencia de conversión de potencia del 16% (Seok, y otros, 2012), aunque posteriormente se han alcanzado eficiencias más altas. En el caso de perovskitas híbridas de FA, como es el caso del  $\text{FAPbI}_3$  se han reportado eficiencias incluso más altas del 20% (Runge, Beenken, Winterfeld, & Korshunova, 2016).

Lo anterior descrito respecto a eficiencias, demuestra el interés por estudiar a las perovskitas híbridas en el sector de energías renovables, particularmente para celdas solares, debido al potencial del material. Considerando el tiempo de investigación, así como el esfuerzo colectivo necesario para que las celdas de silicio cristalino pudieran alcanzar eficiencias relevantes, se requirieron décadas para poder alcanzar eficiencias superiores al 25% (Battaglia, Cuevas, & De Wolf, 2016).

También es importante contemplar que los haluros de perovskitas organometálicas poseen otras excelentes propiedades como lo son tener una estrecha brecha de energía, alto coeficiente de absorción, una pequeña energía de enlace del excitón (0.037 eV), así como una alta movilidad de portadores. En este material su brecha de energía directa puede variar ya sea cambiando el grupo alquilo, el átomo de metal o el haluro en la estructura. También se ha reportado que la perovskita aún depositada sobre una capa mesoporosa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de aluminio) en lugar del clásico TiO<sub>2</sub> (dióxido de titanio) para la celda, reportó una eficiencia del 10.9% pese a que el óxido de aluminio no aporta una adecuada extracción de electrones debido a su banda prohibida (Lee, Teuscher, Miyasaka, Murakami, & Snaith, 2012). Por lo tanto, la perovskita en sí misma es una excelente transportadora de electrones.

### 3.3 Mecanismos de degradación

Se han señalado gran parte de los beneficios que ha traído las investigaciones con la perovskita, particularmente en el campo de celdas solares, sin embargo, resulta también importante comentar sobre un problema clave en la perovskita, que impide que sea un material ideal para la competencia en la industria con las celdas de silicio cristalino, y esto es su inestabilidad. Pese a que las investigaciones muestren avances respecto a eficiencias de conversión, la estabilidad de los dispositivos es un factor que todavía causa problemas.

La estabilidad en celdas solares de perovskita, está sujeta a una serie de reacciones que toma como eje central a las posibles reacciones químicas bajo ciertas condiciones atmosféricas, la siguiente ecuación química muestra el proceso de formación de metilamonio.



Así, la reacción hacia el lado derecho es la formación acorde al depósito de la película y la del lado izquierdo es la degradación o descomposición de la misma.

Existe la posibilidad de que dicha reacción se lleve a cabo, a causa de que alguno de los reactivos se combine con algún otro compuesto ajeno, produciendo entonces una mayor degradación que síntesis durante el proceso. El producto en sí mismo también puede degradarse dando lugar a otros compuestos químicos bajo ciertas condiciones.

Este proceso no es todavía completamente claro, pese a que se han propuesto múltiples mecanismos de degradación. Las perovskitas organometálicas son susceptibles al calor consecuente a las condiciones térmicas, la luz ultravioleta, al oxígeno y la humedad; además de diversos mecanismos de degradación (Niu, Guo, & Wang, 2014). Por lo tanto, es importante conocer cómo afectan dichos factores en la degradación de las películas de perovskita.

### **3.3.1 Tratamientos térmicos**

Generalmente se requiere de tratamientos térmicos en el proceso de preparación de perovskitas de haluros organometálicos, debido a que se busca la formación de la estructura cristalina de la perovskita. Sin embargo tanto la perovskita como posiblemente otros componentes en la celda, pueden ser susceptibles a daños durante dicho tratamiento, provocando así una degradación en la película de perovskita durante el horneado (Chen, y otros, 2015).

### **3.3.2 Luz ultravioleta**

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el foto-ánodo más utilizado en celdas de perovskitas, y al mismo tiempo es un material fotocatalizador de materiales orgánicos. Al ser implementado en celdas solares sensibilizadas con tinte, se puede extraer iones yoduro del electrolito. Se ha reportado que después de exponer durante doce horas a la luz, a una película de plomo yoduro de metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ), se transformó en diyoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) (Ito, Tanaka, Manabe, & Nishino, 2014).

De igual forma se ha reportado sobre el decaimiento en la fotocorriente como la eficiencia de las celdas que contienen  $\text{TiO}_2$  como foto-anodo y perovskita, al estar bajo exposición a la radiación de luz ultra violeta (Kim, y otros, 2016).

### **3.3.3 Oxígeno y humedad**

Es importante considerar el hecho de que en el medio ambiente e inclusive hasta cierto grado en la mayoría de los laboratorios salvo por atmosferas controladas, existe una humedad relativa, además de un cierto porcentaje de oxígeno en el aire. El oxígeno y la humedad pueden afectar las celdas solares de perovskita, ya sea durante el proceso de elaboración, el de medición y probablemente hasta almacenado. Debido a la sensibilidad de los compuestos a la humedad y oxígeno, la mayor parte del proceso se realiza dentro de una cámara de guantes con una atmósfera controlada para evitarla. Se ha reportado que la perovskita de plomo yoduro de metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ) a una humedad relativa del 55%, ha mostrado cambios significativos; denotándose debido al cambio de coloración en el depósito (de café oscuro a amarillo) (Noh, Im, Heo, Mandal, & Seok, 2013). Por otro lado, una baja humedad relativa, cerca del 35% puede ayudar a la cristalización de la perovskita, apoyando la nucleación (Cheng, Han, Spiccia, & Weber, 2013).

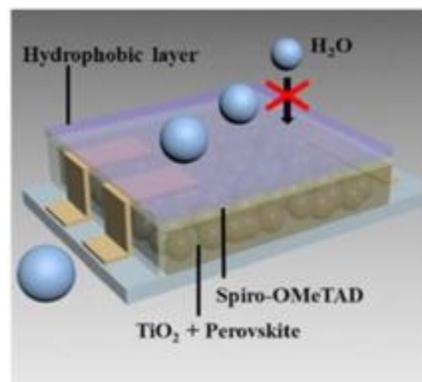
## **3.4 Encapsulamiento de las perovskitas**

Debido a los problemas previamente descritos, se ha buscado dirimir las problemáticas de las celdas de perovskitas por diferentes medios. Se ha propuesto dos mecanismos centrales para aumentar su estabilidad: (1) a través de modificaciones en las estructuras iniciales de la perovskita a base de mezcla de haluros, y (2) el encapsulamiento de las celdas.

Se ha reportado distintos métodos de encapsulamiento, uno de los más novedosos se trata de la encapsulación a través de un proceso de laminación. Dicha lamina actúa como barrera física, para impedir la degradación de la perovskita, el material utilizado es etilenvinilacetato (más conocido como EVA), resulta interesante al

emplear temperaturas más bajas que las industriales evitando así perder propiedades fotovoltaicas de la celda solar de perovskita (Ramos, Cortés, Aguirre, Castaño, & Ahmad, 2014).

También se ha implementado un proceso de pasivación en las celdas de perovskita, el cual consiste en depositar una película de un polímero hidrofóbico en la parte superior de la celda solar, de tal manera que contrarresta los efectos medioambientales. Dicho depósito se realiza mediante el método de spin coating (Figura 4). De tal manera que se ha comprobado una degradación insignificante aún después de un almacenamiento de 30 días en una atmósfera no controlada. La degradación suprimida de la película de perovskita se demuestra de varias maneras: difracción de rayos X, espectro de absorción de luz y micro-balanza de cristal de cuarzo. Este proceso de pasivación simple pero eficaz sugiere un nuevo tipo de enfoque para mejorar la estabilidad de las celdas solares de perovskita con respecto a la humedad (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015).



*Figura 4 pasivación mediante película de polímero hidrófobo (Hwang, Jeong, Lee, Ko, & Yong, 2015)*

Por otra parte, también se ha intentado probar las celdas de perovskita mediante condiciones simuladas, utilizando dos configuraciones de sellado, un método "A" mediante una resina epoxídica, la cual se coloca entre el contraelectrodo de plata y la cubierta de vidrio plano. Mientras que en el método de sellado "B" dicho dispositivo se compone por un hueco central en la cobertura de vidrio, en dicho orificio se encuentra una pieza de desecante para fungir como absorbente para el

agua que haya permeado en las condiciones simuladas, ambos sellados, son representados en la figura 5 y se procesaron en una cámara de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno controlada (Cheng, Han, Spiccia, & Weber, 2013).

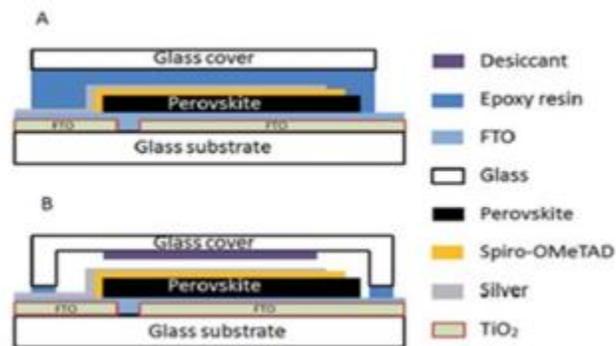


Figura 5 Tipos de sellado para celdas de perovskita (Cheng, Han, Spiccia, & Weber, 2013)

### 3.5 Mezcla de haluros en estructuras de perovskita

La mezcla de haluros además de ser un estudio dirigido para la estabilidad de la perovskita, también aporta beneficios como mejorar el transporte de portadores de carga, por lo tanto, puede resultar interesante en el campo teórico la comprobación de diferentes propiedades estructurales, así como propiedades optoelectrónicas.

Acorde a la experimentación de una mezcla de MAI y PbCl<sub>2</sub> depositada por spin coating, infiriendo que al término de dicho proceso se obtiene una red de MAPbI<sub>3</sub> con trazas de Cl, por lo que se propuso para dicho compuesto la fórmula MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>. Lo anterior, debido a la incertidumbre del contenido de cloro en dicha red, este dopaje aumenta la estabilidad ambiental de la película de perovskita y conductividad (Gao, Grätzel, & Nazeeruddin, 2014).

## Capítulo 4: Detalles computacionales

### 4.1 Equipo computacional

Los cálculos realizados en la presente tesis fueron realizados en el sistema HP Cluster Platform 3000SL “Miztli”, el cual es una supercomputadora con una capacidad de procesamiento de 118 TFlop/s (118 billones de operaciones aritméticas por segundo). Cuenta con 5,312 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA m2090, una memoria RAM total de 15,000 Gbytes y un sistema de almacenamiento masivo de 750 Terabytes. Miztli se compone de 344 servidores (HP Proliant SL230 y SL250), comunicados a través de una red de datos Infiniband, una red de administración ethernet, una red de consolas y varios sistemas de archivos globales. El sistema de interconexión principal en Miztli es la red de datos, la cual está compuesta por un switch *core* Mellanox 4700 de 324 puertos, y tres swithces *leaf* Mellanox 4036 de 36 puertos. Cada puerto es de tecnología Infiniband QDR de 40 Gigabits por segundo, para un ancho de banda total teórico de 6.4 Terabits por segundo. A esta red se conectan todos los elementos del cluster, utilizando para ello tarjetas Mellanox ConnectX-3. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2018).

### 4.2 Código computacional

Los cálculos fueron realizados mediante el código computacional SIESTA (Soler, y otros, 2002), el cual es un código libre para efectuar cálculos de estructuras electrónicas y simulaciones de dinámica molecular ab initio para moléculas y sólidos. Acorde a sus autores tiene una precisión que puede ajustarse en un amplio rango, desde cálculos exploratorios rápidos hasta simulaciones altamente precisas que coinciden con la calidad de otros enfoques, como los métodos de onda plana y el resto de métodos de estructura electrónica.

El programa SIESTA se distribuye libremente a los académicos y se ha vuelto muy popular, siendo cada vez más utilizado por los investigadores en geociencias, biología e ingeniería, así como propiamente académicos de química computacional.

Las características principales de SIESTA son:

- Se utiliza la metodología DFT de acuerdo a la aproximación local de la densidad (LDA-LSD) o por la aproximación del gradiente generalizado (GGA). Versiones recientes implementan un funcional capaz de describir las interacciones de van der Waals.
- Utiliza orbitales atómicos con soporte finito como un conjunto de base,

### **4.3 Bases utilizadas**

Se realizó un estudio de calibración, el cual consiste en utilizar datos experimentales para un material conocido y contrastarlo con los resultados teóricos adquiridos mediante los cálculos. Se utilizó la perovskita de plomo yoduro de metilamonio, como estructura conocida. Para la estructura conocida, como para el resto de estructuras propuestas en el capítulo 5, se utilizó las bases polarizadas DZP y TZP, así como también la base SZ para tener un estudio completo sobre la base ideal para los distintos casos, de tal manera que se pueda concluir cuál es la base ideal para el estudio de las perovskitas.

Cabe destacar que el tipo de funcional que se empleó para todos los cálculos es el GGA/PBE, en donde la energía de convergencia corresponde a 0.001 eV, por lo cual se infiere un alto grado de precisión a un tiempo de cálculo relativamente bajo, así como el Kgrid está reducido a un crecimiento en x, y, z de 1.

#### **4.3.1 Metodología utilizada para el análisis energético**

Para adquirir los datos de las energías de adsorción es fundamental el tener la energía total del sistema, la cual corresponde a la energía del cristal estudiado.

Posteriormente se calcula por separado la energía únicamente del catión (energía orgánica), y finalmente la energía que corresponde a la parte inorgánica (el resto de la celda). De esta manera, la energía de adsorción se puede describir como:

$$E_{ads} = E_{total} - [E_{inorganica} + E_{catión}] \quad (4.1)$$

Para las energías de atomización, además de la energía total del sistema, se requirió hacer cálculos para cada uno de los diferentes tipos de elementos existentes para cada estructura de perovskita. Posteriormente la suma de todos estos por cada perovskita, corresponde a la energía de los átomos del sistema ( $E_{atomos\ del\ sistema}$ ). Finalmente, la resta entre la energía del sistema ( $E_{total}$ ) con la energía total de los átomos del sistema, da la energía de atomización (Binding Energy). Lo anterior comentado puede ser visualizado en la siguiente ecuación:

$$E_{atom} = E_{total} - [E_{atomos\ del\ sistema}] \quad (4.2)$$

## Capítulo 5: Planteamiento y análisis de resultados.

En el presente capítulo se abordarán los resultados obtenidos computacionalmente por DFT, en el cual se propusieron una serie de perovskitas híbridas para determinar su estabilidad y posible uso para el desarrollo de celdas solares.

### 5.1 Estructuras propuestas

Se estudió la relajación de las estructuras de distintas combinaciones en perovskitas híbridas, así como su estabilidad. Las estructuras se basan en la fórmula  $ABX_3$ , donde A es el catión orgánico, para el cual se propusieron tres moléculas orgánicas distintas (metilamonio, Guanidinio y Formamidnio), B es el catión metálico, para el cual se escogió plomo, germanio y titanio, y X corresponde al anión, para el cual se propusieron yodo y oxígeno. También se calcula las densidades de estados junto con la brecha de energía de los materiales estudiados. Aunado a dicho estudio se determinó la transferencia de carga en dichos sistemas por el método de Mulliken, además de un estudio de isosuperficies, donde se determinó también la transferencia de carga, siendo parte fundamental de la sistematización de los resultados para verificar la transferencia de carga en las estructuras propuestas entre el catión y el cristal que lo contiene.

A continuación, se presenta en la figura 6 los átomos utilizados en las perovskitas:

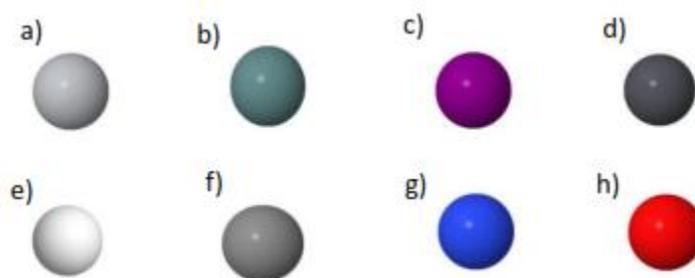


Figura 6 a) Titanio b) Germanio c) Iodo d) Plomo e) Hidrógeno f) Carbono g) Nitrógeno h) Oxígeno

Los cationes orgánicos utilizados en el presente trabajo se pueden visualizar en la figura 7, los cuales son parte fundamental en el estudio y análisis de las propiedades electrónicas y estructurales estudiadas en el presente capítulo.

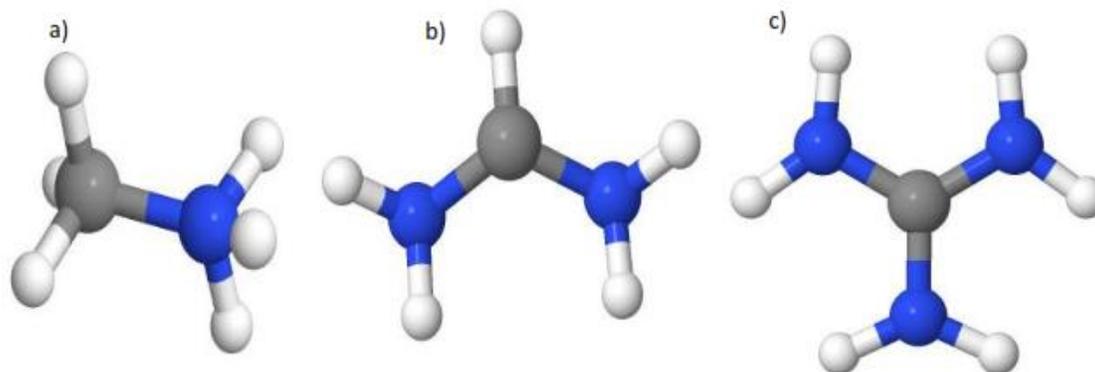


Figura 7 a) metilamonio b) Formamidinio c) Guanidinio

En la tabla 1 se muestra un diagrama de las estructuras propuestas acorde a lo anterior mencionado, en donde se detalla al mismo tiempo acorde a las bases utilizadas para estudio por DFT mediante GGA.

Estructura a estudiar	Catión orgánico	Base empleada	Perovskita
	Metilamonio	SZ	MAPbI <sub>3</sub>
			MAGeO <sub>3</sub>
			MATiO <sub>3</sub>
		DZP	MAPbI <sub>3</sub>
			MAGeO <sub>3</sub>
			MATiO <sub>3</sub>
		TZP	MAPbI <sub>3</sub>
			MAGeO <sub>3</sub>
			MATiO <sub>3</sub>
	Formamidinio	SZ	FAPbI <sub>3</sub>
			FAGeO <sub>3</sub>
			FATiO <sub>3</sub>
DZP		FAPbI <sub>3</sub>	
		FAGeO <sub>3</sub>	

Perovskitas Híbridas		TZP	FATiO <sub>3</sub>		
			FAPbI <sub>3</sub>		
			FAGeO <sub>3</sub>		
			FATiO <sub>3</sub>		
	Guanidinio	SZ		GAPbI <sub>3</sub>	
				GAGeO <sub>3</sub>	
				GATiO <sub>3</sub>	
				GAPbI <sub>3</sub>	
				GAGeO <sub>3</sub>	
				GATiO <sub>3</sub>	
		TZP			GAPbI <sub>3</sub>
					GAGeO <sub>3</sub>
GATiO <sub>3</sub>					

*Tabla 1 Diagrama de las estructuras de perovskitas propuestas inicialmente.*

## 5.2 Optimización de las estructuras

Con el propósito de determinar la estabilidad de perovskitas propuestas en el presente trabajo, se hacen los cálculos a partir de una perovskita de plomo yoduro de metilamonio, mediante su parámetro de red cúbica, así, con los otros cationes se prueba de la misma manera y se varían las bases en los detalles computacionales (SZ DZP y TZP), analizando la base ideal para determinar la estabilidad respecto a los diferentes cationes en las mismas estructuras iniciales de perovskitas. Cabe destacar que se modificaron los parámetros de red reportados, para asignar una súper celda externa, la cual contiene a la celda original. Esto se debe a que, en el código empleado para el cálculo, ninguna de las estructuras propuestas convergía debido al espacio restringido de la optimización. Por lo que, aunque no se modificó la estructura electrónica, ni la posición de los átomos, la dimensión de estudio del sistema se amplió, así del parámetro de red de 6.45 Å se aumentó a 18.45 Å, lo cual implica un cambio en los detalles computacionales, así como posiblemente al resultado final (junto con ello a la estructura optimizada). Este planteamiento se realizó en todas las variantes de las estructuras de perovskitas, al igual que para cada base diferente (SZ, DZP, TZP).

### 5.2.1 Estructuras relajadas de MA

A continuación, se presentan en la figura 8 las estructuras relajadas respecto a la base SZ, en donde se puede ver una estructura asimétrica por parte de las tres estructuras propuestas debido a la deformación o ruptura de la celda cúbica planteada para el estudio.

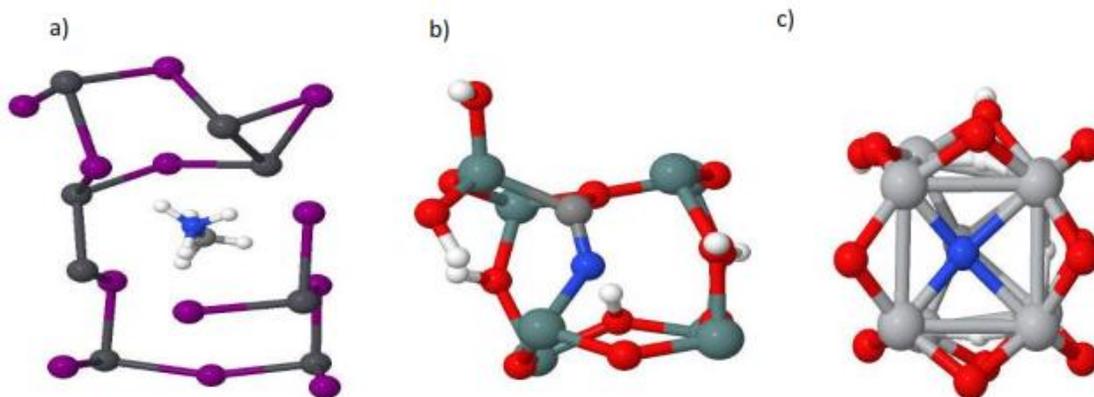


Figura 8 a) MAPbI<sub>3</sub> b) MAGEO<sub>3</sub> c) MATiO<sub>3</sub>

Acorde a la figura 9 a), se puede observar una estructura cúbica deseada por parte de la perovskita de plomo, de las perovskitas propuestas, la cual corresponde a la base DZP

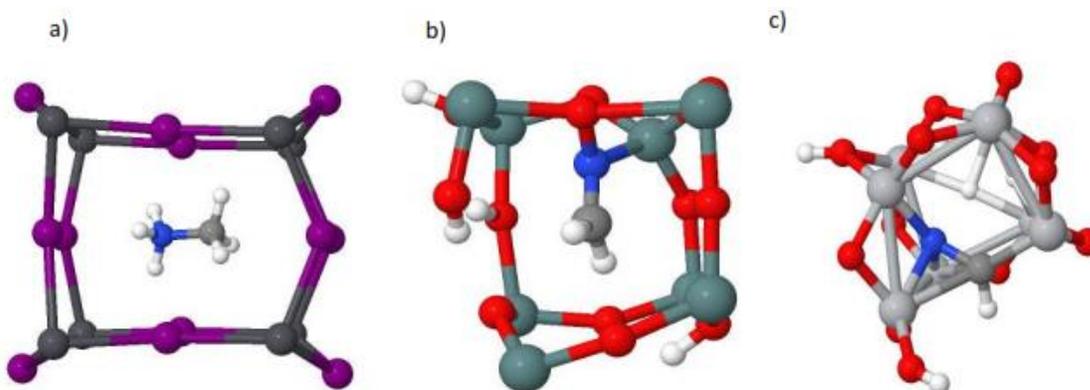


Figura 9 a) MAPbI<sub>3</sub> b) MAGEO<sub>3</sub> c) MATiO<sub>3</sub>

Respecto a las estructuras para la base TZP, se puede apreciar una distorsión de la estructura cúbica esperada, como se ve en la figura 10 por lo que la base DZP da un indicio de mayor estabilidad para la molécula orgánica de metilamonio.

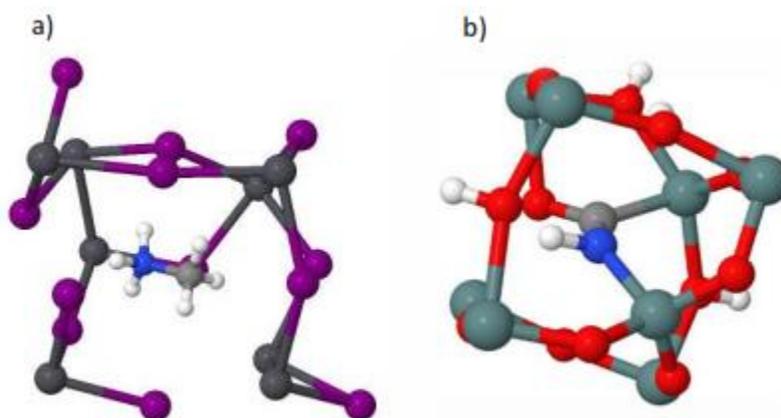


Figura 10 a) MAPbI3 b) MAgGeO3

## 5.2.2 Estructuras relajadas de FA

A continuación, se presenta en la figura 11 las estructuras optimizadas de las perovskitas con la base SZ, como se puede observar la perovskita de plomo es la única que presenta simetría en razón a la celda propuesta.

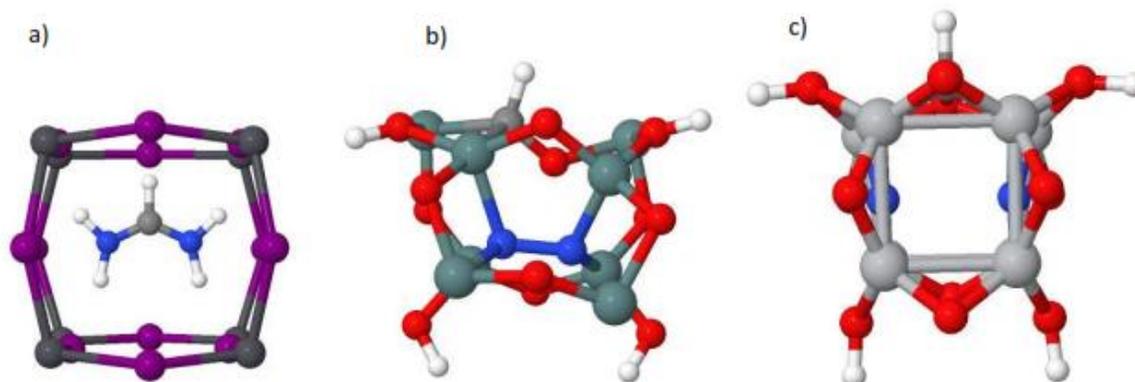


Figura 11 a) MAPbI3 b) MAgGeO3 c) MATiO3

Pese a que los cálculos con base DZP, suelen conllevar una relajación de estructuras más simétricas respecto a la SZ, en este caso se puede observar lo contrario al adquirir una estructura menos próxima a la cúbica, por parte de la perovskita con plomo como se demuestra en la figura 12

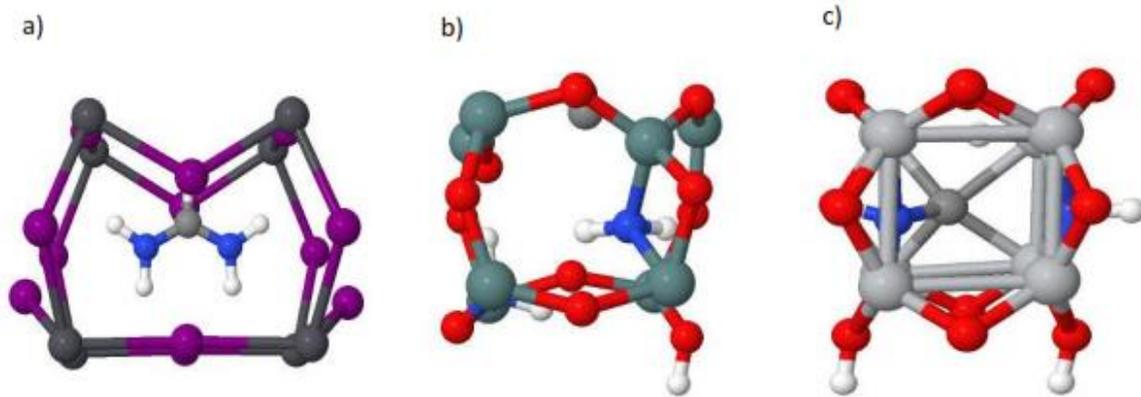


Figura 12 a) MAPbI3 b) MAgGeO3 c) MATiO3

En la siguiente figura 13 se presentan los resultados respecto a la base TZP, en donde se puede observar una mejor estabilidad respecto a la DZP (en el caso de plomo) pero menos estable acorde a la SZ.

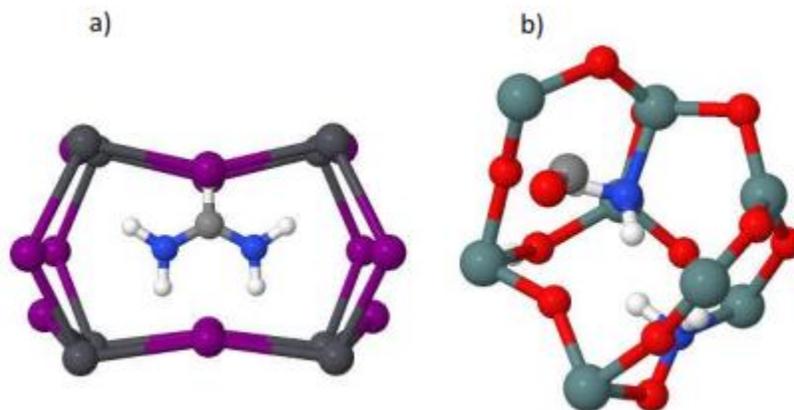


Figura 13 a) MAPbI3 b) MAgGeO3

### 5.2.3 Estructuras relajadas de GA

Finalmente, en las estructuras de guanidinio se puede observar una simetría próxima a la cubica, dando un indicio de estabilidad, aún en la base SZ tal y como se muestra en la figura 14 a), respecto a la perovskita de plomo a diferencia de las dos estructuras restantes, las cuales como en casos anteriores se visualizan asimétricas.

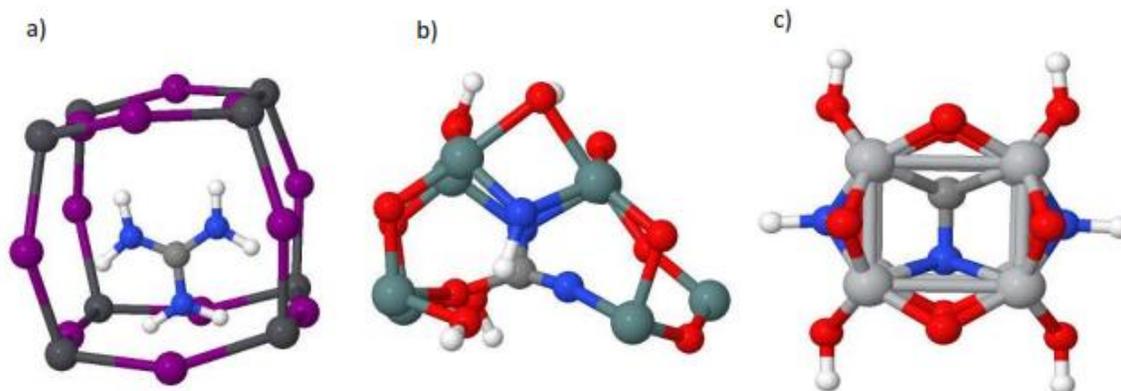


Figura 14 a) MAPbI<sub>3</sub> b) MAgGeO<sub>3</sub> c) MATiO<sub>3</sub>

En la figura 15 se puede observar las estructuras optimizadas de las perovskitas con la base DZP, en donde se puede observar una simetría cúbica más factible respecto de la perovskita con plomo con la base SZ

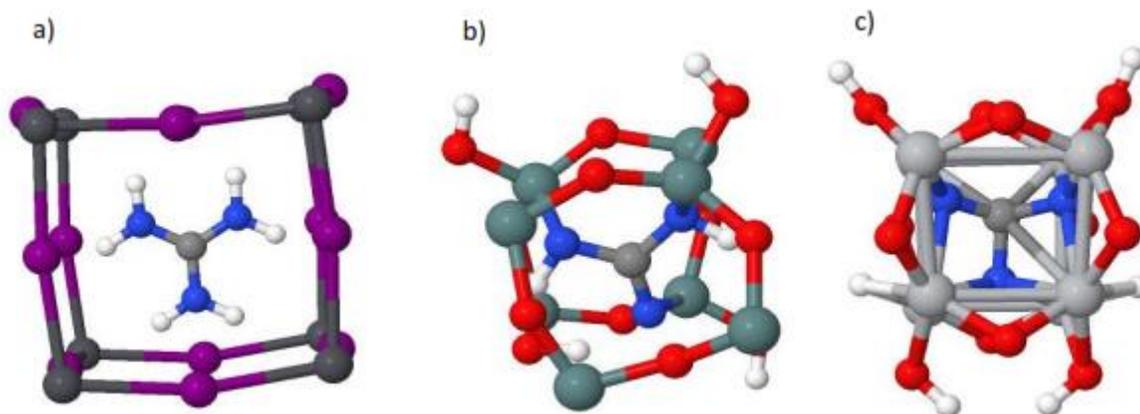


Figura 15 a) MAPbI<sub>3</sub> b) MAgGeO<sub>3</sub> c) MATiO<sub>3</sub>

Finalmente, acorde a la base TZP también se puede notar una estructura estable de la perovskita con plomo, la cual es más estable que las composiciones anteriores para metilamonio y formamidinio, tal y como se aprecia en la figura 16

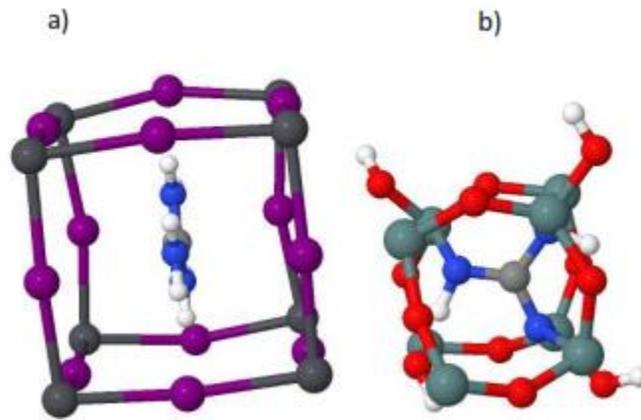


Figura 16 a) MAPbI<sub>3</sub> b) MAGEO<sub>3</sub>

### 5.3 Densidad de estados

Además del estudio de la optimización de las estructuras, se adicionó en los cálculos computacionales, la obtención de las densidades de estados o DOS por sus siglas en inglés (Density of States), para las cuales se planteó de misma manera obtener la brecha de energía y con ello determinar su carácter semiconductor, en cada una de las estructuras propuestas, utilizando inicialmente sólo una celda unitaria del cristal en cuestión. Cabe destacar que acorde a la consulta bibliográfica (Quarti, y otros, 2016), se conoce que experimentalmente la brecha de energía de la perovskita de plomo yoduro de metilamonio, se presenta en 1.69 eV, el cual es el dato más relevante a considerar en el estudio sistemático de las diferentes bases.

#### 5.3.1 DOS de estructuras de MA

Acorde a los datos obtenidos para la base SZ, la perovskita de plomo yoduro de metilamonio es de carácter semiconductor y presenta una brecha de energía de 0.9 eV, mientras que la perovskita de titanato de metilamonio tiene una brecha de energía de 1.2 eV. Sin embargo, la perovskita de germanato de metilamonio presenta un carácter conductor, por lo tanto, no tiene brecha de energía, acorde a la figura 17 se puede visualizar dichos resultados.

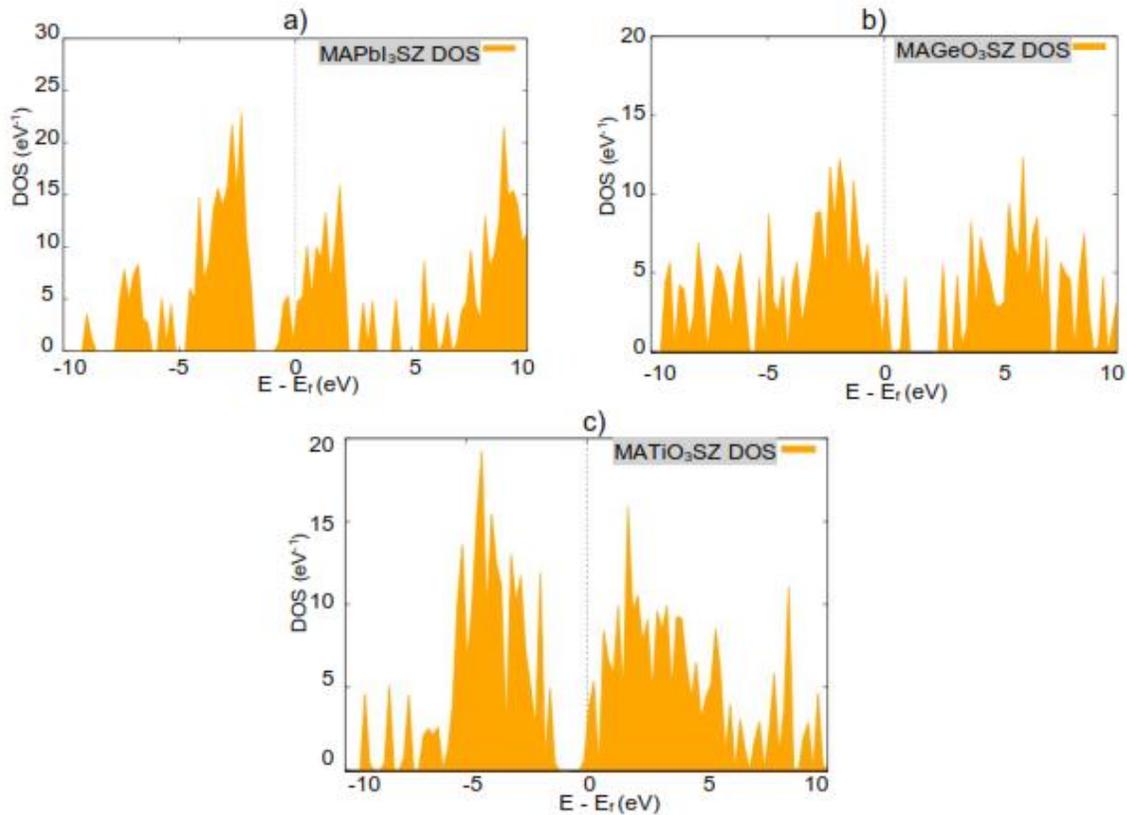


Figura 17 Densidades de estados respecto a la base SZ, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de metilamonio, b) DOS perovskita de germanato de metilamonio, c) DOS perovskita de titanato de metilamonio.

En cuanto a la base DZP la perovskita de plomo yoduro de metilamonio presenta una brecha de energía de 1.7 eV. Por lo tanto, la base DZP es la más próxima a los datos experimentales con tan sólo 0.01 eV de diferencia, siendo así más eficiente que la base SZ e incluso TZP. Mientras que la perovskita de titanato de metilamonio tiene una brecha de energía de 0.3 eV, la perovskita de germanato de metilamonio no presenta brecha, por lo tanto, no tiene carácter semiconductor, acorde a la figura 18 se puede visualizar dichos resultados.

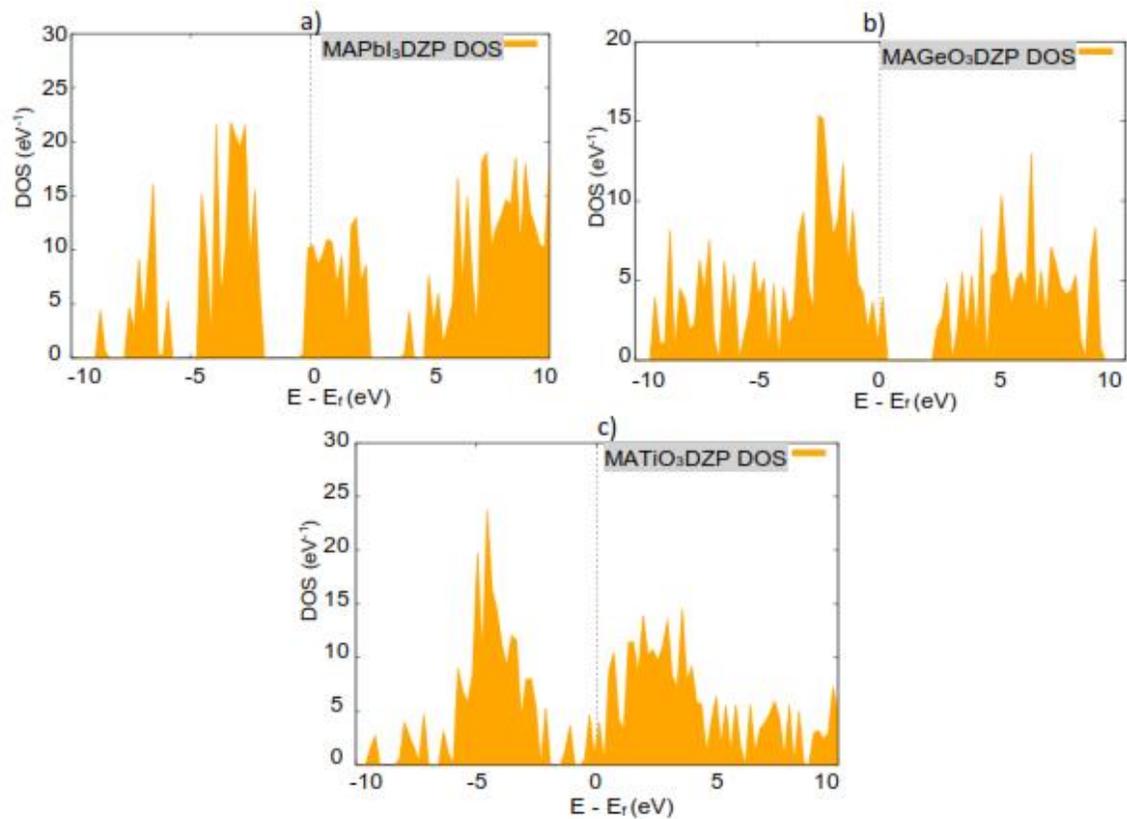


Figura 18 Densidades de estados respecto a la base DZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de metilamonio, b) DOS perovskita de germanato de metilamonio, c) DOS perovskita de titanato de metilamonio.

Al no converger la perovskita de titanato de metilamonio, no se presenta resultados de DOS, mientras que la perovskita de plomo yoduro de metilamonio para dicha base, tiene una brecha de energía de 0.4 eV, y con la base TZP la perovskita de germanato de metilamonio sí presenta brecha de energía de 0.5 eV a diferencia de los casos previos con SZ y DZP, tal y como se ilustra en la figura 19.

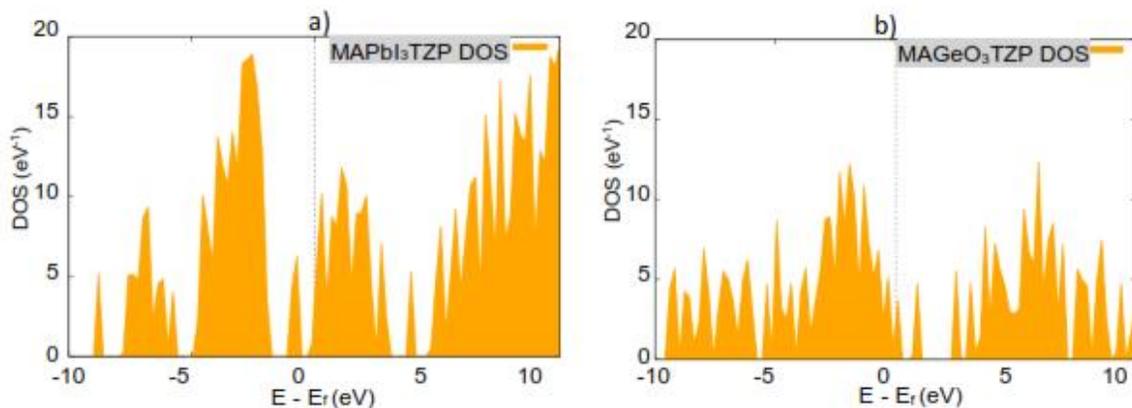


Figura 19 Densidades de estados respecto a la base TZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de metilamonio, b) DOS perovskita de germanato de metilamonio

### 5.3.2 DOS de estructuras de FA

Acorde a los datos obtenidos para la base SZ, la perovskita de plomo yoduro de formamidinio es de carácter semiconductor y presenta una brecha de energía de 1.6 eV, mientras que la perovskita de titanato de formamidinio tiene una brecha de energía de 0.8 eV. Sin embargo, la perovskita de germanato de formamidinio presenta un carácter conductor, por lo tanto, no tiene brecha de energía, acorde a la figura 20 se puede visualizar dichos resultados.

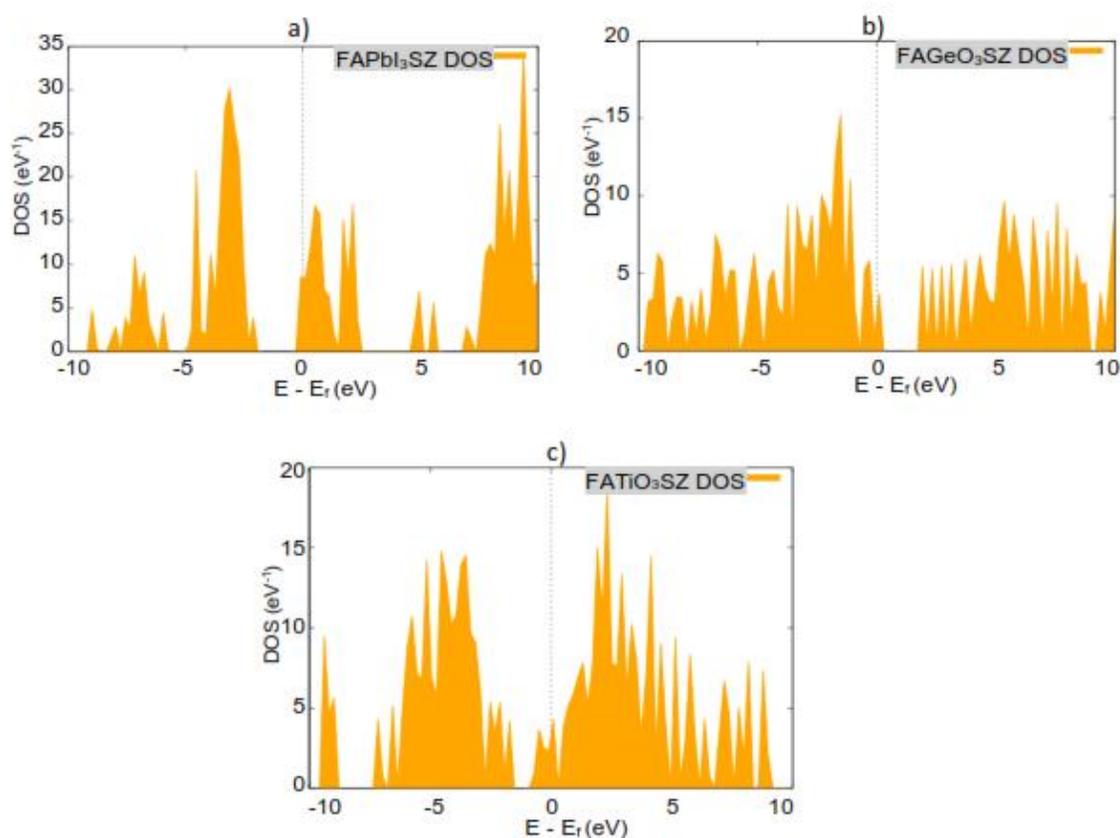


Figura 20 Densidades de estados respecto a la base SZ, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de formamidinio, b) DOS perovskita de germanato de formamidinio, c) DOS perovskita de titanato de formamidinio.

En cuanto a la base DZP la perovskita de plomo yoduro de formamidinio presenta una brecha de energía de 1.7 eV, mientras que la perovskita de titanato de formamidinio tiene una brecha de energía de 0.7 eV. Sin embargo, la perovskita de

germanato de formamidinio no presenta brecha, por lo tanto, no tiene carácter semiconductor, acorde a la figura 21 se puede visualizar dichos resultados.

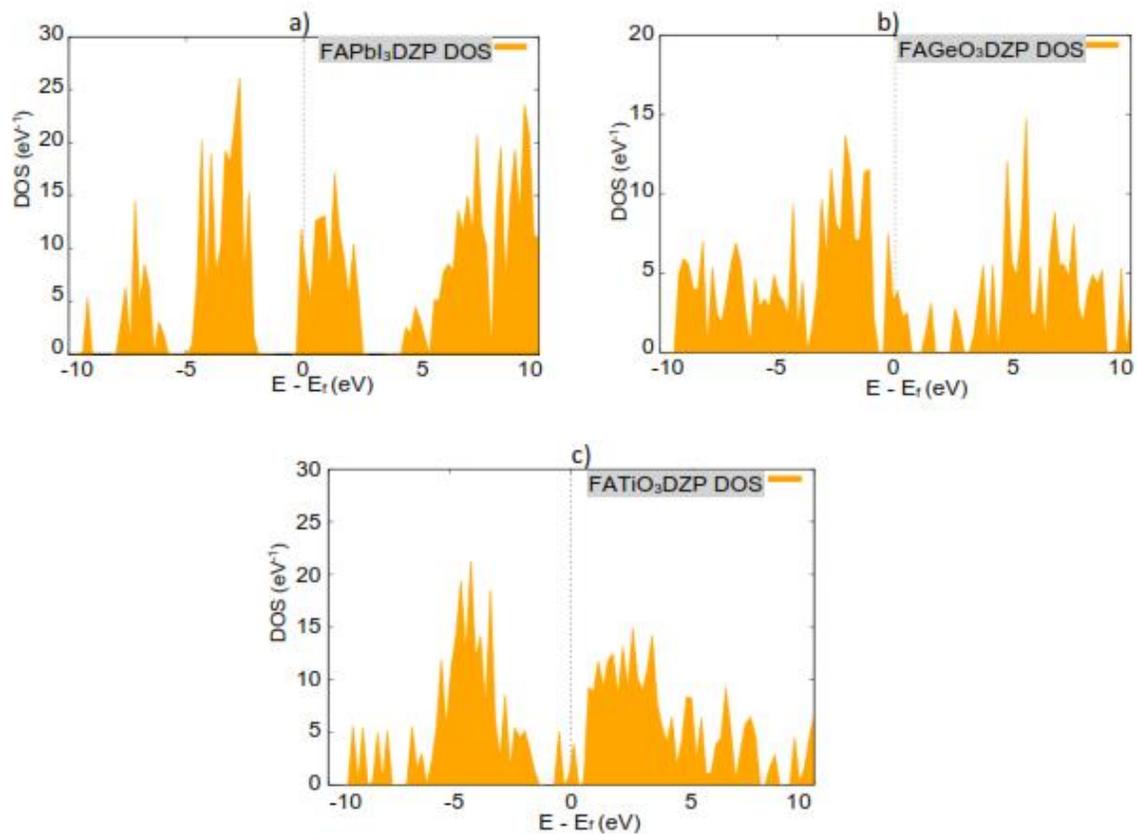


Figura 21 Densidades de estados respecto a la base DZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de formamidinio, b) DOS perovskita de germanato de formamidinio, c) DOS perovskita de titanato de formamidinio.

Al no converger la perovskita de titanato de formamidinio, no se presenta resultados de DOS, mientras que la perovskita de plomo yoduro de formamidinio para dicha base, tiene una brecha de energía de 1.6 eV, y con la base TZP la perovskita de germanato de formamidinio sí presenta brecha de energía de 0.4 eV a diferencia de los casos previos con SZ y DZP, tal y como se ilustra en la figura 22.

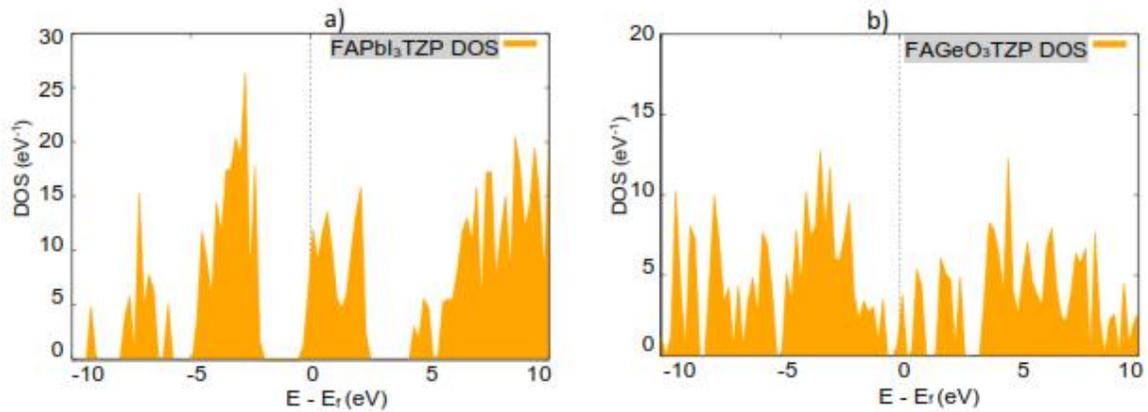


Figura 22 Densidades de estados respecto a la base TZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de formamidinio, b) DOS perovskita de germanato de formamidinio

### 5.3.3 DOS de estructuras de GA

Acorde a los datos obtenidos para la base SZ, la perovskita de plomo yoduro de guanidinio es de carácter semiconductor y presenta una brecha de energía de 1.6 eV, mientras que la perovskita de titanato de guanidinio tiene una brecha de energía de 0.7 eV. Sin embargo, la perovskita de germanato de guanidinio presenta un carácter conductor, por lo tanto, no tiene brecha de energía, acorde a la figura 23 se puede visualizar dichos resultados.

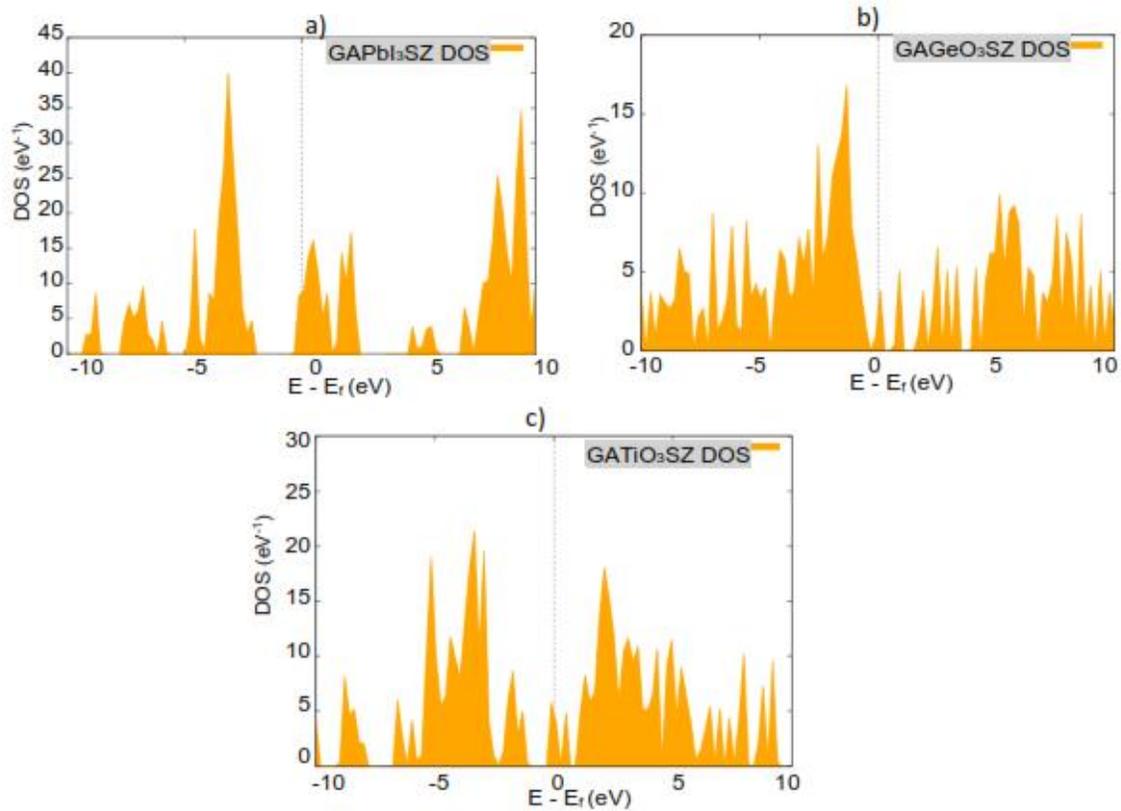


Figura 23 Densidades de estados respecto a la base SZ, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de guanidinio, b) DOS perovskita de germanato de guanidinio, c) DOS perovskita de titanato de guanidinio.

En cuanto a la base DZP la perovskita de plomo yoduro de guanidinio presenta una brecha de energía de 1.7 eV, mientras que la perovskita de titanato de formamidinio tiene una brecha de energía de 1.1 eV. Sin embargo, la perovskita de germanato de formamidinio no presenta brecha, por lo tanto, no tiene carácter semiconductor, acorde a la figura 24 se puede visualizar dichos resultados.

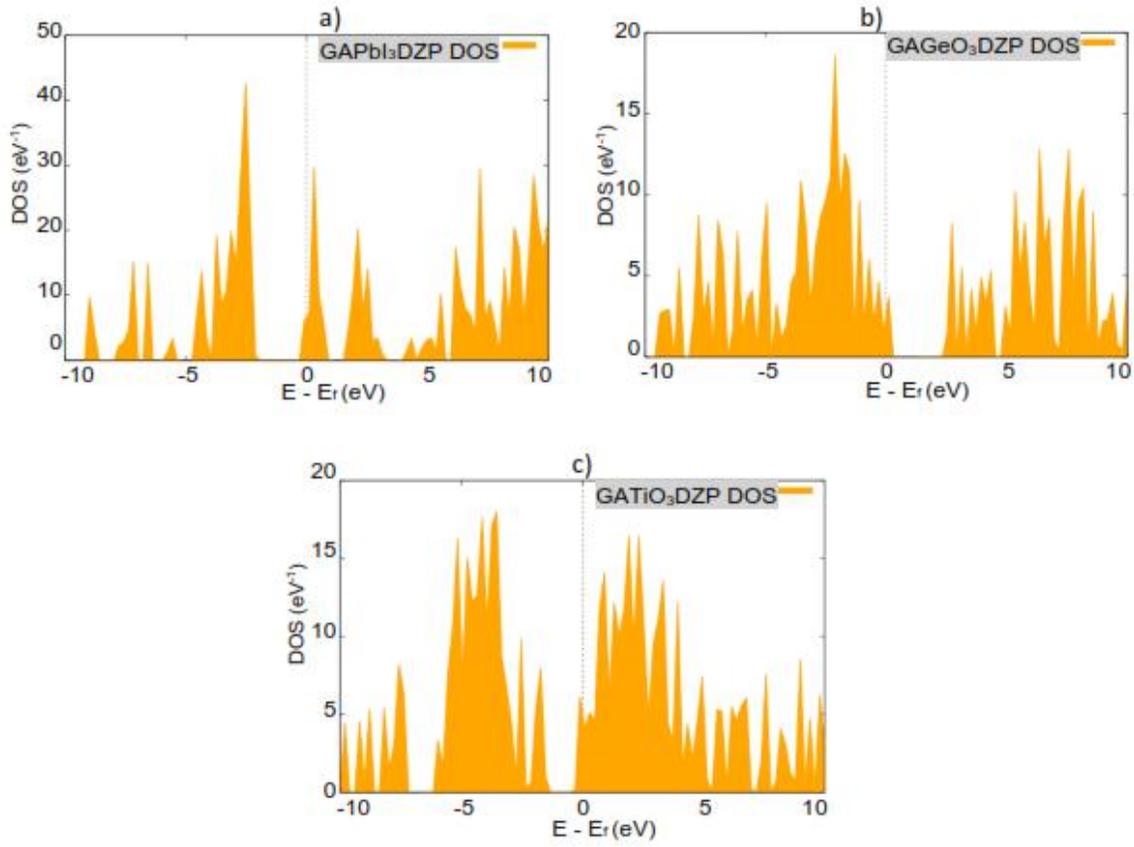


Figura 24 Densidades de estados respecto a la base DZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de guanidinio, b) DOS perovskita de germanato de guanidinio, c) DOS perovskita de titanato de guanidinio.

Al no converger la perovskita de titanato de guanidinio, no se presenta resultados de DOS, mientras que la perovskita de plomo yoduro de guanidinio para dicha base, tiene una brecha de energía de 1.7 eV, y con la base TZP la perovskita de germanato de guanidinio esta vez no presenta brecha de energía a diferencia de los casos previos con SZ y DZP, tal y como se ilustra en la figura 25.

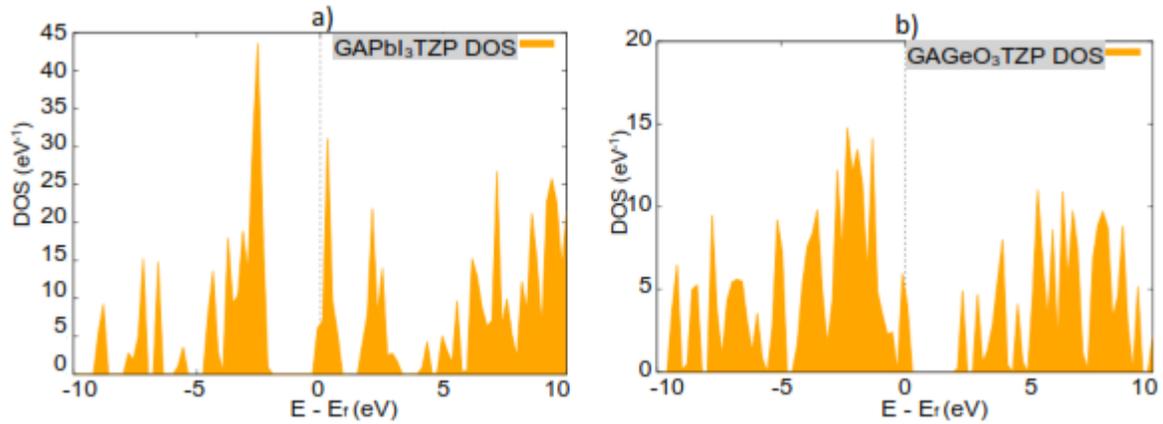


Figura 25 Densidades de estados respecto a la base TZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de guanidinio, b) DOS perovskita de germanato de guanidinio

### 5.3.4 DOS respecto a estructuras de múltiples celdas

Se realizó un estudio sobre el cálculo de la perovskita de plomo yoduro de metilamonio con la base DZP al ser la más precisa, donde se contempla en el cálculo una estructura basada tanto con dos celdas unitarias, como de ocho celdas unitarias de dicha perovskita. Esto debido a que acorde a un estudio análogo (Quarti, y otros, 2016), se determinó mediante dicha premisa, una estimación de la brecha de energía teórica, más próxima a la experimental con la misma perovskita de celda cúbica. Se obtuvo resultados de 1.4 eV y 0.8 eV para las perovskitas de dos y ocho celdas respectivamente, de tal manera que acorde a la metodología planteada en el presente estudio, resulta inviable dicha ruta. Lo anteriormente comentado se puede verificar en la figura 26.

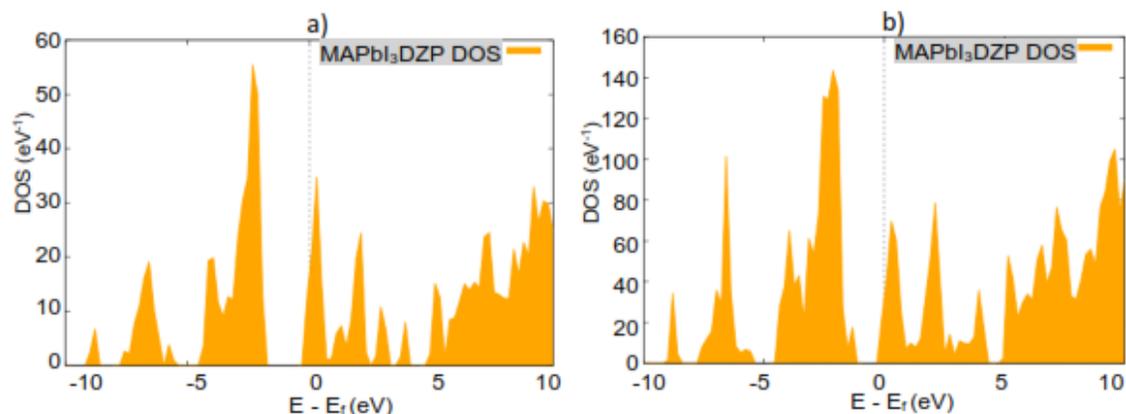


Figura 26 Densidades de estados respecto a la base DZP, a) DOS de la perovskita de plomo yoduro de guanidinio de dos celdas, b) DOS de la perovskita de plomo yoduro de guanidinio de ocho celdas

## 5.4 Energía de absorción

La energía de absorción es la diferencia entre la energía total del sistema, menos la energía de la parte inorgánica (celda) y de la energía orgánica (catión), la cual fue calculada de igual manera por DFT dentro de la misma celda de la supermolécula. Dichos cálculos se realizaron para todas las estructuras previamente analizadas con base DZP, y los resultados se presentan en la tabla 2.

Sistema	Energía de absorción (ev)
FAGeO3	-31.475
FAPbI3	-4.472
FATiO3	-23.923
GAGeO3	-31.221
GAPbI3	-5.846
GATiO3	-36.564
MAGeO3	-26.065
MAPbI3	-5.362
MATiO3	-25.957

Tabla 2 Energías de adsorción de las perovskitas híbridas

De lo anterior podemos concluir que existe una energía de absorción más pronunciada por parte de las perovskitas de titanatos, al cuantificar una mayor absorción por parte del catión orgánico respecto a la celda unitaria, lo cual provoca la ruptura de la simetría cúbica (como se presentó en la sección 5.2).

### 5.4.1 Energías de atomización

Para completar el estudio respecto a la estabilidad de las estructuras propuestas, se recurrió a un análisis por energías de atomización, en donde las energías más bajas serán las más estables, acorde a dicho análisis. Se determinó la energía total de cada átomo, así como del sistema completo por cada perovskita, para de esta manera, obtener la energía de atomización tras realizar la diferencia entre la suma total de las energías de los átomos menos la del sistema (como se detalla en el capítulo 4), obteniendo así la energía de atomización como se puede visualizar en la tabla 3.

Estructura a estudiar	Catión orgánico	Base empleada	Perovskita	Energía de atomización
Perovskitas Híbridas	Metilamonio	SZ	MAPbl <sub>3</sub>	-92.934175
			MAGeO <sub>3</sub>	-145.995304
			MATiO <sub>3</sub>	-187.609028
		DZP	MAPbl <sub>3</sub>	-98.857286
			MAGeO <sub>3</sub>	-169.018262
			MATiO <sub>3</sub>	-210.186448
		TZP	MAPbl <sub>3</sub>	-102.193441
			MAGeO <sub>3</sub>	-172.870872
		Formamidinio	SZ	FAPbl <sub>3</sub>
	FAGeO <sub>3</sub>			-148.118606
	FATiO <sub>3</sub>			-190.27654
	DZP		FAPbl <sub>3</sub>	-104.353871
			FAGeO <sub>3</sub>	-171.296072
			FATiO <sub>3</sub>	-216.17345
	TZP		FAPbl <sub>3</sub>	-104.547835
			FAGeO <sub>3</sub>	-173.208713
	Guanidinio		SZ	GAPbl <sub>3</sub>
		GAGeO <sub>3</sub>		-158.64905
GATiO <sub>3</sub>		-204.97207		
		GAPbl <sub>3</sub>	-116.990031	

		DZP	GAGeO <sub>3</sub>	-188.415764
			GATiO <sub>3</sub>	-226.295075
		TZP	GAPbI <sub>3</sub>	-117.59433
			GAGeO <sub>3</sub>	-190.654006

Tabla 3 Energías de atomización

Se puede concluir que para las perovskitas de metilamonio, guanidinio y formamidinio, las que contienen átomos de titanio y oxígeno resultan ser aquellas con menor energía de atomización, muy probablemente por la reacción del catión con el resto de la celda, lo cual provoca el comportamiento asimétrico presentado previamente.

## 5.5 Análisis de carga por método de Mulliken

Para determinar la dirección de la transferencia de carga entre el catión y resto de la molécula que existen en las distintas perovskitas híbridas relajadas, se realizó una serie de cálculos de transferencia de carga por la metodología de Mulliken. En el presente estudio se realizó dicho análisis en todos los casos entre catión y celda, obteniendo la dirección de la transferencia de carga. Para ello se realizaron los cálculos pertinentes para cada una de las partes estudiadas, y se aplicó dicha metodología por cada perovskita propuesta en tres etapas: cálculo exclusivamente para el catión, así como para el resto de la celda y finalmente para el cristal completo (celda más catión). Así, se realizaron tres cálculos diferentes por cada perovskita distinta respecto a la base DZP, al adquirir mejores resultados de manera global a través de dicha base, en donde se obtuvieron las mismas conclusiones para cada resultado. Los resultados se presentan a continuación en la tabla 4.

estructura	$\Delta Q$ (en electrones)	
	catión	celda
FAGeO <sub>3</sub>	-0.757	0.755
FAPbI <sub>3</sub>	-0.476	0.473
FATiO <sub>3</sub>	-0.717	0.716
GAGeO <sub>3</sub>	-0.686	0.684

GAPbI3	-0.464	0.464
GATiO3	-0.648	0.646
MAGeO3	-0.635	0.637
MAPbI3	-0.136	0.135
MATiO3	-0.369	0.371

*Tabla 4 Resultados del análisis de carga por método de Mulliken*

Como se puede observar en todos los casos estudiados al nivel de PBE/DZP, se obtiene el mismo resultado en el análisis de carga. El resultado demuestra que la carga se transfiere desde la celda hacia el catión, de tal manera que el catión es el elemento estudiado que adquiere carga mientras la celda (resto del cristal) es quien la cede.

## 5.6 Isosuperficies

Como estudio complementario al del método de Mulliken, se realizó un análisis de Isosuperficies para determinar la transferencia de cargas entre los mismos elementos anteriormente estudiados (celda y catión). En la figura 27 se muestra los resultados obtenidos, los cuales empatan a los adquiridos por el método de Mulliken, con lo que se reafirma las conclusiones previamente documentadas. Siendo entonces que la celda o resto del cristal transfiere carga hacia el catión (la molécula orgánica propuesta). Una vez más dichos resultados se presentan acorde al nivel de PBE/DZP.

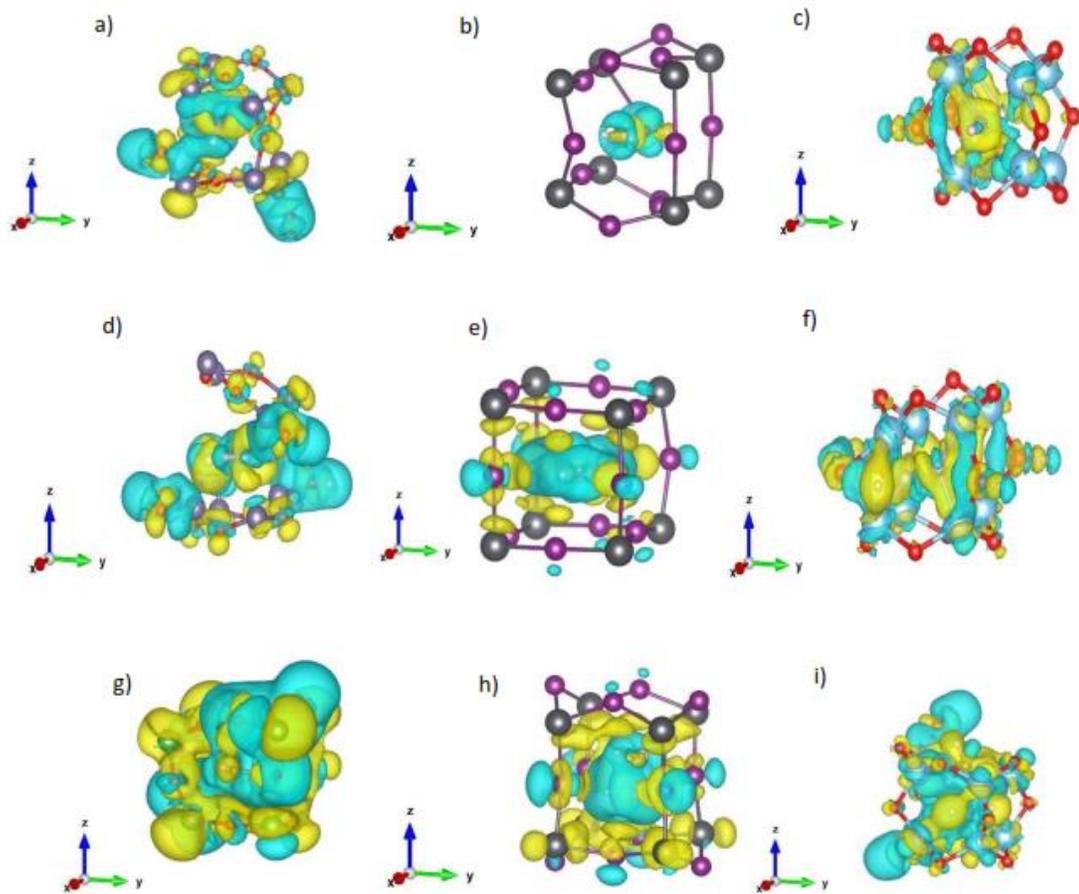
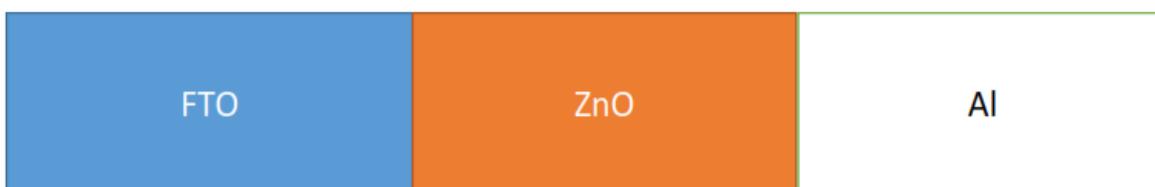


Figura 27 a) FGeO<sub>3</sub> b) FAPbI<sub>3</sub> c) FATiO<sub>3</sub> d) GGeO<sub>3</sub> e) GAPbI<sub>3</sub> f) GATiO<sub>3</sub> g) MGeO<sub>3</sub> h) MAPbI<sub>3</sub> i) MATiO<sub>3</sub>

## 5.7 Transmisión electrónica

Como propuesta adicional para verificar las propiedades en el estudio de las perovskitas se planteó cálculos para transmisión electrónica. Esto debido a que las heterouniones de este tipo son comunes en las celdas solares, por lo que incluir esta sección complementa el estudio inicial de las perovskitas. Con el apoyo de colaboradores experimentales, se propuso una estructura para cálculos de transmisión electrónica como se detalla en la figura 28.



*Figura 28 dispositivo inicial para transmisión electrónica*

En este caso inicial, el FTO ( $\text{SnO}_2$ : F) fungiría como electrodo izquierdo, mientras que el derecho sería el aluminio, y la zona de dispersión (o zona de contacto) sería el ZnO. Cabe destacar que la presente sección en su totalidad, se realizó acorde a la metodología planteada en el capítulo 2. Primero se realizarían los estudios previos en los distintos materiales propuestos (como lo es el cálculo de las DOS) y finalmente se construiría un modelo acoplado a la idea base. Para realizar los cálculos necesarios para el estudio de la transmisión electrónica, cabe mencionar que ambos electrodos se utilizarían posteriormente para el estudio en la perovskita, por lo que la variable a considerar sería únicamente las distintas zonas de dispersión propuestas.

La razón del presente estudio tiene la finalidad de encontrar (de haberla mediante el método) propiedades ligadas a estudios de interfaces entre materiales que llegan a ser utilizados en celdas solares experimentales y determinar si existe un comportamiento análogo a las curvas de I-V o alguna tendencia (de haberla) relacionada al comportamiento de interfaces en las celdas solares.

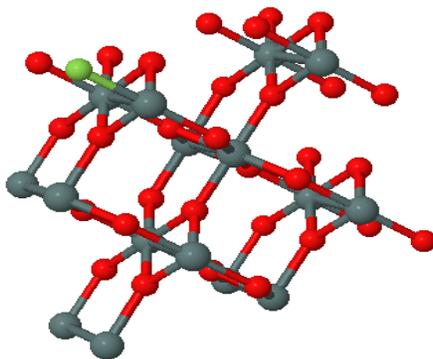
### 5.7.1 Análisis del FTO

Para el estudio en el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), se utilizó la base de datos del software Avogadro, para las coordenadas de la estructura y poder determinar sus propiedades de semiconductores, de manera específica el band gap, el cual oscila entre 3.6 y 4.7 eV (Flores, Alcántara, Sierra, Gomez, & Rabanal, 2014).

Como estudio comparativo, se planteó dopar la estructura original del óxido de estaño con uno y dos átomos de flúor, ya que el porcentaje de flúor en las películas comerciales de FTO oscila entre el 5 y 10%. Esto debido a que se propuso realizar el análisis en una estructura de dos celdas en la dirección X, dos celdas en la dirección Y, cuatro celdas en la dirección Z (debido a que el cálculo de transmisión electrónica se realiza acorde a la metodología propuesta en el capítulo 2).

#### ***Primer caso Dopado con un Flúor***

En el primer caso se planteó la estructura que se puede visualizar en la figura 29, en donde se sustituyó un átomo de oxígeno por uno de Fluor en la estructura original de SnO<sub>2</sub>.



*Figura 29 Estructura del FTO con un átomo de Flúor (color verde)*

Se realizó el cálculo de densidades de estados, para a su vez, determinar la brecha de energía, la cual se determinó en 4.71 eV y se puede visualizar en la figura 30

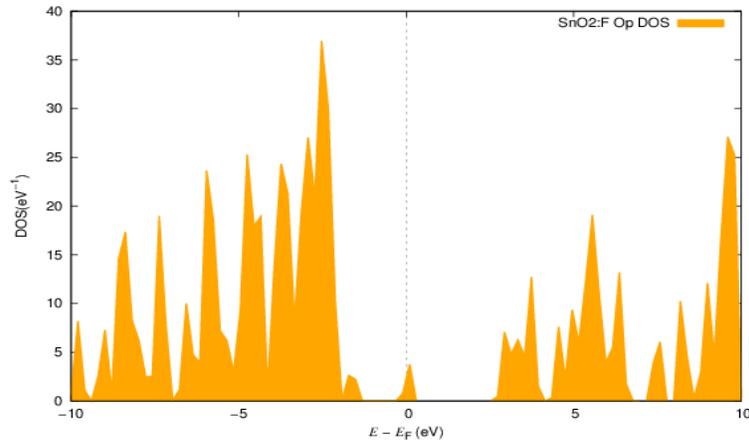


Figura 30 Gráfica de DOS del FTO con un átomo de Flúor

### **Segundo caso dopado con dos átomos de Flúor**

El siguiente caso se planteó que a la estructura inicial del SnO<sub>2</sub>, se sustituyeran dos átomos de oxígeno por dos de Flúor en la estructura, tal y como se visualiza en la figura 31.

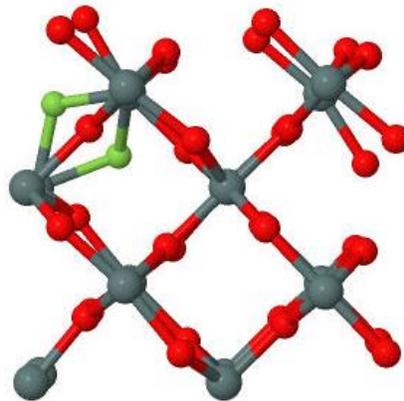


Figura 31 Estructura del FTO con dos átomos de Flúor (color verde)

Se realizó el cálculo de densidades de estados, para a su vez determinar la brecha de energía, la cual se determinó en 4.21 eV, el cual resulta dentro el rango esperado y se puede visualizar en la figura 32.

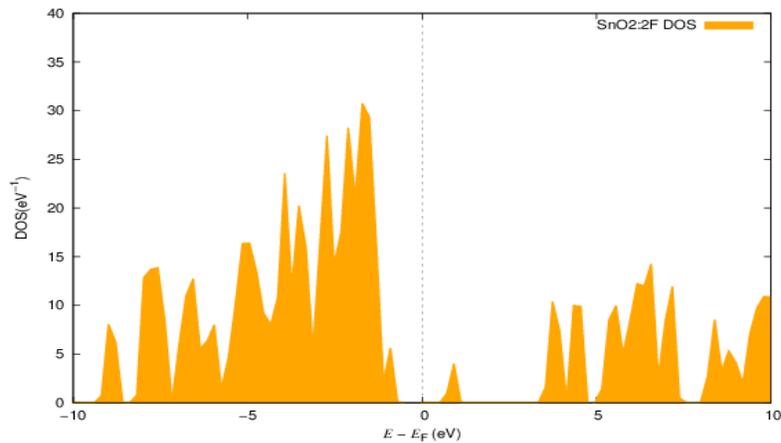


Figura 32 Gráfica de DOS del FTO con dos átomos de Flúor

Finalmente se optó por realizar un estudio adicional, para revisar el efecto de cambiar la posición de los átomos de Flúor, a esta nueva se le llamó posición 2A

### ***Tercer caso dopado con dos átomos de Flúor posición 2A***

Para este nuevo cálculo, se cambió la posición de los átomos de Flúor en el SnO<sub>2</sub> tal y como se puede visualizar en la figura 33.



Figura 33 Estructura del FTO con dos átomos de Flúor (color verde) posición 2A

Se realizó el cálculo de densidades de estados, para a su vez determinar la brecha de energía, la cual se determinó en 4.1 eV, lo cual se aproxima al resultado previo, por lo que se infiere que el cambio de la posición de los átomos de Flúor no influye en gran medida en los resultados. Se puede visualizar lo comentado en la figura 34.

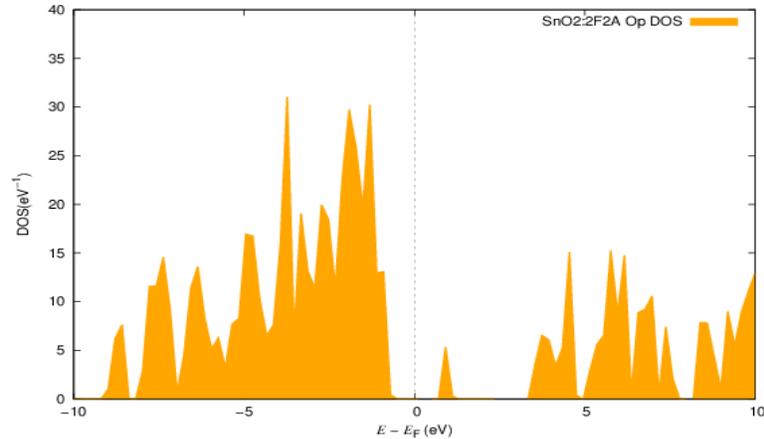


Figura 34 Gráfica de DOS del FTO con dos átomos de Flúor posición 2A

Los resultados adquiridos resultan satisfactorios, ya que como se mencionó previamente la brecha experimental del FTO, oscila entre 3.6 y 4.7 eV, de tal manera que se encuentran dentro del rango esperado. Por lo que el segundo caso, resulta ser el indicado para el estudio planteado, debido a que presenta suficientes átomos de flúor para cuadrar con el dopado comercial, además de tener un band gap acorde al experimental.

### 5.7.2 Análisis del aluminio

Respecto al aluminio, las características que se esperan visualizar a través del cálculo de las densidades de estados es encontrar las de un conductor y por lo tanto que no haya una brecha de energía. La estructura propuesta también se adquirió mediante la base de datos del software Avogadro y se puede visualizar en la figura 35, en donde la estructura tiene dos celdas en todas las direcciones (x, y, z)

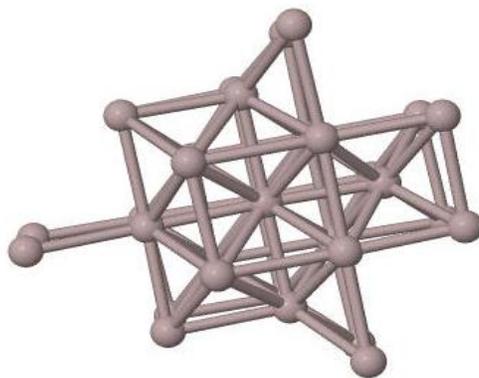


Figura 35 Estructura del aluminio

Al realizar el cálculo de densidades de estados, se determinó que efectivamente se encuentran las propiedades esperadas de un conductor y no presenta brecha, tal y como se ilustra en la figura 36.

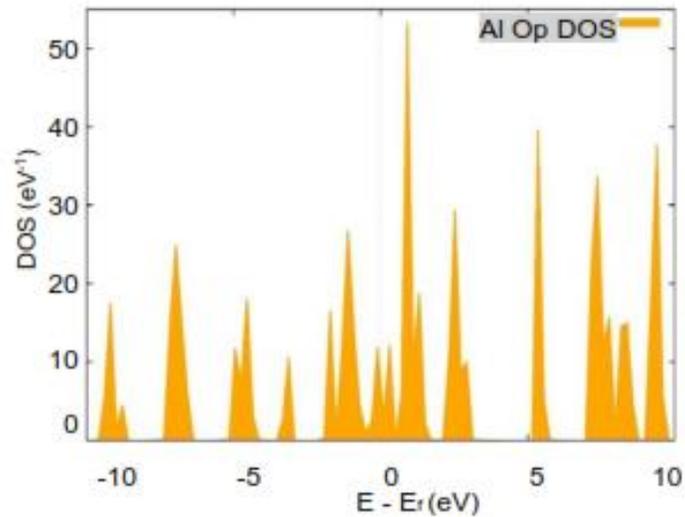


Figura 36 DOS del aluminio

### 5.7.3 Análisis del ZnO

El presente estudio se realizó con la estructura cristalina Cincita del óxido de cinc (ZnO), el cual es ampliamente utilizado en celdas solares. El band gap del ZnO es de aproximadamente 3.3 eV (Srikant & Clarke, 1998), por lo que se utilizó la base de datos del software Avogadro y se planteó tres casos distintos, en los cuales la estructura siempre tuviera dos celdas en la dirección x, y; mientras que las celdas en la dirección z, fueran de dos, cuatro y seis celdas (2x2x2, 2x2x4 y 2x2x8), de tal manera que se estudiaron las brechas de los tres casos mediante las densidades de estados. En la figura 37 se puede visualizar las tres estructuras.

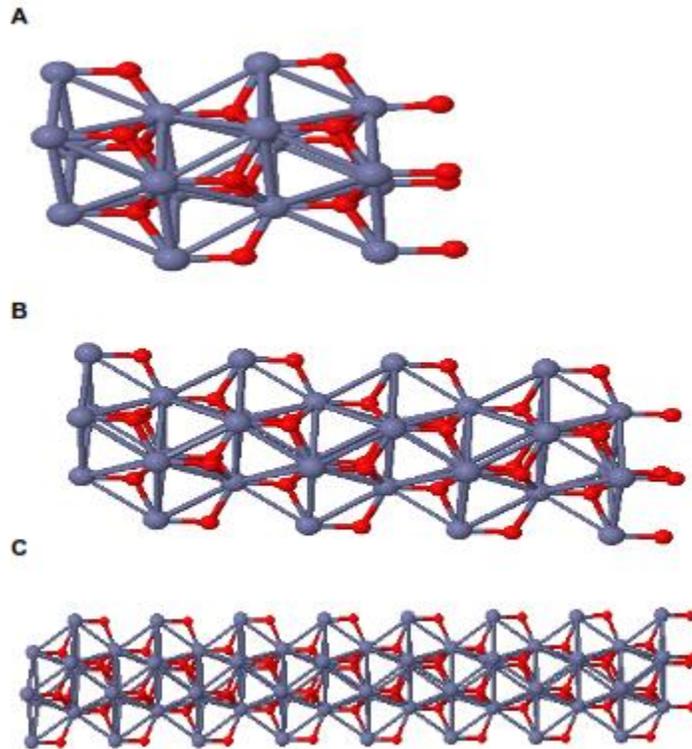


Figura 37 A) Estructura 2x2x2 ZnO, B) Estructura 2x2x4 ZnO, C) Estructura 2x2x8 ZnO

Respecto al estudio de las densidades de estados, se puede comprobar que la brecha de energía del sistema 2x2x2, tiene una brecha de 3.11 eV, mientras que tanto el sistema 2x2x4 y 2x2x8 ambos se aproximan a 3.21 eV; por lo que resulta más eficiente el sistema 2x2x4 para facilitar el tiempo de cálculo para el dispositivo. Lo anterior se muestra en la figura 38.

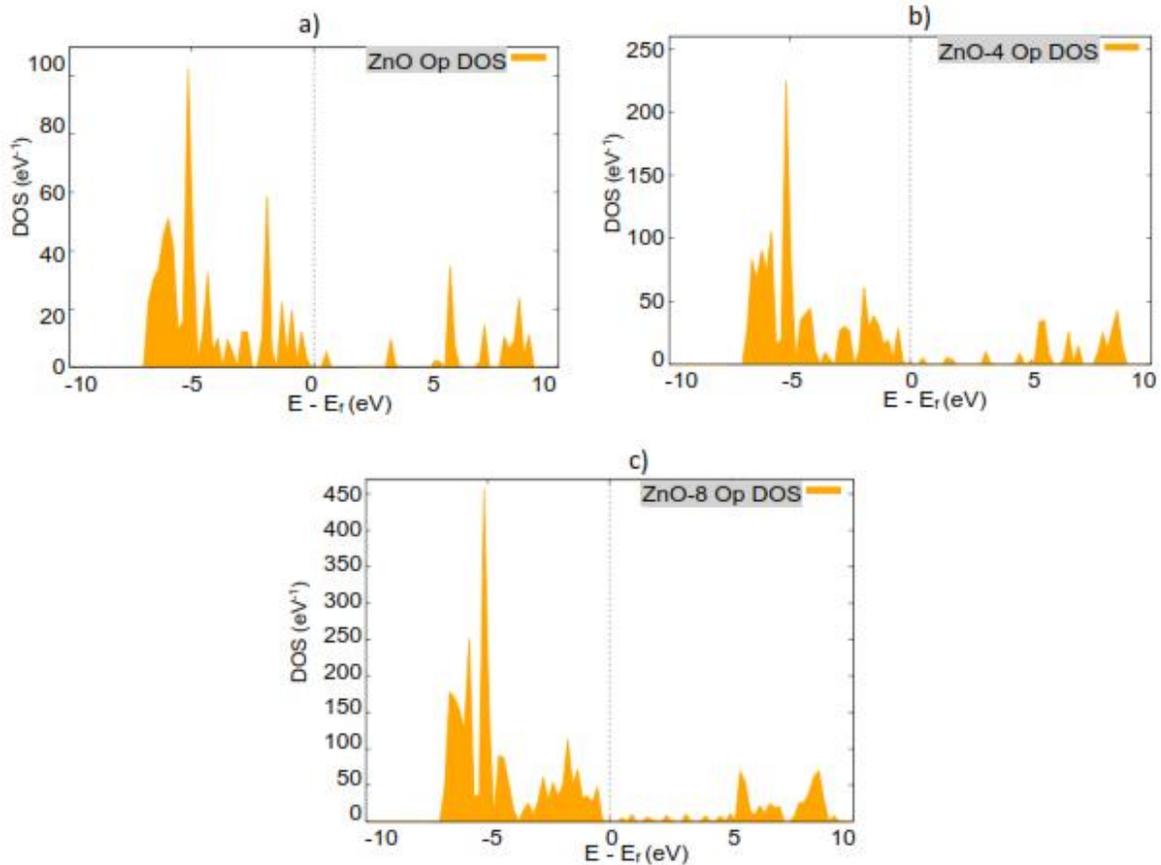


Figura 38 a) DOS estructura 2x2x2, b) DOS estructura 2x2x4, c) DOS estructura 2x2x8

#### 5.7.4 Análisis del dispositivo FTO-ZnO-Al

Una vez concluido el análisis de los materiales que incorporan el dispositivo planteado, se procedió a acoplarlos para realizar los cálculos en TranSIESTA y obtener la matriz de densidad correspondiente acorde a los electrodos izquierdo y derecho, los cuales corresponden al FTO con la estructura de dos átomos de flúor (caso 2) y la única estructura de aluminio propuesta, respectivamente. Mientras que el ZnO del caso 2x2x4 corresponde a la zona de dispersión y por lo tanto de estudio, en la figura 39 se puede observar la estructura del dispositivo ya acoplado para realizar los cálculos de los electrodos y zona de dispersión correspondientes.

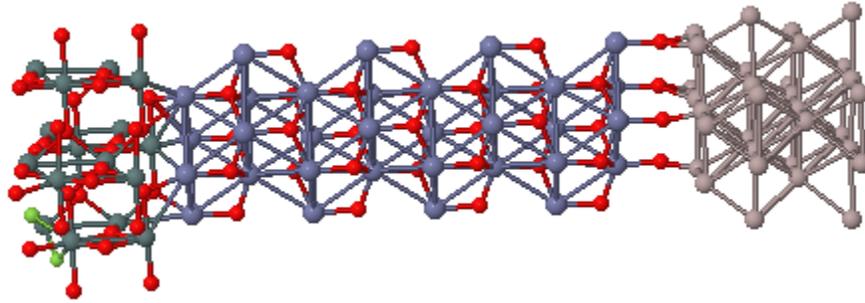


Figura 39 Dispositivo FTO\_ZnO\_Al

Una vez concretado los cálculos en TranSIESTA, se procedió a aplicarlos en TBTRANS, para obtener la gráfica de la corriente contra voltaje, de donde se obtuvo los resultados presentados en la figura 40, evaluando el voltaje desde 0 hasta 1 volt.

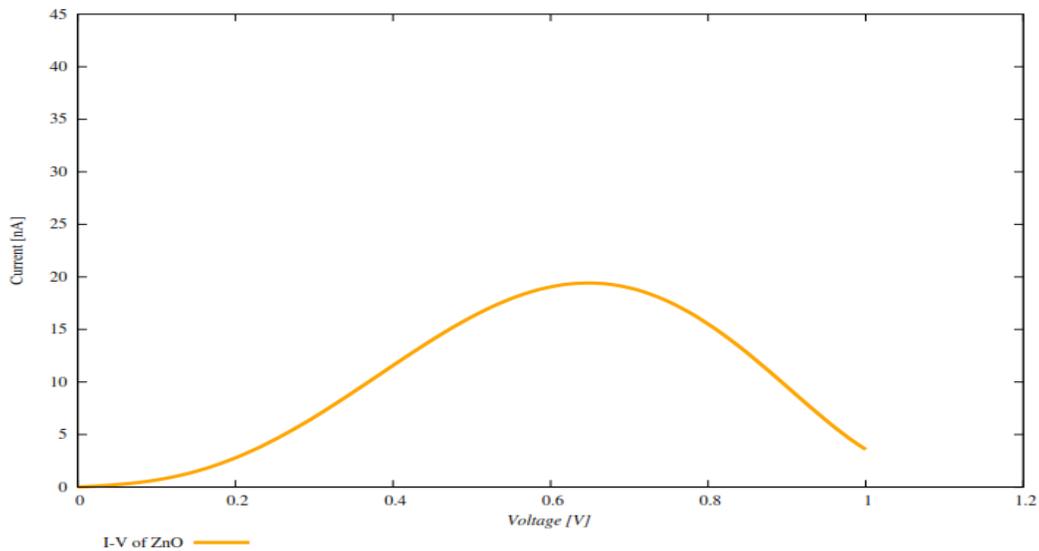
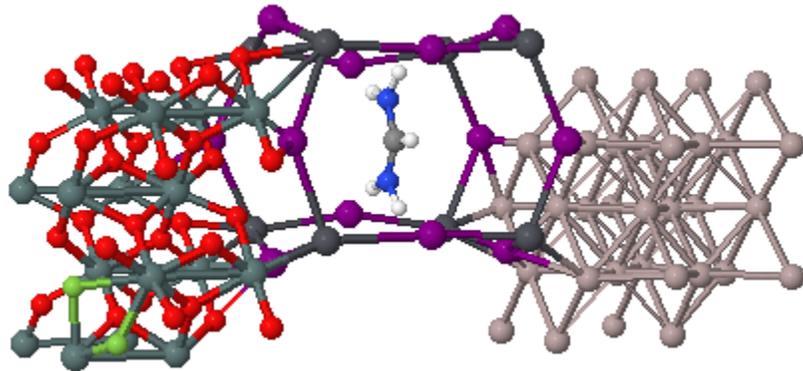


Figura 40 Gráfica I-V del dispositivo FTO\_ZnO\_Al

### 5.7.5 Análisis del dispositivo FTO-FAPbI3-Al

Como parte del estudio, finalmente se optó por utilizar la estructura de la perovskita cuyo catión es el formamidinio (FA), debido a dos razones en concreto. La primera es que al ser menos estudiado que el metilamonio, resulta más interesante el trabajar con dicho catión, y la segunda es que con respecto al guanidinio, el FA tiene menos átomos, por lo que facilita el estudio en TranSIESTA, con mucho tiempo de

cálculo para dicha estructura. Se procedió de manera análoga al caso anterior, con la gran diferencia que ahora la zona de estudio, y por lo tanto zona de dispersión, se trataría con dicha perovskita. Como se ha desarrollado en la presente tesis, la perovskita es un material de alto interés para las celdas solares híbridas por lo que también es justificable realizar este cambio en la zona de dispersión. Por lo tanto, la perovskita sustituirá al ZnO, mientras que los electrodos serían los mismos (FTO y Al), por lo que en los cálculos con TranSIESTA se simplificaron al ser necesario únicamente el cálculo de la zona de contacto. Dicho dispositivo a calcular se puede observar en la figura 41.



*Figura 41 Dispositivo FTO\_FAPbI3\_Al*

Una vez concretado los cálculos en TranSIESTA, se procedió a aplicarlos en TBTRANS, para obtener la gráfica de la corriente contra el voltaje, de donde se obtuvo los resultados presentados en la figura 42 y de igual manera se evaluó desde 0 hasta 1 volt

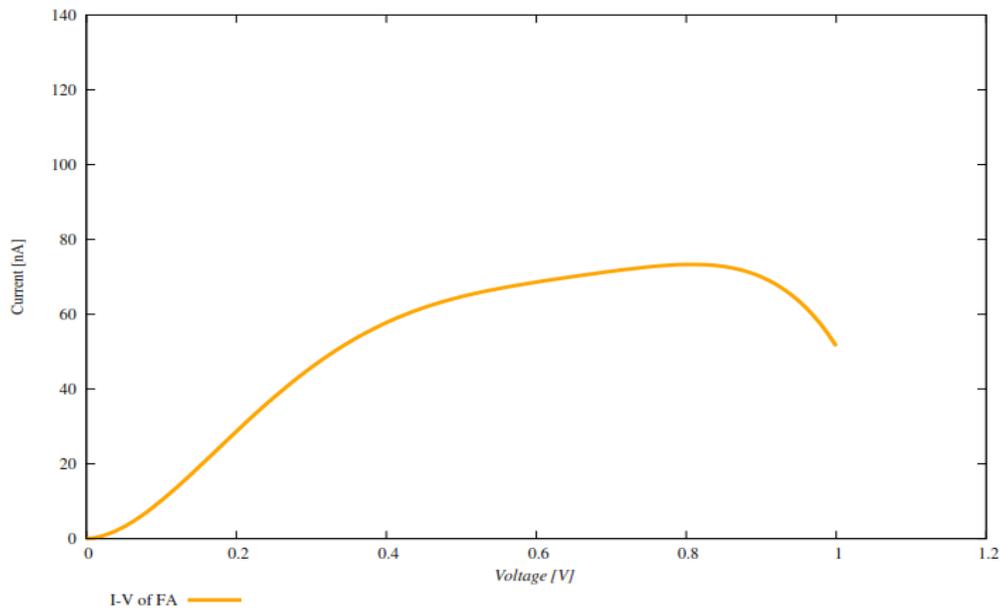


Figura 42 Gráfica I-V del dispositivo FTO\_FAPbI3\_Al

### 5.7.6 Coeficientes de transmisión

Como se describió anteriormente, nuestro modelo de transporte electrónico mostrado en la figura 41, nos brinda información a primeros principios de las tendencias que se pueden observar a nivel macroscópico en heterouniones como las que se observan en las celdas solares híbridas. De esta manera, en el presente trabajo se simuló las heterouniones FTO-ZnO-Al y FTO-FAPbI3-Al para cuantificar la transferencia de carga eléctrica a través de los coeficientes de transmisión, los cuales se presentan en la figura 43. Tales resultados fueron también comparados con las densidades de estado a 0.0 V, para cada uno de los sistemas en estudio (ver figura 39 y 41). En la figura 43 (b), observamos que existe una alta población de estados electrónicos cuando la zona de dispersión es el ZnO, al nivel de la banda de valencia. En este mismo sistema, se observa que los coeficientes de transmisión son nulos en el mismo intervalo de energía. Lo anterior, se puede interpretar como la formación de estados trampa alrededor de la energía de Fermi del semiconductor, los cuales inhiben el transporte electrónico en la interfaz de manera significativa (ver figura 43(b)).

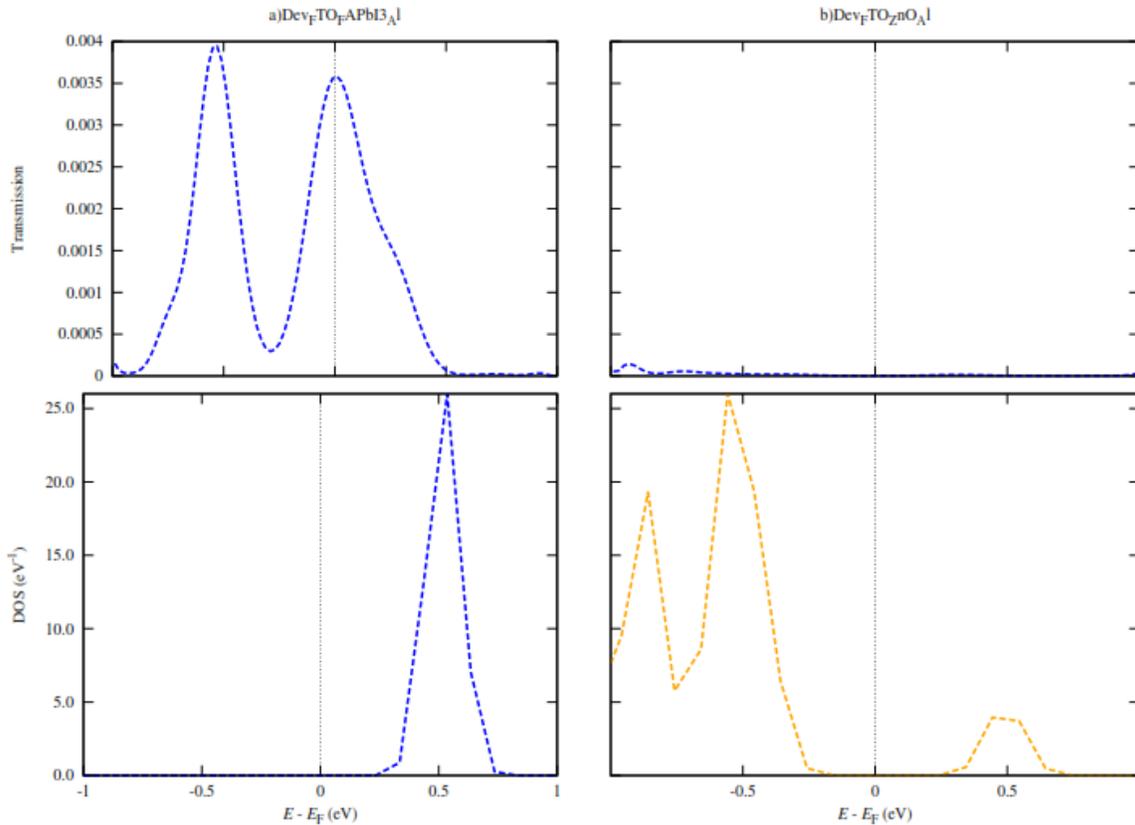


Figura 43 Transmisión contra DOS a) para dispositivo FTO\_FAPbI3\_Al b) para dispositivo FTO\_ZnO\_Al

Por otra parte, la ausencia de estados electrónicos en la región de la banda de valencia, en donde la zona de dispersión corresponde a la perovskita FAPbI3 (figura 43 (a)), provoca la presencia de transmisión electrónica en la interfaz del modelo, ya que la ausencia de los estados trampa permite con mayor probabilidad el flujo de electrones en esta configuración. Estos modelos teóricos reducidos pueden ser de utilidad para seleccionar el tipo de material que resulte más viable de ser utilizado en la heterounión experimental al momento de diseñar una celda solar basada en materiales inorgánicos.

## Conclusiones

Con base a lo previamente analizado, se puede concluir de manera sucinta lo siguiente:

- Estructuralmente las perovskitas de plomo resultan ser las más estables; independientemente del catión orgánico empleado, al aproximarse más a la estructura cúbica para la que se planteó el estudio inicialmente, por lo que se proyectó para el estudio de transmisión electrónica.
- Los resultados obtenidos demuestran mediante un análisis por energías de atomización, que las perovskitas que contienen titanio, tienen las energías más bajas. Esto es debido a que el catión reacciona con la celda cúbica, lo cual pasa de igual manera con las perovskitas de germanio.
- Acorde al análisis de transferencia de carga tanto por el método de Mulliken como por Isosuperficies, se determinó que la carga se transfiere desde la celda hacia el catión.
- A través del estudio adicional de transmisión electrónica para interfaces, se determinó que en el caso del ZnO como zona de dispersión, existe probablemente estados trampa, que no permite la transmisión electrónica, caso contrario es la perovskita de  $\text{FAPbI}_3$ , la cual tiene una transmisión alta comparada con el ZnO.
- A través de lo observado en el estudio y acorde a las conclusiones previas, el comparar a las zonas de dispersión, puede resultar como una herramienta predictiva, para inferir materiales óptimos para las interfaces planteadas.

## Bibliografía

- Ashcroft, N., & Mermin, D. (1976). *Solid state physics*. Belmont: Cengage learning.
- Battaglia, C., Cuevas, A., & De Wolf, S. (2016). High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. *Energy & Environmental Science*, *9*, 1552-1576.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *annalen der physik*, *389*, 457-484.
- Brandbyge, M., Mozos, J. L., Ordejón, P., Taylor, J., & Stokbro, K. (2 de febrero de 2002). Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review*, *65*, 1-15. Recuperado el 13 de julio de 2014, de <http://www.mainboss.com/english/manual/3.4.3/HtmlHelp/es/MantenimientoPlaneado.htm>
- Byrne, J., Wang, X., Kurdgelashvili, L., & Barnett, A. (2012). High efficiency photovoltaics: on the way to becoming a major electricity source. *ENERGY AND ENVIRONMENT*, *1*, 132-151.
- Chen, Q., Zhou, H., Fang, Y., Stieg, A. Z., Song, T.-B., Wang, H.-H., . . . Yang, Y. (2015). The optoelectronic role of chlorine in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>(Cl)-based perovskite solar cells. *Nature Communications*, *6*, 7269.
- Cheng, Y., Han, Y., Spiccia, L., & Weber, K. (2013). Degradation observations of encapsulated planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells at high temperatures and humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*, 8139-8147.
- Collins, C., Dyer, M. S., Pitcher, M. J., Zanella, M., Mandal, P., Claridge, J. B., . . . Rosseinsky, M. J. (2017). Accelerated discovery of two crystal structure types in a complex inorganic phase field. *Nature*, *546*, 280-284.
- Cuevas, G., & Cortés, F. (2003). *Introducción a la química computacional*. México: Fondo de cultura económica.
- Dai, Q., Shankar, V., & Demeritte, T. (2016). Review of Recent Progress of Perovskite Solar Cells Without Spiro-OMeTAD. *Nanoscience & Technology: Open Access*.
- Dirac, P. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *26*, 376-385.
- Feller, D., & Davidson. (1990). *Reviews in computational chemistry*. Wiley.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Accademia Nazionale dei Lincei*, *6*, 602-607.

- Flores, G., Alcántara, S., Sierra, A., Gomez, L. S., & Rabanal, M. E. (2014). Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO<sub>2</sub>:F por rocío pirolítico ultrasónico. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 27, 126-132.
- Gao, P., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. (2014). Organohalide lead perovskite for photovoltaic applications. *Energy Environmental Science*, 7, 2448-2463.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, B864–B871.
- Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J., & Yong, K. (2015). Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *Applied Materials and Interfaces*, 17330–17336.
- Ito, S., Tanaka, S., Manabe, K., & Nishino, H. (2014). Effects of Surface Blocking Layer of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 16995–17000.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry*. New York: Wiley.
- Kim, D., Chung, T., Mundt, L. E., Lee, S., Park, S., Park, H., . . . Lee, H.-S. (2016). UV Degradation and Recovery of Perovskite Solar Cells. *nature*.
- Kohn, W., & Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, A1133–A1138.
- Lee, M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T., & Snaith, H. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 643–647.
- Moon, S., Jahandar, M., Heo, J., Song, C., Kong, K., & Shin, W. (2016). Highly efficient metal halide substituted CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>(PbI<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(CuBr<sub>2</sub>)<sub>x</sub> planar perovskite solar cell. *Nano energy*, 330-339.
- Niu, G., Guo, X., & Wang, L. (2014). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 8970-8980 .
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N., & Seok, S. I. (2013). Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters*, 1764–1769.
- Parr, R. (1963). *The quantum theory of molecular electronic structure: a lecture-note and reprint volume*. W.A Benjamin.
- Perdew, J., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review*, 3865–3868.
- Quarti, C., Mosconi, E., Ball, J., D'Innocenzo, Chen, T., Pathak, S., . . . De Angelis, F. (2016). Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells. *Energy and environmental science*, 155-163.
- Quispe, J., & Rolando, A. (2005). *sisbib.unmsm.edu.pe*. Obtenido de [sisbib.unmsm.edu.pe](http://sisbib.unmsm.edu.pe): [http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtual/monografias/Basic/julca\\_qa/contenido.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/BibVirtual/monografias/Basic/julca_qa/contenido.htm)

- Ramos, J., Cortés, D., Aguirre, A., Castaño, F., & Ahmad, S. (2014). Fabrication and encapsulation of perovskites sensitized solid state solar cells. *Photovoltaic Specialist Conference. Denver*.
- Runge, E., Beenken, W., Winterfeld, L., & Korshunova, K. (2016). Thermodynamic stability of mixed Pb:Sn methyl-ammonium halide perovskites. *Physica Status Solidi B*, 1907-19015.
- Salim, M., Chowdhury, S., Hossain, M., & Islam, M. (2015). A Micro Review on prospects and Challenges of Perovskite Materials in Organic-Inorganic Hybrid Solar Cell Applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 1289-1302.
- Schelyer, P., Schreiner, P., Allinger, N., Clark, T., Gasteiger, J., Kollman, P., & Schafer, H. (1998). *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
- Seok, S., Seo, J., Ryu, S., Kim, Y. C., Jeon, N. J., & Noh, J. H. (2012). Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy & Environmental Science*, 1-6.
- Shi, S., Li, Y., Li, X., & Wang, H. (2015). Advancements in all solid state hybrid solar cells based on organometal halide perovskites. *Materials Horizons*, 378-405.
- Soler, J., Artacho, E., Gale, J., 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*.
- Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 5447-5451.
- Sum, T. C., & Mathews, N. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *photophysics behind the photovoltaics. Energy Environmental Science*, 2518-2534.
- Universidad Nacional Autónoma de México. (9 de Julio de 2018). *Miztli:www.super.unam.mx*.  
Obtenido de [www.super.unam.mx](http://www.super.unam.mx): <http://www.super.unam.mx/index.php/home/acerca-de>
- Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 1200-1211.
- Wigner, E. (1938). Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans Faraday Soc*, 678-685.
- Wilson, S. (1986). *Chemistry by Computer*. New York: Plenum Press.