



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

DISEÑO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE PELÍCULAS DELGADAS CON  
POTENCIAL APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN DE  
ENERGÍA.

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

PRESENTA:  
M.I. JOHAR ERNESTO PASCOE SUSSONI

TUTORES PRINCIPALES  
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR  
DRA. HAILIN ZHAO HU, IER-UNAM  
DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM  
DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA, CUVALLES-UDG  
DR. MIGUEL ROBLES PEREZ, IER-UNAM

Temixco, Morelos, México, Junio 2023.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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. Robles Pérez Miguel

1 er. Vocal: Dr. Jesús Muñiz Soria

2 do. Vocal: Dra. Nini Rose Mathews

3 er. Vocal: Dr. Maykel Courel Piedrahita

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES (IER-UNAM)

TUTOR DE TESIS:  
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

---

FIRMA

# Dedicatoria

A mi madre y hermanos, por apoyarme y entenderme  
en mi proyecto con su paciencia y afecto

En memoria de Efrén Alvarado Flores

Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes  
Isaac Newton

# Agradecimientos

Agradezco especialmente a mi madre, Cecilia del Rosario Sussoni Neyra y mis hermanos Eirk Gamaliel pascoe Sussoni y Jonathan Pablo Ovando Sussoni por su apoyo incondicional en todo mi trayecto académico.

Agradezco particularmente al director de la tesis el Dr. Jesús Muñiz Soria, así como a mi cotutora Dra. Hailin Zhao Hu y colega Mario Alejandro Millán Franco, quienes constantemente comentaban sobre el proyecto así como en la redacción y trabajo experimental de los artículos donde nos vimos involucrados.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por el espacio, así como personal de apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindar el apoyo económico por la beca con número de CVU: 779312, sin el cual no se podría haber realizado dicho proyecto.

A mis compañeros y amigos, Alfredo Guillen López y Cornelio Delesma Diaz y Orlando Castro Ocampo, por sus importantes contribuciones que influenciaron directamente la realización del estudio, así como sus recomendaciones y apoyo en los estudios de nuestra disciplina.

Al comité sinodal: Dra. Nini Rose Mathews, Dr. Maykel Courel Piedrahita y Dr. Miguel Robles Pérez, por sus observaciones y su disposición por evaluar el proyecto, así como al soporte técnico en computación de alto rendimiento, brindado por Kevin Alquicira Hernández.

También por el apoyo financiero de PAPIIT-UNAM (IN106122, IG100720 y AG100923) y Fondo Sectorial de Investigación para la Educación-CONACYT bajo el proyecto No. A1-S-13294, y Fronteras de la Ciencia-CONACYT bajo el Proyecto No. 21077. Se reconoce también la infraestructura de cómputo proporcionada por el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONACYT) bajo el proyecto N° 270810 así como al Departamento de Supercomputación de la UNAM por los recursos de cómputo bajo el Proyecto N° LANCAD-UNAM-DGTIC -370, LANCAD-UNAM-DGTIC-310 y LANCAD-UNAM-DGTIC-427.

# Índice general

Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	IX
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
<b>1. Principios de la Teoría de Funcionales de la Densidad</b>	<b>5</b>
1.1. Química computacional y sus fundamentos . . . . .	5
1.1.1. Métodos en la química computacional . . . . .	5
1.2. Mecánica cuántica Fundamental . . . . .	6
1.2.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	6
1.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	7
1.2.3. Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	8
1.3. Principio de mínima energía . . . . .	9
1.4. Densidad electrónica . . . . .	10
1.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	11
1.6. El método de Kohn-Sham . . . . .	13
1.6.1. Energía de Kohn-Sham . . . . .	13
1.6.2. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	15
1.7. Conjunto base . . . . .	16
1.7.1. Tipos de funciones base . . . . .	16
1.7.2. Bases polarizadas . . . . .	17
1.7.3. Pseudopotenciales . . . . .	18
1.8. Funcionales en el DFT . . . . .	19
1.8.1. Aproximación de Densidad Local . . . . .	19

1.8.2.	Aproximación por Gradiente Generalizado . . . . .	20
1.9.	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo . . . . .	20
<b>2.</b>	<b>Transmisión electrónica</b>	<b>22</b>
2.1.	Estructura del sistema . . . . .	22
2.2.	Transmisión electrónica por TRANSIESTA . . . . .	24
2.3.	Introducción a la capacitancia cuántica . . . . .	24
<b>3.</b>	<b>Dispositivos de conversión de energía</b>	<b>27</b>
3.1.	Impacto en las energías Renovables . . . . .	27
3.2.	Perovskita . . . . .	29
3.2.1.	Estructura . . . . .	29
3.2.2.	Estabilidad . . . . .	30
3.3.	Alótropos de carbono . . . . .	31
3.3.1.	Nanotubo de carbono . . . . .	32
3.3.2.	Grafito y grafeno . . . . .	33
<b>4.</b>	<b>Detalles computacionales</b>	<b>35</b>
4.1.	Perovskita . . . . .	35
4.1.1.	Función de trabajo y corrección por dipolo . . . . .	35
4.2.	Dispositivos Perosvkita/Carbono . . . . .	36
4.2.1.	Tbtrans y perfil I-V . . . . .	37
4.2.2.	Capacitancia cuántica . . . . .	37
<b>5.</b>	<b>Discusión de resultados</b>	<b>38</b>
5.1.	Resultados experimentales previos . . . . .	38
5.2.	Análisis de la Perovskita . . . . .	39
5.2.1.	Rotaciones en la perovskita . . . . .	39
5.2.2.	Cara A . . . . .	40
5.2.3.	Cara C . . . . .	40
5.2.4.	Estructura de Bandas . . . . .	40
5.2.5.	Función de trabajo . . . . .	42
5.3.	Análisis de los dispositivos aislados . . . . .	43
5.3.1.	Dispositivo de perovskita . . . . .	43
5.3.2.	Dispositivo de grafito . . . . .	44
5.3.3.	Dispositivo de nanotubo de carbono . . . . .	46
5.4.	Análisis dispositivos perovskita-grafito . . . . .	47

5.4.1. Estructuras propuestas . . . . .	47
5.4.2. Análisis por Isosuperficies . . . . .	48
5.4.3. Cálculos de transporte electrónico . . . . .	49
5.4.4. Perfil I-V . . . . .	50
5.5. Análisis del dispositivo perovskita-nanotubo de carbono . . . . .	52
5.5.1. Estructura propuesta . . . . .	52
5.5.2. Análisis por Isosuperficies . . . . .	52
5.5.3. Cálculos de transporte electrónico . . . . .	53
5.5.4. Perfil I-V . . . . .	53
5.6. Análisis de la capacitancia cuántica . . . . .	53
5.7. Espectros de absorción (uv-vis) . . . . .	55
5.8. Caracterizaciones por TEM y XRD de la perovskita híbrida . . . . .	58
<b>Conclusiones</b>	<b>60</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>70</b>
<b>Anexos</b>	<b>71</b>



# Índice de figuras

2.1. Modelos básico de los dispositivos simulados por TRANSIESTA, donde L y R, son los electrodos izquierdo y derecho, mientras C, es la zona de dispersión . . . . .	23
3.1. Perovskita de plomo yoduro de metilamonio . . . . .	30
5.1. A) Perovskita con torsión (T), B) Perovskita sin torsión (ST) . . . . .	38
5.2. Cambios de ángulo del orgánico en la perovskita. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	39
5.3. brecha de energía con respecto al ángulo de la cara A. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	40
5.4. brecha de energía con respecto al ángulo de la cara C. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	41
5.5. Estructura de bandas y PDOS de la perovskita sin torsión. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	41
5.6. Estructura de bandas y PDOS de la perovskita con torsión. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	42
5.7. Función de trabajo perovskita con torsión. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	42
5.8. Función de trabajo perovskita sin torsión. Con permisos por Elsevier [76] . . . . .	43
5.9. A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de perovskita . . . . .	44
5.10. Transmisión/DOS del sistema perovskita. Con permisos por Elsevier [77] . . . . .	44
5.11. A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de grafito . . . . .	45
5.12. Transmisión/DOS del sistema grafito. . . . .	45
5.13. A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de nanotubo de carbono . . . . .	46
5.14. Transmisión/DOS del sistema nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77] . . . . .	46

5.15. A) Dispositivo perovskita/grafito terminación catión B) Dispositivo perovskita/grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]	47
5.16. Isosuperficies del sistema perovskita/grafito cuya terminación es el catión. Con permisos por Elsevier [77]	48
5.17. Isosuperficies del sistema perovskita/grafito cuya terminación es el PbI. Con permisos por Elsevier [77]	48
5.18. Transmisión y DOS del sistema pvs-grafito terminación catión orgánico. Con permisos por Elsevier [77]	49
5.19. Transmisión y DOS del sistema perovskita-grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]	50
5.20. Curva I-V del sistema pvs-grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]	51
5.21. Dispositivo pvs-nanotubo de carbono donde se puede visualizar la zona de contacto así como los electrodos. Con permisos por Elsevier [77]	52
5.22. Isosuperficies del sistema perovskita/nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]	53
5.23. Transmisión y DOS del sistema pvs-nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]	54
5.24. Curva I-V del sistema pvs-nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]	55
5.25. Capacitancia cuántica para (A) Sistemas de grafito, nanotubo de carbono y PVS, (b) Dispositivos de alotropos carbono y perovskita. Con permisos por Elsevier [77]	56
5.26. Espectros de absorción de (a) grafito, CNT y sistemas híbridos de perovskita, (b) dispositivos alotropos de perovskita/carbono. Con permisos por Elsevier [77]	57
5.27. Análisis experimental de la estructura cristalina de la perovskita. ( a ) Imagen TEM de la perovskita. Muestra modelos de la organización atómica en la perovskita con planos. El recuadro corresponde al análisis de transformada de Fourier del crecimiento de perovskita con respecto a las direcciones del plano cristalino. (b) Perfil XRD de la perovskita con las direcciones de crecimiento y la distancia interplanar en la dirección (110). (C). Esquema de cálculo de la distancia interplanar obtenida a partir de la imagen TEM. Con permisos por Elsevier [77]	59

# Índice de tablas

5.1. Resultados experimentales para las bechas de energía ( $E_{gap}$ ) así como WF. . . . .	39
--	----

# Acrónimos

**DFT** *Density Functional Theory*, Teoría del Funcional de la Densidad. 5–7, 10, 11, 13, 15, 20, 28, 32, 34, 35

**DOS** *Density Of States*, Densidad de Estados. 25, 44–46, 49, 53

**ETL** *Electron Transport Layer*, Capa Transportadora de Electrones. 28, 29, 33, 50

**GGA** *Generalized Gradient Approximation*, Aproximación del Gradiente Generalizado. 20

**HTL** *Hole Transport Layer*, Capa Transportadora de Huecos. 29, 31, 32

**LDA** *Local Density Approximation*, Aproximación de Densidad Local. 19, 20

**NEGF** *Non-Equilibrium Green's Functions*, Funciones de Green Fuera de Equilibrio. 36

**TDDFT** *Time-Dependent Density Functional Theory*, Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo. 20, 21, 56

**WF** *Work Function*, Función de Trabajo. 35, 38, 39, 42, 43, IX

# Resumen

Las celdas solares de perovskita siguen siendo de interés para el sector de las energías renovables, así como el estudio de diferentes opciones y materiales para disipar sus problemas de degradación y estabilidad. En recientes años y meses se ha abierto posibilidades para sistemas combinados de celda solar y supercapacitores, conjugando así los mecanismos en los cuales nuevos dispositivos que trabajan la perovskita, se enfrentan a los mismos retos, como entendimiento del comportamiento interfacial. Donde los alotrópos de carbono juegan un rol fundamental tanto para las celdas de perovskita, como los mismos dispositivos combinados.

El presente trabajo corresponde a un estudio teórico basado en cálculos de la teoría funcional de la densidad que tiene como objetivo explorar las propiedades de la estructura electrónica detrás de los mecanismos de comunicación de electrones entre la interfaz del material de la celda solar y el dispositivo de almacenamiento de energía. La perovskita híbrida  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  se utilizó en conjunto con alotropos de carbono para el estudio interfacial, el cual puede dar luz tanto de manera aislada a las celdas como a los dispositivos combinados. Los resultados de DFT mostraron que la comunicación de la perovskita con el carbono es altamente selectiva a la interacción de la terminación inorgánica/orgánica y el alotropo de carbono. Las funciones de Green fuera de equilibrio revelaron el comportamiento de transmisión de electrones entre la perovskita híbrida y los alotropos de carbono, lo que demuestra que el transporte de portadores de carga desde la celda solar podría ajustarse con la selección adecuada del alotropo de carbono. Finalmente se realiza un análisis de capacitancias cuánticas, para complementar el estudio. Esta metodología podría implementarse como una herramienta para adaptar materiales destinados a mejorar la eficiencia general de los diferentes dispositivos en los que se vean inmersos.

# Abstract

Perovskite solar cells continue to be of interest to the renewable energy sector, as well as the study of different options and materials to solve their degradation and stability problems. In recent years and months, possibilities have been opened for combined solar cell and supercapacitor systems, thus conjugating the mechanisms in which new devices that work with the perovskite face the same challenges, such as understanding the interfacial behavior. Where carbon allotropes play a fundamental role for both perovskite cells and the same combined devices.

The present work corresponds to a theoretical study based on calculations of the density functional theory that aims to explore the properties of the electronic structure behind the mechanisms of electron communication between the interface of the material of the solar cell and the device of Energy storage. The hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  was used in conjunction with carbon allotropes for the interfacial study, which can shed light both in solar cells and combined devices. The DFT results showed that the communication of the perovskite with carbon is highly selective to the interaction of the inorganic/organic termination and the allotrope of carbon. The out-of-equilibrium Green functions revealed the electron transmission behavior between hybrid perovskite and carbon allotropes, demonstrating that charge carrier transport from the solar cell could be tuned with proper selection of the carbon allotrope. Finally, an analysis of Quantum capacitance is carried out, to complement the study. This methodology could be implemented as a tool to adapt materials aimed at improving the general efficiency of the different devices in which they are immersed.

# Introducción

Debido a los múltiples retos en el campo de las energías renovables, las validaciones y aproximaciones teóricas tienen un rol primordial en la investigación, ya que se consiguen mediante cálculos a los sistemas de interés, definir las propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales. Tal es el caso de las perovskitas híbridas y los alótropos de carbono como el nanotubo de carbono, fullereno, grafeno, grafito, etc. Ya que ambos han generado gran interés tanto por separado como en conjunto.

En los últimos años se han estudiado diferentes maneras para aplicar estructuras de carbono como solución a los diferentes problemas que presenta las perovskitas en celdas solares. Aunque cabe destacar que en los últimos años, ha despertado el interés de dichas combinaciones para la implementación en la arquitectura de dispositivos combinados, como lo es el caso de celdas solares con supercapacitores.

Debido a todas estas vertientes es conveniente el estudio, tanto de manera aislada como interfacial, de dichas estructuras para dilucidar a nivel teórico el comportamiento electrónico. Por lo tanto es de vital interés el diseño de estructuras híbridas de perovskita, la comprobación de propiedades como su brecha de energía y función de trabajo, así como el diseño de estructuras de alótropos de carbono, para finalmente verificar el transporte electrónico entre variantes de dichos sistemas.

De esta manera con el presente proyecto, se estudió en el marco de la teoría del funcional de la densidad, los correspondientes cálculos y aproximaciones para los materiales, así como diferentes arquitecturas y el cambio en las propiedades respecto a cada estructura, debido que al tener terminaciones distintas ya sea orgánica o inorgánica el comportamiento interfacial cambia.

## Objetivo general

El objetivo general del presente proyecto fue generar un conjunto disponible de sistemas, diseñado con base en estudios teóricos multiescala y técnicas computacionales

de almacenamiento y manejo de datos.

## Objetivos específicos

- Elaborar modelos teóricos para estructuras de perovskita híbrida y alótropos de carbono
- Calcular mediante DFT as propiedades electrónicas de dichas estructuras así como contrastarlas.
- Realizar cálculos de transporte electrónico a nivel interfacial entre la perovskita y los alótropos de carbono.

## Justificación

El presente proyecto propone realizar estudios de los primeros principios (en el marco de la teoría de funcional de la densidad), sobre la estructura electrónica interfacial. Los resultados de estos cálculos teóricos nos permiten conocer en forma cuantitativa cuáles son las propiedades fisicoquímicas más relevantes tanto por parte de los alótropos de carbono como de la perovskita. Con dichos resultados se puede definir la efectividad de la sinergia entre ambos materiales, así como sus posibles limitantes.

## Hipótesis

Debido a los estudios experimentales reportados, se puede inferir que tanto el grafeno como los nanotubos de carbono, son efectivos al tratar la problemática de los efectos de trampa de carga en la perovskita, mediante el estudio teórico se podrá justificar mediante el transporte electrónico así como identificar la o las estructuras más eficientes para dicho propósito.



# Capítulo 1

## Principios de la Teoría de Funcionales de la Densidad

### 1.1. Química computacional y sus fundamentos

La química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos empleando computadoras, por lo que se puede definir como química computacional a la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química, que se benefician a través de métodos de mecánica cuántica [1].

El objetivo principal de la química computacional es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos utilizando la fisicoquímica, la física molecular y la física cuántica, y emplea una gran variedad de técnicas teóricas en constante desarrollo [2].

#### 1.1.1. Métodos en la química computacional

Los métodos de *ab initio* resuelven de modo aproximado la ecuación de Schrödinger para obtener la energía y función de onda electrónica del sistema en cuestión, se denominan “desde el principio” porque sólo utilizan información de las constantes físicas fundamentales para su desarrollo [3].

La DFT, por sus siglas en inglés de density functional theory, suele ser concebida como un método *ab initio*, el cual incluye la correlación electrónica a diferencia de otros métodos como el hartree-fock.

## 1.2. Mecánica cuántica Fundamental

DFT tiene sus bases en la mecánica cuántica, así como en la aproximación de la energía a un sistema molecular, esto es un sistema que puede tener más de una molécula.

### 1.2.1. Ecuación de Schrödinger

En muchas de las aplicaciones de la química es la ecuación de onda independiente del tiempo la implementada y no la dependiente del tiempo, de esta manera se define la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tal que

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

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, tal que

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

Donde  $\hat{T}$  Es el operador de la energía cinética y  $\hat{V}$  de la energía potencial. Para un átomo que presenta un sólo electrón la ecuación de Schrödinger tiene una solución exacta. Esto no aplica para átomos con múltiples electrones o moléculas, debido a los términos de repulsión interelectrónica, tal y como se presentan en la siguiente ecuación

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (1.3)$$

En donde los subíndices 'n' y 'e' hacen referencia a las interacciones con el núcleo y electrón respectivamente tal que,

$$\hat{T}_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_i \sum_j \frac{\kappa Z_i e^2}{|R_i - r_j|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{\kappa e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1.7)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_i \sum_j \frac{\kappa Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (1.8)$$

Donde  $\kappa$  es la constante de coulomb,  $M_i$ ,  $Z_i$  y  $R_i$  son masa, número atómico y posición espacial 'i' del núcleo, mientras que  $e$ ,  $m_e$  y  $r_i$  son carga, masa del electrón y posición espacial 'i' del electrón. Debido al hecho de requerir aproximaciones para definir la energía de un sistema de múltiples electrónicos es que se han concebido diferentes métodos y estudios, entre ellos el DFT.

### 1.2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en separar los componentes electrónicos y nucleares de la función de onda molecular, esto debido a la diferencia de masas entre el protón y electrón, el núcleo es mucho más pesado que el electrón ( $m_\alpha \gg m_e$ ), por lo que se mueve una velocidad muy baja y provocando que su energía cinética se considere despreciable [4]. por lo que se considera a los núcleos inertes en el espacio, mientras que los electrones interaccionan entre sí, de tal manera que se obtiene la ecuación,

$$\left( \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} \right) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (1.9)$$

Siendo  $\hat{H}_{el}$  el Hamiltoniano puramente electrónico y  $\hat{V}_{NN}$  la repulsión nuclear, mientras que  $U$  representa la suma entre la energía electrónica y repulsión internuclear. De donde se puede concluir también que  $\hat{V}_{NN}$  puede ser constante para una configuración nuclear dada tal como se explicó previamente, al ser independiente de las posiciones electrónicas, por lo que dicho termino se puede omitir para definir la parte electrónica tal que,

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (1.10)$$

Ahora con respecto a la parte nuclear y de manera análoga a 1.10 se obtiene

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (1.11)$$

Donde

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U \quad (1.12)$$

Siendo  $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$  el termino de la energía cinética para el núcleo. Es importante recalcar, 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 ya que  $U = E_{el} + \hat{V}_{NN}$ , por lo que es importante resolver la parte electrónica para finalmente aplicar la nuclear y así definir la energía del sistema (primero definir 1.10, para luego aplicar en 1.11).

### 1.2.3. Aproximación de Hartree-Fock

Es debido al termino del potencial electrónico incluido en  $\hat{H}_{el}$  que se dificulta la determinación computacional ya que para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular, se tiene que usar las funciones de onda de  $N$ -electrones como se describe en la aproximación de Born-oppenheimer, por lo que Douglas Rayner Hartree, propuso una solución a este problema y supone que cada electrón en el sistema percibe una energía potencial promedio debida a otros electrones [5].

De esta manera el método 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), tal que

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \cdots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \cdots & \psi_N(r_n) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1\psi_2 \dots \psi_N] \quad (1.13)$$

En la que  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es una constante de normalización, mientras que las funciones  $\psi_1(r_1)$  son denominadas orbital de spin, ya que están compuestas por un orbital espacial y un spin tal qué,

$$\psi(r) = \varphi(r)\sigma(s) \quad (1.14)$$

Donde  $\sigma(s)$  puede tomar valores de  $\alpha(s)$  y  $\beta(s)$  [6], mientras que para definir el valor de la energía

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.15)$$

Tal que

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (1.16)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.17)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (1.18)$$

En donde  $J_{ij}$  (ecuación 1.17) son las integrales de Coulomb y  $K_{ij}$  (ecuación 1.18) como las integrales de intercambio. la Ecuación 1.15 se suele simplificar en

$$E_{HF} = \sum_i \epsilon_i - V_{ee} \quad (1.19)$$

De donde

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.20)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.21)$$

Son la energía de los orbitales y la energía repulsión total electrón-electrón [7]. Mientras que para la energía total, tal que

$$W_{HF} = \sum_i H_i + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.22)$$

### 1.3. Principio de mínima energía

Se entiende que las aproximaciones a la función de onda deben garantizar que la energía calculada corresponda a un estado del sistema, esto es debido a que hay diferentes energías debido a diferentes estados excitados del sistema, por lo que es conveniente definir el valor promedio de la energía acorde a la siguiente ecuación,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.23)$$

tal que,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{x} \quad (1.24)$$

como interesa saber el estado base  $E_0$  y como se conoce que  $E[\Psi] \geq E_0$ , implica

que el valor calculado para cierta  $\psi$ , es una cota superior de la energía del estado base del sistema  $E_0$ , por lo tanto cuando minimizamos el funcional de  $E[\Psi]$ , con respecto a todas las funciones de onda de N electrones se obtiene el estado base  $\psi_0$ , y su respectiva energía (la del estado base), esto da pie a la ecuación

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (1.25)$$

Lo cual se conoce como el principio de mínima energía. De manera sucinta siendo  $\psi$  un eigenestado del operador H, al expandirla en términos de eigenestados  $\psi_k$  normalizados del operador H, tal que  $\Psi = \sum_k C_k \psi_k$ , por lo que de sustituir en la ecuación 1.23 se obtiene,

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \quad (1.26)$$

donde  $E_k$  es la energía del k-ésimo eigenestado tal que,

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E[\Psi] \quad (1.27)$$

De tal manera que se puede alcanzar el mínimo si y sólo si  $\psi = C_0 \psi_0$ , dando validez al principio de mínima energía.

## 1.4. Densidad electrónica

DFT está fundamentado en la densidad electrónica, ya que es la base fundamental para los teoremas de Hohenberg-Kohn desarrollado en 1964 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn [8], ya que cobra un rol primordial en el estado base de un sistema cuántico de múltiples cuerpos.

La densidad electrónica  $\rho(r)$  es una función de la función de onda por lo que se trata de un funcional. Un funcional es una función cuyo argumento es a su vez una función, tal que  $F[f] = a$ , se puede definir a la densidad electrónica acorde a la ecuación 1.28

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (1.28)$$

Ya que 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.

Un concepto muy importan para la densidad electrónica es que puede definir la probabilidad de encontrar a un electrón en un elemento de volumen  $dr_1$ , así se puede integrar el número total de electrones tal que

$$\int \rho(r)dr_1 = N \quad (1.29)$$

## 1.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn

La función de onda de un sistema de N electrones, tiene tanto variables por coordenadas espaciales como la del spin del electrón, esto provoca que la complejidad para un sistema, aumente exponencialmente con el número de electrones. Sin embargo, la densidad tiene el mismo número de variables independientemente del tamaño del sistema. Por esta razón la base de DFT recae en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales contemplan la correspondencia entre la densidad electrónica ( $\rho$ ) y la energía de un sistema.

Mediante los siguientes argumentos es que se intuye el uso de la densidad electrónica:

- 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.

Aunado a esto si se considera que para un sistema electrónico, tanto la función de onda como la energía del estado base se determinan minimizando la energía E. Así N y el potencial externo definen las propiedades del estado base, por lo que el primer teorema se puede enunciar como:

**Teorema 1:** Para un sistema de partículas que interactúa con un potencial externo  $v(r)$ , el potencial externo  $v(r)$  se determina, salvo una constante aditiva por la densidad electrónica del estado base  $\rho_0(r)$ .

Dicho teorema de existencia se demuestra al considerar a  $\rho_0(r)$  con dos potenciales externos ( $v$  y  $v'$ ) relacionados a dos hamiltonianos H y H' con sus respectivas funciones de onda  $\psi$  y  $\psi'$ , de tal manera que se cumpla la ecuación 1.30:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (1.30)$$

Por lo tanto

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r) [V - V'] dr \quad (1.31)$$

De igual manera para  $E'_0$  se encuentra que

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r) [V - V'] dr \quad (1.32)$$

Al sumar ambas ecuaciones se encuentra

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (1.33)$$

Debido a que la ecuación 1.33 es una contradicción, se puede concluir que la densidad del estado base es única y está definido por el potencial externo, ya que no existen dos potenciales externos ( $V$ ) diferentes que conlleven a la misma densidad electrónica del estado base.

**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 la minimiza, es la densidad del estado base  $\rho_0(r)$ .

Dicho teorema se conoce como el teorema variacional, ya que al igual que el principio de mínima energía (ecuación 1.25), donde la energía del estado base puede ser encontrada minimizando el valor medio de  $\hat{H}$  sobre las funciones de onda de  $N$ -partículas normalizadas y antisimétricas, tal que.

$$E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (1.34)$$

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

$$\min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \int \rho(r) V(r) dr \quad (1.35)$$

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.

$$F_{HK} = \min_{\psi \rightarrow \rho} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle = \left\langle \psi_{\rho}^{\min} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{\rho}^{\min} \right\rangle \quad (1.36)$$

Donde  $\psi_{\rho}^{\min}$  es la función de onda que entrega un mínimo para una  $\rho$  determinada,



para así finalmente se minimize respecto a la densidad de electrones (ecuación 1.34)

$$E = \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int \rho(r)V(r)dr \right\} \quad (1.37)$$

Como  $V(r)$  es constante durante la minimización, la densidad que minimiza la energía, es la densidad del estado base, validando así el segundo teorema de Hohenberg-Kohn.

Finalmente si consideramos que el potencial químico se puede definir como:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \quad (1.38)$$

Y considerando la ecuación 1.37, se encuentra la ecuación fundamental en DFT

$$\mu = V(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.39)$$

## 1.6. El método de Kohn-Sham

Gracias a los teoremas de Hohenberg-Kohn se determina que la energía se puede minimizar mediante el uso de la densidad electrónica, mas no se define como calcularla con el uso de la densidad, es por esto que las ecuaciones de Kohn-Sham son parte también de la base para los cálculos DFT

### 1.6.1. Energía de Kohn-Sham

Bajo la premisa 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, esto es que la densidad electrónica del estado base del sistema cuántico original sea igual al de un sistema no interactuante [9]. Recordemos que la energía real 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, esto es

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (1.40)$$

el término  $\langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle$  puede ser escrito en términos de la densidad electrónica como

$$\langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle = \int \rho_0(r)V(r)dr \quad (1.41)$$

Así al sustituir en 1.40,

$$E_0 = \langle T [\rho_0] \rangle + \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle \quad (1.42)$$

Como se utilizó un sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, que tuvieran exactamente la misma densidad electrónica respecto al sistema real, se encuentra una desviación de la energía cinética, del sistema real respecto al sistema de referencia

$$\Delta \langle T [\rho_0] \rangle = \langle T [\rho_0] \rangle - \langle T [\rho_0] \rangle_{\text{ref}} \quad (1.43)$$

Esto para la parte cinética, ahora respecto a la parte potencial de repulsión corresponde también una desviación (  $\Delta \langle T [\rho_0] \rangle$  ), 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  $\rho(r_2) dr_2$  [10], dividido entre la distancia que las separa. Además del cálculo infinitesimal sabemos que está dado por una integral por lo que se puede obtener

$$\Delta \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle = \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (1.44)$$

De tal manera que al sustituir las ecuación 1.43 y 1.44 en la ecuación 1.42

$$E_0 = \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle T [\rho_0] \rangle_{\text{ref}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \langle T [\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle \quad (1.45)$$

A partir de los últimos dos términos de la ecuación 1.45, es decir la suma de desviación de la energía cinética y la desviación de la energía potencial se define la *energía de intercambio-correlación* tal que,

$$E_{XC} [\rho_0] = \Delta \langle T [\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle \quad (1.46)$$

Donde el termino  $\Delta \langle T [\rho_0] \rangle$  representa la energía cinética de correlación y el termino  $\Delta \langle V_{ee} [\rho_0] \rangle$  representa la energía de intercambio y correlación, de tal manera que al sustituir la ecuación 1.46 en la ecuación 1.45

$$E_0 = \int \rho_0(r)V(r)dr + \langle T [\rho_0] \rangle_{\text{ref}} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC} [\rho_0] \quad (1.47)$$

De esta manera el primer término es la suma de la energía de atracción de cada núcleo tomada por cada carga infinitesimal. Al conocer la densidad  $\rho_0$  dicho término se define de manera sencilla, mientras que 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 [9],

$$\langle T[\rho_0] \rangle_{ref} = T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi^{KS} \right\rangle \quad (1.48)$$

Mientras que el tercer término es la repulsión electrostática y el cuarto y último termino es la energía de intercambio y correlación. Dicho funcional es la principal investigación en DFT.

### 1.6.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Acorde ala ecuación 1.48  $\psi^{KS}$  son los orbitales de Kohn-Sham, es decir los N menores eigenestados del hamiltoniano de un solo electrón,

$$\hat{h}_s \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (1.49)$$

Para la energía entonces es posible reescribirla apartir de la sustitución de la ecuación 1.48 en 1.47,

$$E_0 = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi^{KS} | \nabla^2 | \psi^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho_0]. \quad (1.50)$$

Y mediante dicha ecuación y los orbitales de Kohn-Sham se deduce las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left( v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr' + v_{xc}(r) \right) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (1.51)$$

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  $E_{xc}$ .

## 1.7. Conjunto base

Como se ha planteado previamente, es de vital importancia definir una representación de los orbitales de un sistema químico ya que a través de dichos orbitales se puede encontrar la densidad, lo cual a su vez, aproximará a la energía del sistema. Esta es la razón principal por la cual los métodos ab initio tienden a utilizar funciones base. Las funciones base son un conjunto de funciones matemáticas cuya finalidad es expresar los orbitales moleculares [6] tal que  $\psi_i$  (función de onda) para cada orbital molecular, el cual puede ser representado por los  $n$  orbitales atómicos como se visualiza en la ecuación 1.52

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + \cdots + c_{m1}\phi_m \\ \psi_2 &= c_{12}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + c_{32}\phi_3 + \cdots + c_{m2}\phi_m \\ \psi_3 &= c_{13}\phi_1 + c_{23}\phi_2 + c_{33}\phi_3 + \cdots + c_{m3}\phi_m \\ &\vdots \\ \psi_m &= c_{1m}\phi_1 + c_{2m}\phi_2 + c_{3m}\phi_3 + \cdots + c_{mm}\phi_m\end{aligned}\tag{1.52}$$

Donde  $c_{ij}$  son llamados constantes de normalización y es denominado *conjunto base* al conjunto  $\phi_j : j = 1, 2, \dots, n$

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 [1]

### 1.7.1. Tipos de funciones base

Para realizar los cálculos correspondientes cabe aclarar, que existe más de un tipo de funciones base, en donde se considera precisamente la estructura a estudiar, así como también sus coordenadas, la carga como multiplicidad del sistema y determinar el nivel del cálculo, para a su vez las funciones base para los orbitales moleculares.

Las funciones base usualmente implementadas son los orbitales de tipo Slater (STO), los orbitales de tipo gaussiano (GTO) y las ondas planas, John C. Slater, fue el primero en calcular los orbitales usando funciones base [11]. Los STO (por sus siglas en inglés Slater Type Orbitals) son descritos por funciones que dependen de coordenadas esféricas,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (1.53)$$

En la cual  $r, \theta, \varphi$  son las coordenadas esféricas del sistema,  $Y_{l,m}$  es la parte del momento angular así como los armónicos esféricos,  $N$  es la constante de normalización,  $n, l, m$  son los números cuánticos principal, momento angular y magnético respectivamente y  $\zeta$  es el coeficiente de Slater. Los orbitales tipo Slater presentan la ventaja de tener una convergencia rápida en los cálculos debido a su dependencia exponencial, así como la desventaja de no presentar nodos radiales, por lo que este comportamiento se les incorpora mediante combinaciones lineales de varias de estas funciones .

Frank Boys sugirió modificar los STO introduciendo funciones tipo Gaussianas los cuales pueden escribirse tanto en términos a coordenadas polares (ecuación 1.54) como cartesianas (ecuación 1.55) [12]

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (1.54)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (1.55)$$

La suma de  $l_x, l_y, l_z$  determina el tipo de orbital, el termino cuadrático en  $r$ , hace que los orbitales tipo gaussiano puedan ser menos eficientes a los orbitales Slater, es por este hecho que los gaussianos tienen problemas en representar el comportamiento adecuado cerca del núcleo. Es por este hecho que los GTO se suelen combinar para aproximarse al STO, se suelen aplicar 3 GTO para tener la precisión de un STO.

### 1.7.2. Bases polarizadas

Como ya se conocen los tipos de funciones base, así como su importancia a grandes rasgos, ahora es importante mencionar que según el sistema debe definirse el número mínimamente necesario de funciones base para dicho sistema. Considerando que el Hidrógeno requiere de una sola función "s", mientras que para la primer columna de la tabla periódica se requiere de dos funciones s (esto es 1s, 2s) así como un conjunto de funciones p ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) y así sucesivamente.

Mientras que de ser necesario la expansión, pues para el sistema como sus elementos presentes, resultara insuficiente este "primer nivel", entonces será necesario duplicarlo, produciendo un conjunto base conocido como DZ (double zeta). Una base

DZ emplea dos funciones s para un átomo de Hidrógeno, mientras que por ejemplo para algún componente de la segunda columna de la tabla periódica, se tendría seis funciones s y cuatro conjuntos de funciones p (ya que se duplicaría la cantidad de cada una).

Debido a la expansión de esta idea es como se llega a la necesidad de las bases polarizadas. En muchos de los casos las funciones de alto momento angular toman importancia y éstos son llamados funciones de polarización. 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, naturalmente la distribución electrónica a lo largo del enlace sea diferente respecto a la orientación perpendicular del mismo, de esta manera es que al agregar funciones base propias del p a la correspondiente función base propiamente s, es que se polariza. Un orbital p induce una polarización en los orbitales s, similarmente los orbitales d puede ser usado para inducir una polarización en los orbitales p y así sucesivamente. De esta manera si se añadiera un conjunto de polarización al conjunto DZ, se convertiría en un DZP ( Double Zeta plus Polarization).

### 1.7.3. Pseudopotenciales

Para los elementos que contienen un gran número de electrones, suelen tener problemas en las aproximaciones al considerar únicamente las funciones base para expandir sus orbitales correspondientes. Existen dos tipos de electrones a considerar, los electrones de valencia (los más externos) y los cercanos al núcleo (core electrons). Son precisamente los de valencia, aquellos que no suelen ser descritos eficientemente. Los pseudopotenciales tratan dicha problemática al considerar a los electrones de valencia sujetos a la interacción debida a los núcleos y a los electrones de core, siendo ésta representada por un potencial efectivo [13].

La idea general para la aproximación de los pseudopotenciales se puede puntualizar como

- Reemplazar los electrones core por un potencial parametrizado por la expansión de un conjunto mejorado de funciones analíticas de la distancia núcleo-electrón.
- Elegir una distancia desde el núcleo atómico, llamada radio de corte
- Las funciones electrónicas de valencia son representadas por funciones que a partir del radio de corte, hacia afuera son idénticas a ellas, pero no hacia adentro.

- Estas funciones PSF (pseudofunciones) resuelven la ecuación central a la que se le ha agregado el pseudopotencial, obteniéndose los electrones de valencia.

## 1.8. Funcionales en el DFT

La elección del funcional de la energía de intercambio y correlación marca la diferencia entre los métodos en DFT, previamente se estudió a través de las ecuaciones de Kohn Sham, la importancia de dicho concepto, en la presente sección se estudiarán los dos funcionales más habituales.

### 1.8.1. Aproximación de Densidad Local

La aproximación de densidad local (LDA) intuye que la densidad electrónica, se puede tratar localmente como un gas uniforme de electrones, dando así una función que sufre cambios lentamente respecto a su posición. La energía de intercambio esta representada acorde a,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (1.56)$$

En este caso se contempla un sistema hipotético, electrónicamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. En donde al considerar la derivada de la ecuación 1.56 se tiene,

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC} \rho}{\partial \rho} \quad (1.57)$$

En donde se puede considerar la separación de  $\varepsilon_{XC}$  en dos términos (uno para intercambio y el otro correlación)

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (1.58)$$

Donde la parte de intercambio se define como,

$$\varepsilon_X(\rho) = \left(-\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (1.59)$$

Mientras que la parte de correlación fue estimada y parametrizada acorde a [14]. De esta manera se puede definir  $\varepsilon_{XC}$  y así a su vez definir la ecuación 1.57.

### 1.8.2. Aproximación por Gradiente Generalizado

Debido a que la aproximación a través de LDA, está basada en el modelo del gas uniforme de electrones, tiene la implicación de este tipo de funcionales, se pueden mejorar si se corrigen mediante la variación con la densidad electrónica con la posición. De esta manera es como se concibe la aproximación por gradiente generalizado (GGA), el cual se define al considerar el gradiente para el spin electrónico en el integrando mediante  $\rho^\alpha, \rho^\beta$ , tal que,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) dr \quad (1.60)$$

También podemos expresarla en términos más generales acorde a la siguiente ecuación,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}[\rho(r)]F_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \nabla^3\rho(r), \dots] dr \quad (1.61)$$

En donde nos encontramos con el término  $F_{XC}$  mejora la aproximación de la densidad local de acuerdo a la variación de la densidad en las vecindades de los puntos considerados. Es a través de  $F_{XC}$  que se han realizado diferentes contribuciones haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando parámetros empíricos, por ejemplo el funcional PBE el cual propiamente se utilizó para la realización del presente proyecto, el cual fue expuesto en 1996 por Perdew, Burke y Ernzerhof [14], de tal manera que el termino  $F_{XC}$  se defina como,

$$F_X(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (1.62)$$

## 1.9. Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo o TDDFT, es una extensión a DFT para trabajar sistemas excitados, espectros de absorción o sistemas sometidos a la acción de potenciales dependientes del tiempo. En 1984 Runge y Gross publican la generalización del teorema de Hohenberg y Kohn para el caso dependiente del tiempo [15], la ecuación fundamental de esta teoría es el hamiltoniano de una sola partícula, en este caso tiempo-dependiente, cuyo potencial depende de la densidad electrónica que es generada por los orbitales de este 1.63



$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1.63)$$

Al considerar a la radiación electromagnética como una perturbación generadas por su campo eléctrico y magnético, de esta manera al tomar en cuenta al campo eléctrico y además al momento dipolar eléctrico de la molécula, nos permitirá observar si nuestro sistema sufre alguna transición de un estado a otro, cuando esta expuesto a un potencial externo. Así la ecuación de Kohn-Sham para TDDFT toma la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{exc}(t) + V_{XC}(\mathbf{r}_1, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1, t) \quad (1.64)$$

Donde  $V_{exc}$ , es el potencial externo, el cual corresponde a la interacción entre el campo eléctrico de la radiación y el momento dipolar eléctrico del sistema o molécula y la densidad electrónica se define por 1.65

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.65)$$

# Capítulo 2

## Transmisión electrónica

En recientes décadas, los cálculos de la estructura electrónica, así como también el transporte electrónico (donde la integración de las funciones de Green es indispensable), han resultado ser una herramienta tanto física como química para la investigación de materiales [16].

Con respecto a estos estudios se suele presentar una limitación por parte de dos factores principalmente, el primero es debido a su estructura cristalina, ya sea finita o periódica y el segundo la dificultad de sostener un sistema en equilibrio [17]. Esto puede resultar cuestionable debido a que en el dispositivo en cuestión se le aplica un voltaje mediante electrodos opuestos, mientras que al mismo tiempo realizar las estimaciones de los cálculos existiendo materiales distintos entre interfaces, comprometiendo la obtención para el nivel de Fermi.

De tal manera que la selección para la metodología para el transporte electrónico es fundamental. En el presente proyecto se realizaron varias pruebas en donde se involucran estructuras moleculares donde interviene más de un material, por lo cual se plantea el uso de un código computacional que incluye funciones de Green fuera del equilibrio.

### 2.1. Estructura del sistema

El método TranSiesta es un procedimiento para resolver la estructura electrónica de un sistema abierto formado por una estructura finita intercalada entre dos electrodos semi-infinitos, integrados al centro (zona de dispersión). Se puede aplicar una polarización finita entre ambos cables para impulsar una corriente finita, por lo tanto

se esquematiza un sistema en función al eje  $z$ , tal y como se muestra en la figura 2.1.

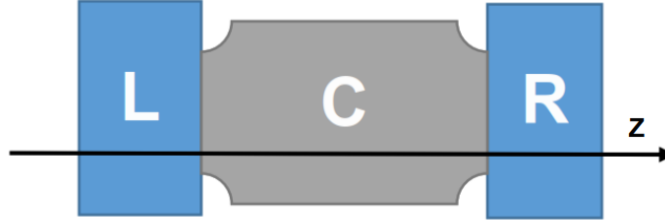


Fig. 2.1: Modelos básico de los dispositivos simulados por TRANSIESTA, donde L y R, son los electrodos izquierdo y derecho, mientras C, es la zona de dispersión

Para obtener las propiedades de transporte del sistema, solo necesitamos describir la parte finita L-C-R, que corresponden al sistema semi-infinito (pues este esquema sólo representa una porción del sistema real total). La matriz de densidad ( $\rho$ ) que describe la distribución de electrones, se puede obtener de un serie de matrices de funciones de Green del sistema infinito. Sin embargo, solo estamos interesados en la parte finita L-C-R de la matriz de densidad y, por lo tanto, de la matriz de función de Green. Podemos obtener esta parte invirtiendo la matriz finita tal que,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_L + \Sigma_L & \mathbf{V}_L & 0 \\ \mathbf{V}_L^\dagger & \mathbf{H}_C & \mathbf{V}_R \\ 0 & \mathbf{V}_R^\dagger & \mathbf{H}_R + \Sigma_R \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Donde  $\mathbf{H}_L, \mathbf{H}_C, \mathbf{H}_R$ , son las matrices hamiltonianas en el dispositivo L-C-R,  $\mathbf{V}_L, \mathbf{V}_R$ , son las interacciones entre los electrodos y el centro. El acoplamiento de L y R a la parte restante de los electrodos semi-infinitos se tiene completamente en cuenta por las energías propias  $\Sigma_L, \Sigma_R$ , podemos observar entonces que para determinar  $\mathbf{V}_L, \mathbf{V}_R, \mathbf{H}_C$ , no necesitamos saber la matriz de densidad correcta fuera de la región del dispositivo [17].

Es debido a esto, que es necesario realizar cálculos separados; tanto para el electrodo izquierdo, como para el electrodo derecho, y todo bajo la consideración de los cambios estructurales acorde al eje  $z$ , debido al fenómeno de transporte, que sufrirá las variaciones respecto a un sólo eje (en este caso el  $z$ ).

## 2.2. Transmisión electrónica por TRANSIESTA

Los cálculos de transporte están fundamentados mediante funciones de Green, las cuales se basan en encontrar una función de dos variables continua y diferenciable, las cuales sirven para las condiciones de contorno. En este caso los electrones inciden con una energía  $E$  a un determinado voltaje  $V$ ,

$$T(E, V) = G(E)\Gamma_L G^\dagger(E)\Gamma_R \quad (2.2)$$

$G(E)$  corresponde a la función de Green en el sistema propuesto, mientras que  $\Gamma_L, \Gamma_R$  corresponden a las matrices que describen las interacciones de la zona de dispersión respecto al electrodo izquierdo y derecho respectivamente, esto debido a que se requieren cálculos independientes para los electrodos, y una vez realizados, se hace el cómputo total considerando al electrodo izquierdo y derecho [18].

De esta manera se puede considerar también a la matriz de transmisión tal que,

$$T(E) = [\Gamma_R(E)]^{\frac{1}{2}} G(E) [\Gamma_L(E)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Cabe destacar que los valores numéricos implementado en transiesta, así como en otros análisis de transporte estarán multiplicados por la conductancia cuántica en  $G_0 = 2e^2/h$ .

Derivado a esto es que se puede calcular los perfiles I-V,

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

La cual es una ecuación análoga a la ecuación de Landauer-Buttiker. En esencia se trata de una ecuación de conductancia, mediante la cual en función al voltaje predefinido, se puede identificar la intensidad de corriente del sistema, esto debido a que previamente se realizaron los cálculos correspondiente para los electrodos (derecho e izquierdo) así como para el sistema completo y una vez adquiridos los elementos matriciales ( $\Gamma_L, \Gamma_R$ ), se consigue la información suficiente para dicho cálculo.

## 2.3. Introducción a la capacitancia cuántica

Cuando se estudia un capacitor tradicional de metal/aislante/metal, el potencial de Galvani (o el potencial interno) está definido por una contribución única en dicho

sistema, por lo cual la capacitancia se puede identificar directamente a la proporción  $C = Q/V$ , en donde el voltaje esta definido por el potencial puro.

Esto cambia cuando una o ambas placas del capacitor son semiconductores, entonces el potencial Galvani no es necesariamente la única contribución importante a la capacitancia. A medida que aumenta la carga del capacitor, la placa negativa se llena de electrones, que ocupan estados de mayor energía en la estructura de bandas, mientras que la placa positiva pierde electrones, dejando electrones con estados de menor energía en la estructura de bandas. Por lo tanto, a medida que el capacitor se carga o descarga, el voltaje cambia a un ritmo diferente al de la diferencia de potencial de Galvani.

Es debido a estas consideraciones, es decir al efecto de llenado/vaciado de banda que altera la capacitancia, imitando una segunda capacitancia en serie. Esta capacitancia se llama capacitancia cuántica, porque está relacionada con la energía de la función de onda cuántica de un electrón, y se trabajo a fondo acorde [19]. Tal que considerando a un capacitor donde un lado es un metal (el cual se contempla con un DOS infinito, mientras el otro lado sí cuenta con una densidad de estados finita y relativamente baja, por ejemplo bajo el modelo 2DEG el cual es un modelo del gas de Fermi con libertad de movimiento en dos dimensiones, pero restringido a la tercera. Debido a dicho modelo se cuenta con una carga con  $N$  electrones, tal que

$$\Delta V_{\text{galvani}} = Q/C_{\text{geom}} \quad (2.5)$$

Donde  $C_{\text{geom}}$  es la capacitancia del 2DEG si fuera remplazado por un metal, y como el potencial químico interno del modelo es el cociente de los  $N$  electrones por su densidad de estados  $\Delta\mu_{\text{internal}} = N/\rho = Q/(\rho e)$  [20] (ya que  $Q = Ne$  al ser un modelo de  $N$  electrones), el cual es equivalente al potencial o voltaje por unidad de carga como,

$$\Delta V_{\text{quantum}} = (\Delta\mu_{\text{internal}}) / e = Q / (\rho e^2) \quad (2.6)$$

En consecuencia se puede definir la capacitancia cuántica en función a la densidad electrónica como  $C_{\text{quantum}} = \rho e^2$ , y es que posteriormente dichos estudios e interpretaciones teóricas cobrarían sentido y utilidad al distinguirla como la capacitancia electroquímica [21] ya que con base a las ecuaciones y consideraciones previas se define

$$C = e^2 \frac{\partial N_i}{\partial \mu_i} \quad (2.7)$$

dando lugar a la concepción de la capacitancia para un elemento de volumen que

almacena energía química debido a un desplazamiento termodinámico, entonces, la capacitancia química refleja la capacidad de un sistema, para aceptar o liberar portadores adicionales con densidad  $N_i$  debido a un cambio en el potencial químico  $\mu_i$ . La capacitancia medida en celdas solares de TiO<sub>2</sub> nanocristalinas sensibilizadas por colorante (DSSC) se interpreta en términos de la capacitancia química, que resulta ser una característica crucial para describir el funcionamiento dinámico de las celdas solares basadas en materiales a nanoescala [21].

Dado que los sistemas modelados pueden escalar a un dispositivo de almacenamiento de energía, la capacitancia es un parámetro importante a evaluar. La capacitancia total ( $C_{total}$ ) se puede considerar como la suma de la capacitancia eléctrica de doble capa ( $C_{EDL}$ ) y la capacitancia cuántica ( $C_Q$ ), [22] como se muestra en la siguiente ecuación

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{EDL}} \quad (2.8)$$

El cambio en la capacitancia cuántica ( $C_Q$ ) de los dispositivos bajo estudio, se calculó de acuerdo a las ecuaciones 2.9-2.11 [23], lo cual deriva a su vez de la ecuación 2.7 :

$$C_Q = \frac{dQ}{d\varphi} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E)[F_T(E - \varphi)]dE \quad (2.9)$$

donde  $dQ$  y  $d/d\varphi$  corresponden a las variaciones de densidad de carga y potencial local, respectivamente. La capacitancia cuántica  $C_Q$  se integra en términos de la densidad electrónica de los estados,  $D(E)$  y la función de ampliación térmica  $F_T(E)$ , que se define como

$$F_T = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2 \left( \frac{E}{2k_B T} \right) \quad (2.10)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$ , y  $T$  corresponde a la temperatura ambiente,  $T = 300 \text{K}$ . Por lo tanto,  $C_Q$  da como resultado:

$$C_Q = \frac{e^2}{4k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} D(E) \operatorname{sech}^2 \left[ \frac{E - \phi}{2k_B T} \right] dE \quad (2.11)$$

donde  $\phi$  se refiere al potencial externo,  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$  es la carga elemental del electrón, y  $E$  es la energía relativa con respecto a la del nivel de Fermi ( $E_F$ ).

# Capítulo 3

## Dispositivos de conversión de energía

### 3.1. Impacto en las energías Renovables

Los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía han sido amplia y continuamente estudiados, debido a las necesidades de la sociedad moderna y emergente preocupaciones ecológicas, ahora es esencial que nuevas tecnologías para las energías renovables de bajo costo y amables con el medio ambiente, por esto el rápido desarrollo de la investigación en este campo.

Los materiales nanoestructurados han atraído gran interés en los últimos años debido a la inusual propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas dotado al confinar las dimensiones de dichos materiales y debido a la combinación de volumen y propiedades superficiales al comportamiento general [24]. Los materiales nanoestructurados son cada vez más importantes para el almacenamiento de energía. Es importante apreciar las ventajas y desventajas de los nanomateriales para la conversión y almacenamiento de energía, así como también cómo controlar su síntesis y propiedades. Este es un desafío considerable al que se enfrentan los involucrados en la investigación de materiales para la conversión y el almacenamiento de energía, lo era desde años pasados y se siguen definiendo nuevas variables a día de hoy [25]. Después de décadas de desarrollo, existe una biblioteca de nanomateriales con formas y composiciones químicas versátiles, que van desde óxidos, calcogenuros y carburos, hasta carbono y elementos que forman aleaciones con litio entre otros componentes. Esta biblioteca incluye varias morfologías de partículas, como nanopartículas y puntos cuánticos consideradas de dimensión cero (0D) ; nanocables, nanotubos y nanocinturones (1D); películas delgadas y nanohojas como podría ser el caso del grafeno (2D); y nanoredes porosas y bultos (3D).

Las investigaciones realizadas durante la última década han demostrado que la vi-

da útil de un dispositivo aumenta como resultado de la nanoestructuración. De hecho, superar la tensión inducida por la expansión y contracción cíclica de partículas a macroescala puede compensar las limitaciones de vida que resultan de la descomposición de electrolitos en una gran superficie de nanomateriales. Tanto para el almacenamiento como la conversión de energía, es deseable dispositivos híbridos que comprenda la tecnología suficiente para adaptarse fácilmente a dispositivos electrónicos que requieren miniaturización de sensores, automatización e interconexión. Esto podría lograrse con un dispositivo que incorpore una celda fotovoltaica (PV) acoplada a un sistema de almacenamiento de energía, como un supercapacitor electroquímico o una batería [26]. Estos dispositivos pueden aplicarse para regular la intermitencia de la fuente y se han denominado fotosupercapacitores. La integración de los sistemas presentan varias dificultades, que van desde el hecho de la engorrosa tecnología como su acoplamiento hasta la baja eficiencia del dispositivo como tal [27], [28].

Es por esto que un dispositivo acoplado eficientemente, puede estar formado por un electrodo compartido que interconecta una celda fotovoltaica y un dispositivo de almacenamiento de energía. En consecuencia, el electrodo compartido podría implementarse al mismo tiempo que el sistema de almacenamiento de energía y el receptor de carga. Es importante resaltar que una capa transportadora de electrones (ETL) regula el transporte electrónico entre la celda solar y el supercapacitor, tal fue el caso de un fotosupercapacitor basado en una celda de perovskita híbrida con nanoesferas de carbono [29].

Es por esto mismo que el objetivo de distintos estudios teóricos como DFT, recae en los mecanismos detrás de la interacción entre la perovskita híbrida y el carbono, así como el origen del transporte de electrones a través de esta interfaz. Los resultados pueden dar una idea del diseño de materiales optimizados en la celda fotovoltaica y el electrodo basado en carbono para mejorar el voltaje de circuito abierto y la eficiencia ya sea al nivel de una celda solar, o como podría resultar también interesante con los nuevos modelos de fotosupercapacitores. Ya que a través de los cálculos de transporte se puede inferir los materiales idóneos así como su comportamiento como interfaces, de igual manera la justificación a los fenómenos que ya se han presentado experimentalmente, más no se conoce teóricamente los fenómenos de transmisión, como puede ser el caso de [30].



## 3.2. Perovskita

Originalmente la perovskita fue un material encontrado por Gustav Rose en los Montes Urales de Rusia en 1939. El conde Lev Alekseevich Perovski (1972–1856), un mineralogista ruso, continuó con la investigación y, por lo tanto, el material recibió su nombre como “Perovskita” [31]. En la década de los noventas se investigó las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas. Informaron que el material exhibió eficientes propiedades optoelectrónicas, y además sugirió que podría usarse en el campo de los LED, transistores y celdas solares [32].

La investigación para generación fotovoltaica fue visto por primera vez en este material por Kojima y colaboradores. En 2009, fueron los primeros en utilizar material de perovskita en celdas solares utilizándolo como un sensibilizador líquido en configuración DSSC (dye-sensitized solar cell) [33]. El  $MAPbI_3$  y  $MAPbBr_3$  fueron usados como sensibilizantes líquidos, y el dispositivo alcanzó una eficiencia de 3.81 % y 3.2 %, respectivamente. Sin embargo, el dispositivo era muy inestable y solo duraba unos segundos debido a la presencia de electrolito líquido.

### 3.2.1. Estructura

La estructura de una perovskita híbrida  $ABX_3$  se compone de, A que es un catión orgánico monovalente ( $CH_3NH_3^+$ ), B es un catión metálico divalente ( $Pb_2^+$ ) y finalmente X es un anión haluro ( $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) [34], [35]. Esta estructura puede presentar distorsiones dependiendo del tipo de síntesis que se utilice [36]. Además, el tipo de los iones haluros y la temperatura influye en la estructura cristalina del compuesto, es decir, la perovskita tiene transformaciones estructurales en función de la temperatura.

Las celdas solares de perovskita básicamente tienen cinco componentes [37]:

- Un cátodo de base metálica (por ejemplo Au)
- Capa de transporte de huecos “HTL” (por sus siglas en inglés Hole Transport Layer)
- Capa absorbente ( la perovskita ocupa dicha posición)
- Capa de transporte de electrones “ETL” (por sus siglas en inglés Electron Transport Layer)

- Óxido conductor transparente (por ejemplo FTO)

La perovskita más utilizada para aplicaciones fotovoltaicas es el plomo yoduro de metilamonio ( $MAPBI_3$ ) (figura 3.1), Se ha estudiado que la perovskita a 150 K tiene una estructura cristalina ortorrómbica (Pnma) y la denomina como fase  $\gamma$ , a 293 K la perovskita tiene una estructura tetragonal (I4cm) y la denomina como la fase  $\beta$ , y a 400K puede tener tanto una estructura cúbica (Pm-3m) como tetragonal (P4mm) y la denomina como la fase  $\alpha$  [38].

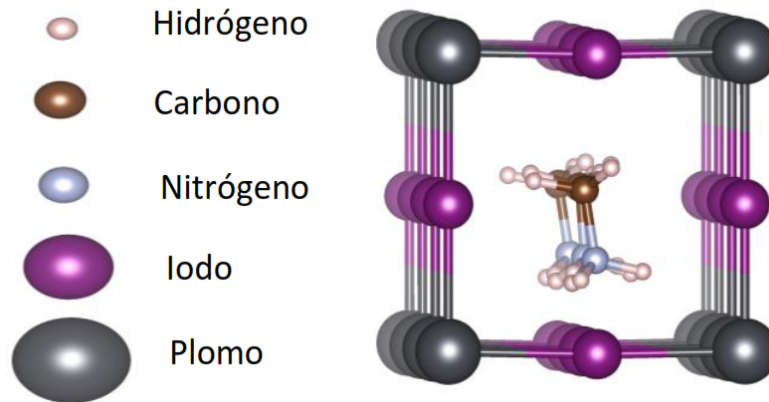


Fig. 3.1: Perovskita de plomo yoduro de metilamonio

Existe un fenómeno estructural en dicha perovskita híbrida que genera un ángulo de torsión, debido a una desviación del átomo de yodo [39]. Este fenómeno podría alterar propiedades electrónicas, fonónicas y morfológicas del material. Por tal razón la comprensión de la estructura cristalina de la perovskita híbrida es de gran importancia, debido a la presencia del compuesto orgánico dentro de su estructura cristalina genera defectos cristalinos como vacancias, dislocaciones, etc.

### 3.2.2. Estabilidad

Las celdas solares de perovskita han tenido un rápido avance en el rendimiento en un período de tiempo corto. Hasta ahora se ha logrado con éxito una eficiencia comparable a la de las celdas solares de silicio, pero aún queda por garantizar la mejora en la estabilidad del dispositivo, pues las perovskitas tienen un claro problema de degradación, esto debido a que la vida útil de celdas como las del silicio son de aproximadamente 25 años mientras que las de perovskita tienden a ir desde días, hasta meses [40].

Uno de los problemas más grandes que presenta la perovskita es la degradación con respecto al medio ambiente y la humedad. Este es un fenómeno que ocurre incluso durante el procedimiento de prueba y ensamblaje de la celda. La capa de  $MAPbX_3$  se descompone en los componentes constituyentes al reaccionar con las moléculas de agua. Se degrada inicialmente en  $CH_3NH_3I$  y  $PbI_2$  originales que finalmente producen  $HI$  acuoso,  $PbI_2$  sólido y  $CH_3NH_2$  volátil [41]. La inestabilidad debida a la humedad surge generalmente debido a su naturaleza higroscópica.  $MAPbI_{3-x}Cl_x$  y  $MAPbI_3$  exhiben un comportamiento similar en presencia de humedad, donde  $MA$  se sublima dejando solo  $PbI_2$  atrás [42], [43].

La inestabilidad térmica es otra preocupación de los científicos para las celdas de perovskita. Las celdas solares deben tener la capacidad de soportar temperaturas elevadas, ya que la temperatura de funcionamiento de las celdas solares oscila entre  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . El recocido, que es el paso necesario para la formación de una película de perovskita, muestra que es probable que las perovskitas se enfrenten a altas temperaturas.  $MAPbI_3$  se degrada a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  incluso en una atmósfera inerte [44], además de tener una baja conductividad térmica [45].

La ocurrencia de degradación debido a la iluminación es uno de los factores más preocupantes con respecto a la estabilidad, ya que cualquier celda solar tiene que someterse a iluminación y polarización eléctrica para generar electricidad [37].

Debido a dicha problemática con su estabilidad se han definido distintos métodos de encapsulamiento, por ejemplo la encapsulación a través de un proceso de laminación. Dicha lámina 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 [46]. También se han obtenido resultados notables al reducir la degradación térmica reemplazando el HTL orgánico por nanotubos de carbono de pared simple [47].

### 3.3. Alótropos de carbono

También se han revelado trampas de carga en la perovskita, el análisis in situ de la pasivación de la superficie inducida por la luz y la base de Lewis reveló que los fenómenos de parpadeo y extinción de la fotoluminiscencia de las nanopartículas individuales de algunas perovskitas son causados muy probablemente por la captura de carga en los estados de la superficie, donde se estimó que el número de sitios de captura efectivos era entre una y cuatro por partícula [48], [49].

En consecuencia, representa un gran avance para encontrar soluciones a los problemas de la perovskita para obtener materiales capaces de pasivar las trampas de carga en la superficie de la perovskita. Los datos experimentales han demostrado cómo los fullerenos reducen estos efectos de trampa de carga [50]. Cabe destacar que también se han realizado estudios teóricos con DFT sobre la interacción de perovskitas híbridas y fullerenos, en los que los cálculos de alineación de energía mostraron que los fullerenos pueden interactuar con una perovskita híbrida [51]. Es debido a estos estudios, que ha resultado interesantes avances de los alótropos de carbono aplicados a la perovskita.

### 3.3.1. Nanotubo de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son cilindros huecos unidimensionales (1D) largos de átomos de carbono. Los nanotubos pueden ser de pared simple, doble o múltiple y pueden variar en longitud, diámetro y quiralidad, todo lo cual afecta las propiedades del producto resultante [52].

La estructura atómica de un nanotubo de carbono de pared simple es bien descrita por sus índices quirales  $(n,m)$  que especifican la perimetro del nanotubo de carbono en la red de grafeno, se suelen dividir en 3 tipos, los zigzag  $(m,0)$  con un ángulo de apertura acorde a la hoja de grafeno de  $0^\circ$ , los armchair  $(m,m)$  con un ángulo de apertura acorde a la hoja de grafeno de  $30^\circ$  y los quirales  $(n,m)$  que propiamente son los restantes. [53].

Se ha investigado el uso de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados como capa de cobertura para la película de perovskita como método para mejorar el tamaño de grano de la capa de perovskita, controlando la tasa de evaporación de los solventes orgánicos en la película de perovskita durante el tratamiento postérmico. Esta morfología favorable, a su vez, mejora drásticamente la densidad de corriente de cortocircuito y, en consecuencia, el PCE de las celdas solares resultantes al 16.1 % [54]. Los dispositivos con la capa de cobertura de nanotubo exhibieron una gran resistencia al agua y una posible migración de iones entre la perovskita y el HTL, debido a la naturaleza hidrofóbica de los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono de paredes múltiples han sido utilizados como aditivos adicionales para mejorar aún más la conductividad del Spiro-OMeTAD dopada.[30] Sin embargo, se observaron una disminución en el rendimiento cuando los nanotubos entraron en contacto con la perovskita directamente, lo que atribuyeron a transferencias de electrones [30].

Incluso a nivel teórico se han adquirido resultados respecto a los nanotubos de

carbono, definiendo así parámetros radiales con respecto a nanotubos de pared múltiple, así como rangos de distancia en los cuales se puede concebir carbono amorfo al ser inestable y colapsar debido a su corto radio, así como las distancias a las cuales la separación radial es suficientemente amplia como para originar dos nanotubos de pared simple [55].

Tanto los nanotubos de carbono de pared simple como los de pared múltiple han demostrado ser valiosos reemplazos y/o adiciones a las arquitecturas de dispositivos en celdas de perovskita con el fin de aumentar la estabilidad ambiental a largo plazo con rendimientos competitivos. Aunque todavía existen varios desafíos que, si se superan, podrían tener un gran impacto en el uso de nanotubos al desarrollar celdas de perovskita estables y de alto rendimiento a un costo menor.

### 3.3.2. Grafito y grafeno

El grafito es otro alótropo de carbono interesante, una estructura laminar en la que los átomos de carbono están dispuestos en una red hexagonal con separación de 0.142 nm. y 0.335 nm. entre capas (planos) [56], cada plano puede ser concebido como una estructura de grafeno, se le considera el elemento estructural básico para los alótropos de carbono, ya que se puede utilizar como elemento básico para construir fullerenos, nanotubos de carbono y otras estructuras, como el grafito precisamente [52]. Tanto el grafeno como el grafito han demostrado ser capaces de aplicarse junto a la perovskita en dispositivos de conversión de energía, tal como es el caso de las celdas flexibles, en donde se aprovechan las propiedades mecánicas de los alótropos debido a su flexibilidad y se adquieren resultados 16,8% sin histéresis comparable a la de la contraparte fabricada en un electrodo flexible de óxido de indio y estaño que muestra una eficiencia próxima al 17.3% [57].

También se ha incorporado grafeno modificado químicamente en nanocrystal  $SnO_2$  como ETL en celdas solares planas de perovskita altamente eficientes. La modificación de  $SnO_2$  con naftaleno bidimensional altamente conductivo puede aumentar la hidrofobicidad de la superficie y formar una interacción de van der Waals entre el surfactante y los compuestos de perovskita, dando como resultado celdas solares de perovskita altamente eficientes con una eficiencia de conversión de energía del 20,2% con un factor de llenado mejorado del 82%, lo que podría atribuirse principalmente a la extracción y el transporte de carga aumentados [56].

Cabe destacar también los trabajos recientes hechos respecto al grafito, en donde con base a diferentes estructuras de grafito tanto natural como sintético aplicadas al

cátodo en celdas de perovskita, influye en sus propiedades óptoelectrónicas acorde a la cristalinidad del grafito afectan significativamente la resistencia de la lámina del cátodo a base de carbono [58]. En general, se encontró que el grafito pirolítico es el mejor para la alta conductividad y la baja resistencia a la transferencia de carga, lo que genera menos pérdidas de resistencia en serie y un factor de llenado superior al 74% en celdas de perovskita con un área de  $0.64 \text{ cm}^2$ .

De esta manera se puede inferir, el gran avance con respecto al grafito y grafeno, sin embargo nos e han realizado propiamente trabajos a nivel de DFT propiamente respecto a las interfaces implicadas en dichos alótropos, lo mismo aplica para el nanotubo de carbono, si bien se han realizado estudios aislados de dichas estructuras. Resulta conveniente identificar la naturaleza electrónica en la que se ven envueltos dichos dispositivos, particularmente los posibles fenómenos de transporte entre los alótropos y la perovskita.

# Capítulo 4

## Detalles computacionales

### 4.1. Perovskita

Las relajaciones estructurales de los sistemas de perovskita se realizaron mediante DFT. Se desarrollaron cálculos periódicos usando un  $k$ -grid (Monkhorst and Pack grid [59]) de  $3 \times 3 \times 1$  para muestrear la zona de Brillouin, con dimensiones de 12.6, 12.65 y 30.00 Å. La correlación de intercambio de electrones se consideró en los cálculos mediante el uso de la aproximación de gradiente generalizado con el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [60], [61]. Además, también se usó ZORA (por sus siglas en inglés, scaled zeroth order regular approximation) [62]-[64]. En este esquema, las soluciones autoconsistentes se obtienen primero utilizando este enfoque. Los conjuntos básicos *tier2*[65] se han utilizado para todos los átomos. Los criterios para la convergencia de energía y carga (densidad electrónica según las ecuaciones de Kohn-Sham) fueron  $1 \times 10^{-4}$  eV y  $1 \times 10^{-5}$  electrones, respectivamente. Los cálculos se realizaron utilizando el código computacional de simulaciones moleculares ab initio (FHI-aims) del Instituto Fritz Haber [65]-[67].

#### 4.1.1. Función de trabajo y corrección por dipolo

Mientras que para la función de trabajo se realizaron mediante el código computacional Quantum ESPRESSO [68]. Para la energía cinética se fijó un cut-off de 300 eV con el smearing de Mazari-Vanderbilt, y el umbral de convergencia para la autoconsistencia se definió en  $10^{-5}$  eV. Los cálculos de la función de trabajo WF fue evaluada mediante la ecuación 4.1

$$WF = V(\infty) - E_F \quad (4.1)$$

En la ecuación 4.1,  $V(\infty)$  y  $E_F$  corresponden al potencial electrostático en el vacío y la energía de Fermi, respectivamente.

Cabe destacar que Aunado al calculo directo de la función de trabajo se puede realizar una corrección por dipolo [69], esto puede ser aplicado para cálculos utilizando código de pseudopotenciales de onda plana, consiste en definir condiciones de contorno periódicas impuestas al potencial electrostático, dando lugar a un campo eléctrico artificial a través de un bloque (el cual contiene dos superficies en la misma supercelda) Lo cual presenta un dipolo, el cual puede corregirse su energía acorde a la ecuación 4.2.

$$E_{\text{dipc}} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\rho^i(\mathbf{r}) - \rho^e(\mathbf{r})] V_{\text{dip}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.2)$$

Donde  $\Omega$  corresponde al espacio de confinamiento de la supercelda,  $\rho^i(\mathbf{r})$  y  $\rho^e(\mathbf{r})$  corresponden a las densidades electrónicas correspondientes a los polos del bloque modelado.

## 4.2. Dispositivos Perovskita/Carbono

El diseño de los sistemas de perovskita/carbono se realizó utilizando la paquetería de TURBOMOLE [70] también usando la interfaz gráfica TmoleX18, mientras que la visualización de las isosuperficies se definió utilizando el software VESTA (por sus siglas en inglés, Visualization System for Electronic and Structural Analysis) [71].

Mientras que el transporte electrónico fue calculado a través de TRANSIESTA (extensión de la paquetería de SIESTA [72]) código en el cual se incluye las funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF) [17], [73], dicha metodología fue descrita en el capítulo 3. La energía de intercambio y correlación fue considerada mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA por sus siglas en inglés generalized gradient approximation) con el funcional PBE, las bases utilizadas fueron del tipo DZP (double- $\zeta$  plus polarization [74]). Para las condiciones periodicas se definió un  $k$ -grid de  $2 \times 2 \times 2$ , así como un mesh cutoff de 350 Ry (corte de la onda plana).

Los cálculos de transporte de electrones consideran un dispositivo completo que implica la definición de electrodos (izquierdo y derecho) que se acoplan a una región de dispersión, en la que dicho transporte se evalúa con el método NEGF, así como la metodología descrita en el capítulo 3. Tal procedimiento depende de la configuración del sistema, de esta manera el dispositivo requiere de una caja de simulación que contenga los parámetros necesarios para replicar las estructuras, y que de esta manera



converjan los cálculos.

La caja de simulación se fijó con parámetros de  $40 \times 40 \text{ \AA}$  (correspondientes al eje  $x$  y  $y$ ) y luego se varió con respecto al eje  $z$  en  $40.31 \text{ \AA}$  para el perovskita con terminación catión/grafito (caso **1**);  $37.88 \text{ \AA}$  para la perovskita con terminación PbI/grafito (caso **2**) y  $38.08 \text{ \AA}$  para el sistema perovskita/CNT (caso **3**).

Adicional a los cálculos de transporte, se evaluaron las isosuperficies de los sistemas planteados, para estimar la diferencia de densidad electrónica acorde a la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho_{diff} = \rho_{PVS/carbon} - \rho_{PVS} - \rho_{carbon} \quad (4.3)$$

donde  $\rho_{PVS/carbon}$ ,  $\rho_{PVS}$  y  $\rho_{carbon}$  corresponden a la densidad electrónica total del modelo híbrido de perovskita que interactúa con el carbono, la densidad electrónica total de la perovskita y el alótropo de carbono, respectivamente, para dichos cálculos se utilizó FHI-aims para considerar los efectos relativistas se calculo mediante la aproximación ZORA (zeroth order regular approximation) [62]-[64].

#### 4.2.1. Tbttrans y perfil I-V

Mediante el post-proceso de tbttrans, el cual deriva del nombre 'tight-binding', un modelo de transporte de electrones a través de un puente molecular acoplado a dos electrodos metálicos en presencia de un campo de radiación monocromática [75], dicho cálculo tiene las mismas bases del transporte electrónico previamente redactado, por lo que los parámetros de transiesta se replican para dichos cálculos adicionales, con la diferencia de modelar un flujo de corriente a través de un voltaje predefinido, el cual se asignó a cálculos entre los rangos de  $-3\text{V}$  a  $3\text{V}$  realizando cálculos cada  $0.5\text{V}$ . Y de esta manera conseguir un perfil I-V.

#### 4.2.2. Capacitancia cuántica

Los resultados de  $C_Q$  de los dispositivos bajo estudio, se definieron a partir de las ecuaciones 2.9-2.11 definidas en la sección de capacitancia cuántica, por lo cual son resultados de un post-proceso de la densidad de estados previamente definidos. para un potencial ( $\phi$ ) que va de  $-1.0 \text{ V}$  a  $+1.0 \text{ V}$ , dicho rango es concebido a partir de los cálculos de densidad de estados y se limita a su vez por recurso computacional y la ventana próxima a la brecha de energía en caso que el material lo presente.

# Capítulo 5

## Discusión de resultados

### 5.1. Resultados experimentales previos

Como marco de referencia para los resultados esperados teóricamente, se planteó y estudio experimentalmente dos casos para una perovskita híbrida preparada lentamente da una estructura cristalina con un ángulo de torsión de  $13.5^\circ$ , esto debido a que dicha preparación 'lenta' consiste en que el solvente con el cual se sintetizó la perovskita se evapore en un tiempo mayor con respecto a la perovskita que no presenta ángulo de torsión, así como una película delgada de perovskita recubierta por rotación rápida (sin anti-solvente durante el proceso de preparación) que mostró la misma estructura cristalina sin ángulo de torsión, tal y como se muestra en la figura 5.1

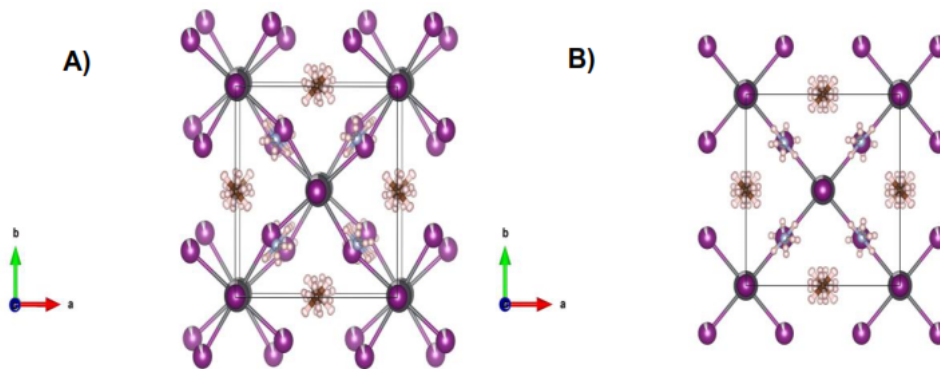


Fig. 5.1: A) Perovskita con torsión (T), B) Perovskita sin torsión (ST)

acorde a la investigación experimental se definieron tanto valores para las brechas de energía así como WF, las cuales se muestran el la tabla 5.1, tanto para el caso

sin torsión (ST) como el caso con torsión (T), cabe destacar que dichos resultados se definieron mediante mediciones de transmitancia y reflectancia óptica para perovskita de película delgada y mediciones de reflectancia difusa para perovskita en bulto. así como mediciones a través de sonda Kelvin (SP technology SPS040) para medir WF.

Tabla 5.1: Resultados experimentales para las bechas de energía ( $E_{gap}$ ) así como WF.

	Resultados en eV
$E_{gap}$ (ST)	1.46
$E_{gap}$ (T)	1.51
WF (ST)	4.61
WF (T)	5.70

## 5.2. Análisis de la Perovskita

### 5.2.1. Rotaciones en la perovskita

Para alcanzar una brecha de energía más próxima a los resultados experimentales, se plantea realizar una rotación en el ángulo del orgánico, en la estructura de la perovskita 110. De esta manera efectuar una serie de cálculos para varios single points, tanto desde la perspectiva de la cara A y C, tal y como se ilustra en la siguiente figura 5.2

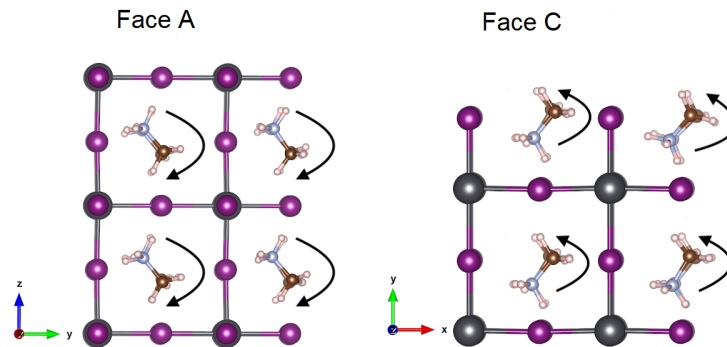


Fig. 5.2: Cambios de ángulo del orgánico en la perovskita. Con permisos por Elsevier [76]

Por lo cual se realizaron múltiples cálculos en cada cara para definir la estructura óptima que cuadre con los resultados experimentales previamente reportados.

### 5.2.2. Cara A

Acorde a los cálculos y tal y como se muestra en la figura 5.3 se puede identificar una brecha próxima a los resultados estimados experimentalmente, a una rotación de  $180^\circ$  con respecto a la cara A, se obtiene una brecha por 1.32 eV.

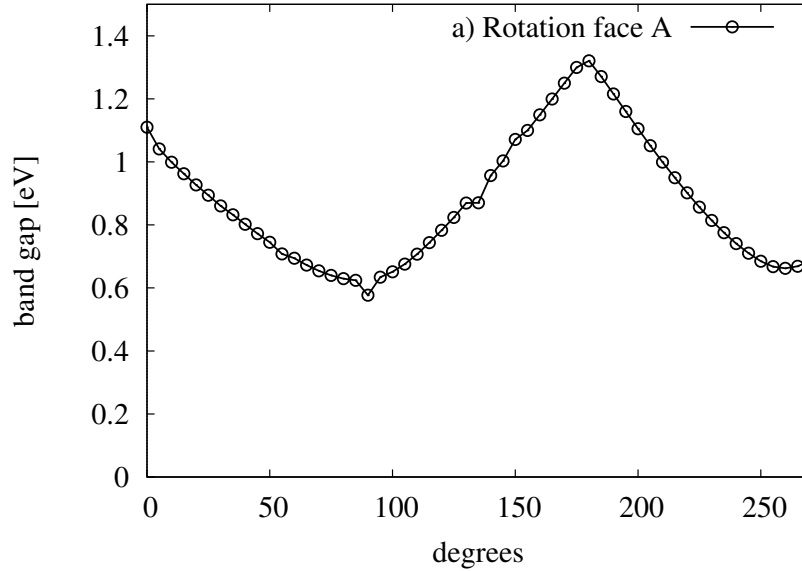


Fig. 5.3: brecha de energía con respecto al ángulo de la cara A. Con permisos por Elsevier [76]

### 5.2.3. Cara C

Finalmente se adquieren los cálculos para la cara C como se ilustra en la figura 5.4, sin embargo y pese a los resultados encontrados (a una rotación de  $45^\circ$  se tiene una brecha por 1.22 eV.), tienen un gap inferior a los estimados en la cara A, por lo que no se contemplaran debido a este hecho.

### 5.2.4. Estructura de Bandas

Para el caso de la perovskita sin torsión (la cual corresponde típicamente a películas delgadas) se utilizó la estructura ideal definida en la sección anterior, en donde además de corroborar la brecha de energía a través del análisis de bandas se infiere que es una brecha directa, mediante PDOS (densidad de estados proyectada) se definió que las principales contribuciones son los orbitales correspondientes al Pb y el I, tal y como se muestra en la figura 5.5.

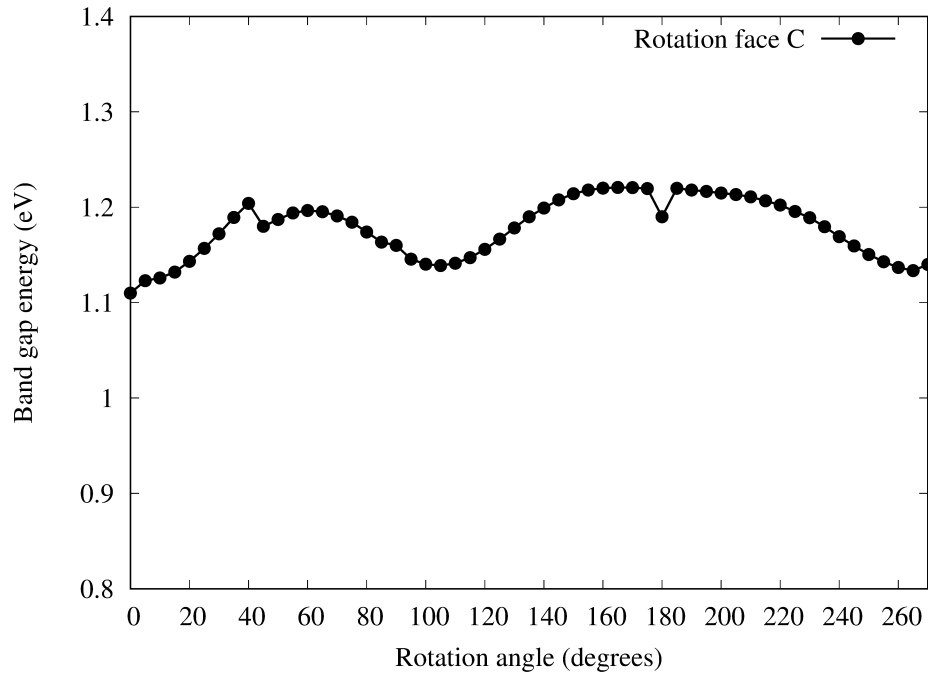


Fig. 5.4: brecha de energía con respecto al ángulo de la cara C. Con permisos por Elsevier [76]

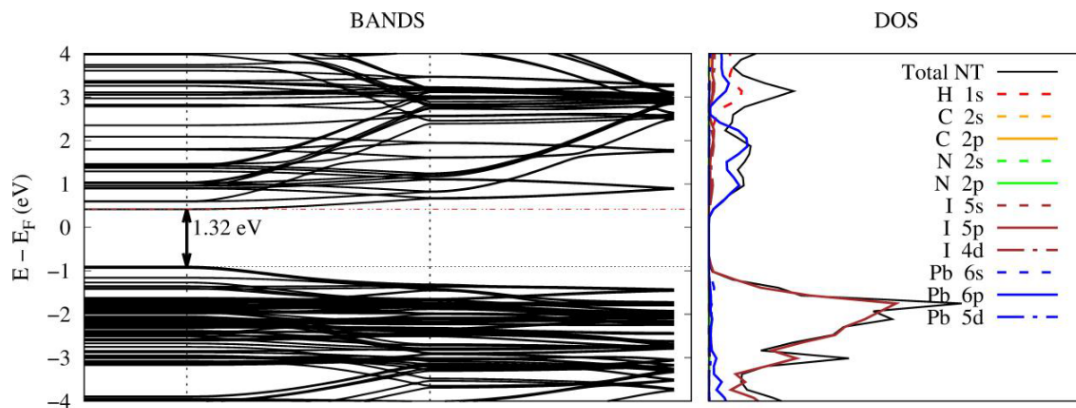


Fig. 5.5: Estructura de bandas y PDOS de la perovskita sin torsión. Con permisos por Elsevier [76]

En el caso de la perovskita con torsión se utiliza la geometría 110 sin rotación previa, con la cual se obtiene una brecha de 1.37 eV así como también presenta una contribución del pb y I tal como se muestra en la figura 5.6

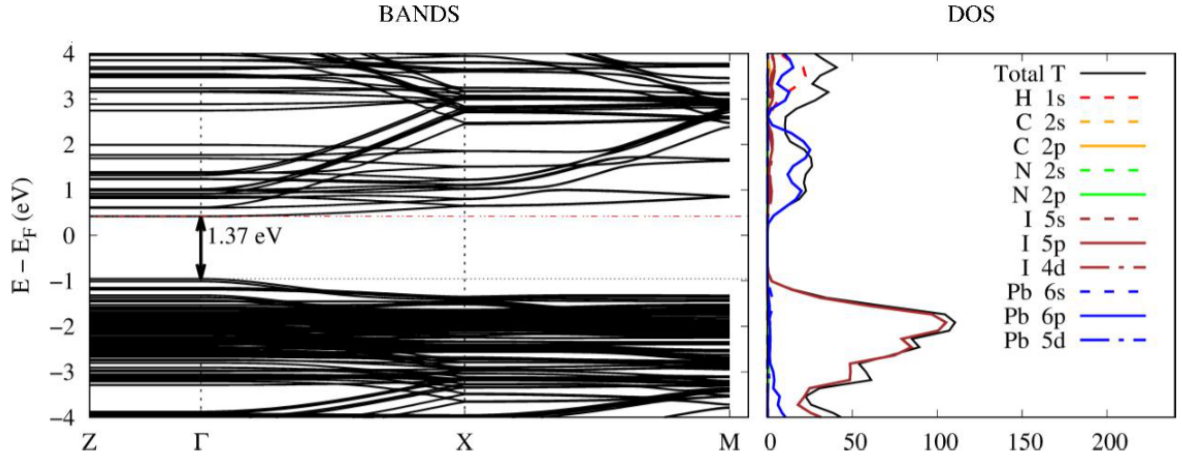


Fig. 5.6: Estructura de bandas y PDOS de la perovskita con torsión. Con permisos por Elsevier [76]

### 5.2.5. Función de trabajo

Para el caso de la perovskita con torsión se realizó el cálculo de la función de trabajo, sin ninguna consideración de rotación del catión orgánico, dando como resultado una WF por 5.66 eV como se muestra en la figura 5.7, lo cual se aproxima a los resultados experimentales previamente señalados (5.7 eV)

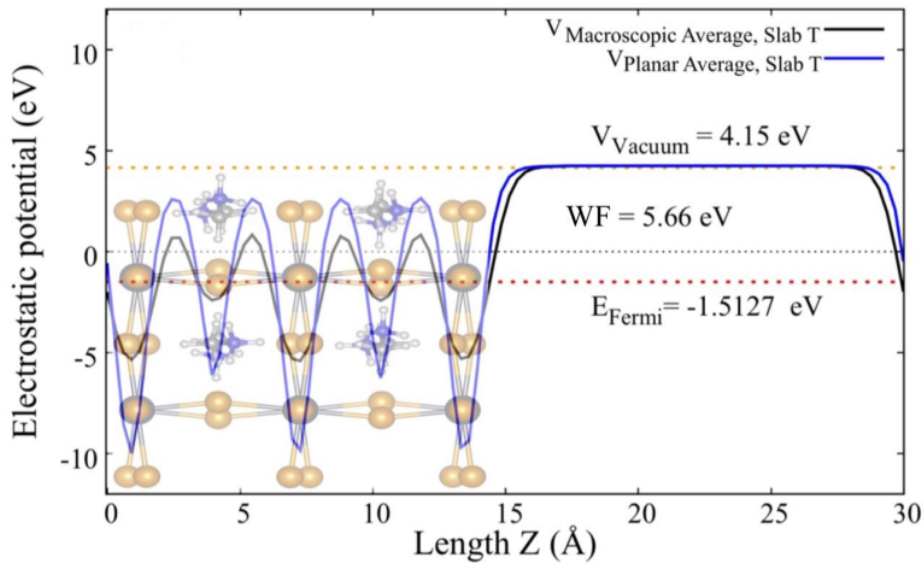


Fig. 5.7: Función de trabajo perovskita con torsión. Con permisos por Elsevier [76]

Para el caso de la perovskita sin torsión, se consigue una WF por 5.7 eV como se ilustra en la figura 5.8, lo cual se aleja del resultado experimental reportado (4.61 eV).

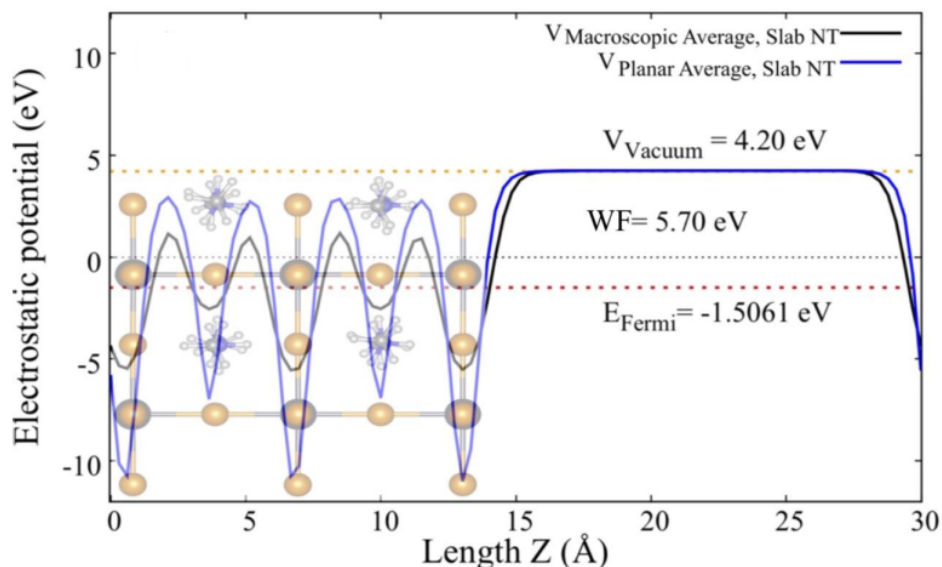


Fig. 5.8: Función de trabajo perovskita sin torsión. Con permisos por Elsevier [76]

Por lo tanto se realiza una corrección por dipolo [69], la cual resulta en una WF de 4.68 eV, la cual si se aproxima a lo reportado.

### 5.3. Análisis de los dispositivos aislados

Previo al diseño de los dispositivos de perovskita con alótropos de carbono, era necesario predefinir los electrodos necesarios para los dispositivos combinados, a los cuales también se les realizaron cálculos de transporte electrónico.

#### 5.3.1. Dispositivo de perovskita

Se genera un dispositivo únicamente de perovskita, el cual esta basado en los estudios previamente considerados [76], de esta manera se definieron los electrodos de la perovskita (ver figura 5.9 tanto para el sistema aislado el cual también funcionaría para la combinación con los alótropos de carbono).

Una vez construido, se procedió a realizar los cálculos de transporte electrónico, para lo cual se generaron los inputs tanto de los electrodos como del dispositivo completo (ver detalles computacionales) y una vez convergieron los cálculos se procesaron

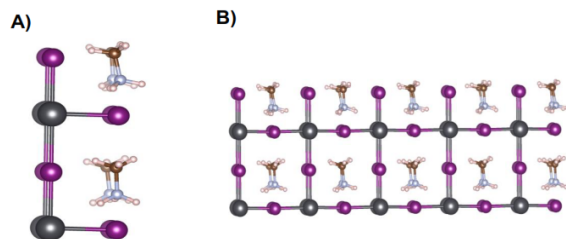


Fig. 5.9: A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de perovskita

las salidas. así como el análisis de las DOS, como se muestra en la figura, de tal manera que se comprobó el carácter semiconductor del sistema así como una alta transmisión, la cual aumenta en la banda de conducción evidenciando una mejora en la conductividad.

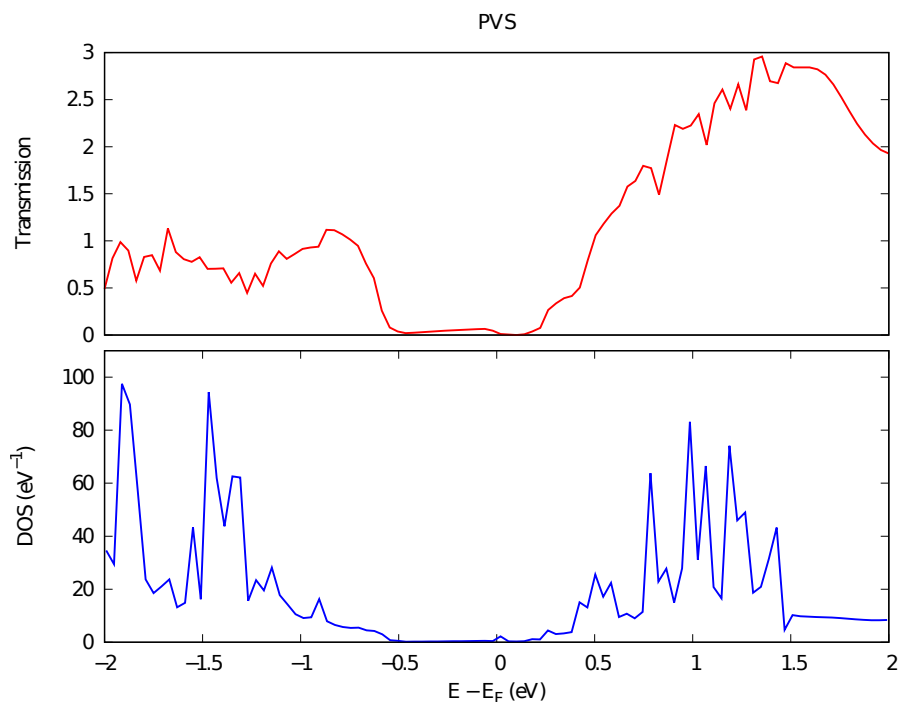


Fig. 5.10: Transmisión/DOS del sistema perovskita. Con permisos por Elsevier [77]

### 5.3.2. Dispositivo de grafito

El dispositivo de grafito se definió como una estructura de 7 capas mientras que el electrodo cuenta con 2 (ya que aunque se trate de una misma estructura, sigue



requiriéndose separar en dos electrodos y la zona de dispersión como centro), con una distancia de separación de 0.335 nm entre planos [56] , tal y como se muestra en la figura 5.11, dicho electrodo también sirve como aporte para dispositivos combinados.

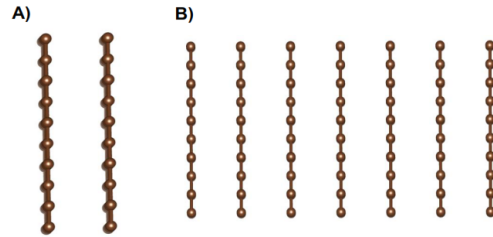


Fig. 5.11: A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de grafito

Los resultados de los cálculos revelan una alta probabilidad de transporte por parte del sistema, como se muestra en la figura 5.12. Mientras que los resultados por DOS revelan un carácter conductor, lo cual tiene concordancia acorde a los estudios de [78] debido al traslape en una grafito de hojas hexagonales.

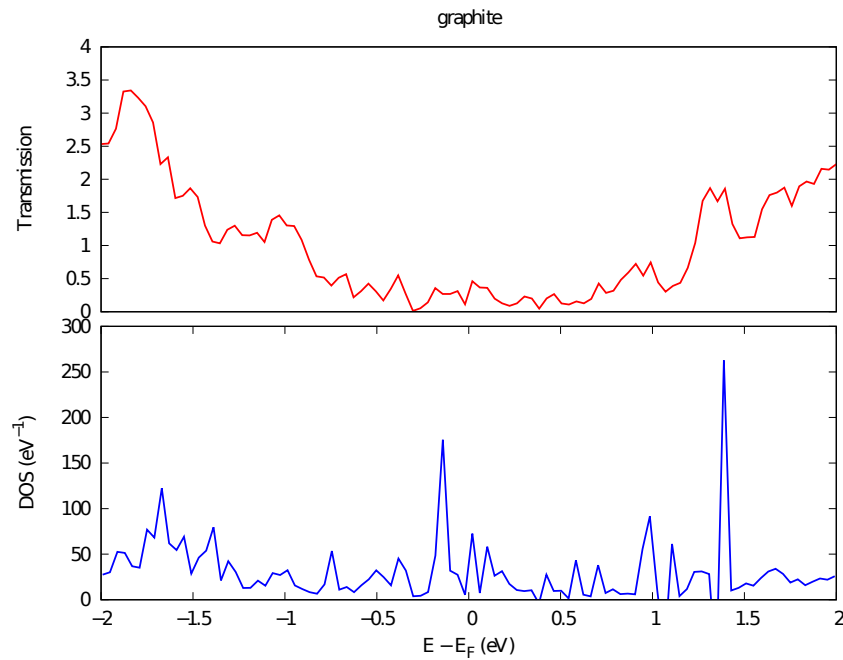


Fig. 5.12: Transmisión/DOS del sistema grafito.

### 5.3.3. Dispositivo de nanotubo de carbono

Para el nanotubo de carbono cuya simetría es armchair con una quiralidad (6,6) y un diámetro de  $8.14\text{\AA}$  como se muestra en la figura 5.13, se secciona para definir los electrodos tanto para el presente dispositivo como para un sistema con la perovskita híbrida

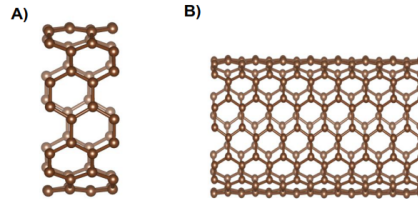


Fig. 5.13: A) electrodo (izquierdo/derecho), B) sistema de nanotubo de carbono

Se calculó la transmisión contra DOS al sistema del nanotubo, en el cual también se puede ubicar tanto su carácter semiconductor lo cual también ha sido estudiado por otros autores y es descrita acorde a [55], así como también presenta una alta probabilidad de transmisión entre 1 y 2 eV, como se ilustra en la figura 5.14, donde se revela la concordancia entre DOS y la transmisión.

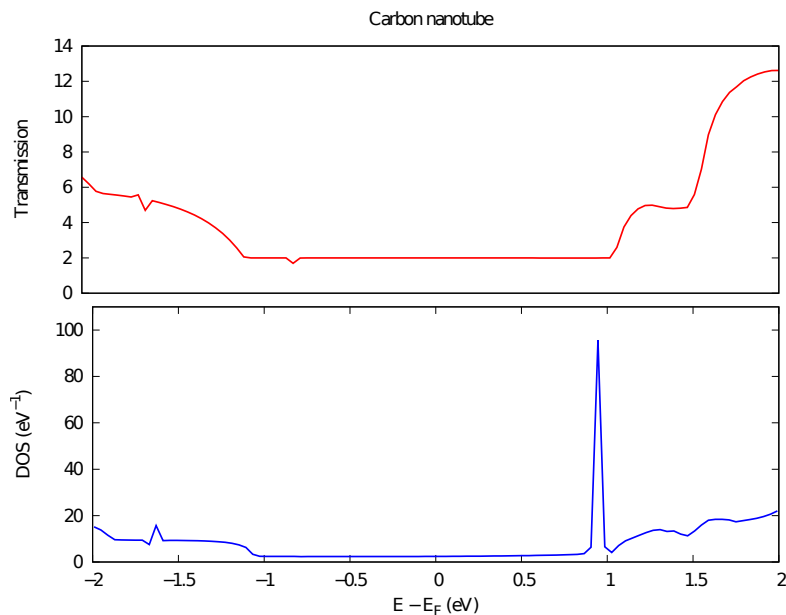


Fig. 5.14: Transmisión/DOS del sistema nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]

## 5.4. Análisis dispositivos perovskita-grafito

### 5.4.1. Estructuras propuestas

Se plantearon dos casos (previamente nombrados en detalles computacionales), en el caso1 (figura 5.15 A)) se propuso el sistema de perovskita con grafito donde la terminación de la perovskita es el catión orgánico. Mientras que para el caso2 la terminación es con respecto a la parte inorgánica (PbI) de la estructura tal y como se muestra en la figura 5.15 B).

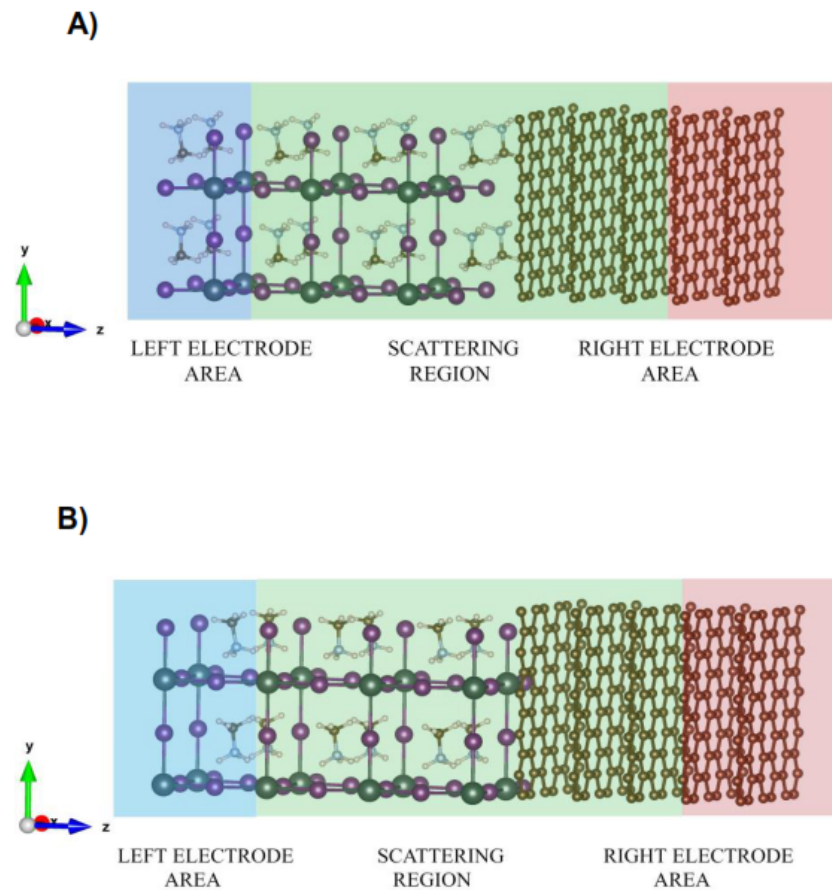


Fig. 5.15: A) Dispositivo perovskita/grafito terminación catión B) Dispositivo perovskita/grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]

### 5.4.2. Análisis por Isosuperficies

Para el caso1 y acorde a la ecuación 4.3 (figura 5.16) se definió las regiones azules que revelan sitios donde se agotó la densidad de carga, mientras que las regiones rojas muestran aquellas zonas en las que se acumula la densidad electrónica, en los cationes orgánicos se localizó un exceso de carga, mientras que en la superficie del carbono se esperaría un agotamiento de la carga. En la región de interfaz, no se encontró distribución de carga. Podría estar asociado a la ausencia de transporte de electrones.

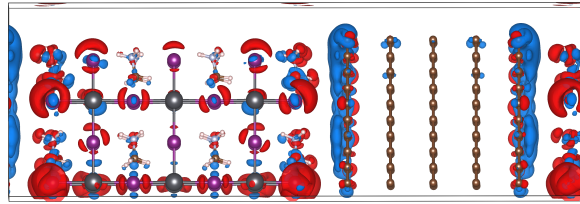


Fig. 5.16: Isosuperficies del sistema perovskita/grafito cuya terminación es el catión. Con permisos por Elsevier [77]

Mientras que para el caso2 (figura 5.17 ) el comportamiento para la diferencia de densidad de electrones en la región de la interfaz es diferente, un claro exceso de electrones se asigna a lo largo de la interfaz. Esto podría atribuirse a un apantallamiento de electrones más efectivo que puede dar lugar a 'regiones' disponibles donde el transporte de electrones se vuelve más favorable que el observado en el caso1.

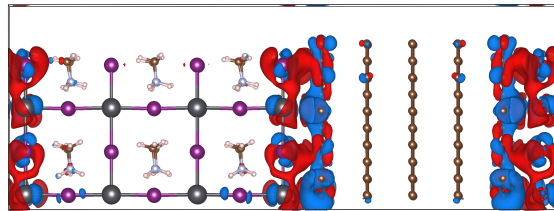


Fig. 5.17: Isosuperficies del sistema perovskita/grafito cuya terminación es el PbI. Con permisos por Elsevier [77]

### 5.4.3. Cálculos de transporte electrónico

Finalmente, para el caso **1** se realizan los cálculos de transporte, en donde mediante se definió tanto la transmisión electrónica así como DOS, tal y como se muestra en la figura 5.18. La transmisión para el caso **1** se ve significativamente disminuida, solo con una incipiente contribución en los valores de energía ubicados en la banda de valencia. Esto es consistente con los resultados para las isosuperficies  $\Delta\rho_{diff}$ , donde no se observó ninguna contribución en la interfaz. Muy probablemente la ausencia de dicho transporte también puede estar asociado a una repulsión estérica proveniente de los átomos de hidrógeno en los cationes orgánicos y la estructura del grafito, lo que también es consistente con estudios previos [79], [80].

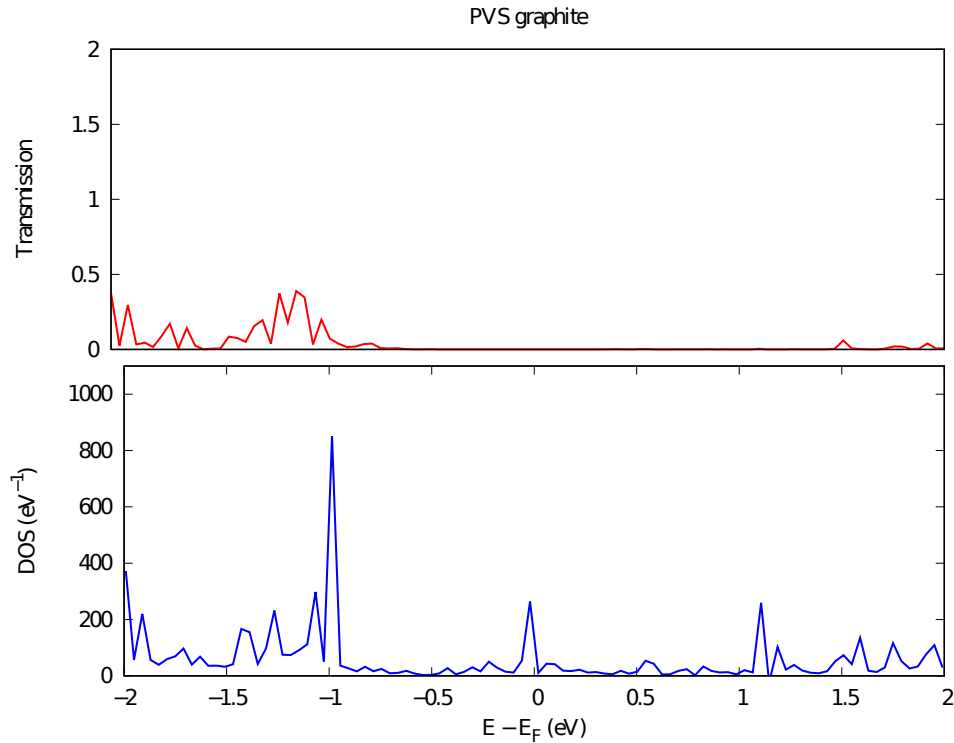


Fig. 5.18: Transmisión y DOS del sistema pvs-grafito terminación catión orgánico. Con permisos por Elsevier [77]

Para el caso **2** (figura 5.19), las DOS mostró una contribución mejorada de los estados electrónicos del carbono en la banda de conducción. Además, la transmisión se mejora significativamente con respecto al caso **1** en los valores de energía correspondientes a las bandas de valencia y conducción del sistema compuesto. Por lo que se puede definir el caso **2** para la terminación óptima, donde la parte inorgánica de

PbI tiene un papel primordial en la transmisión, lo cual puede corroborarse mediante cálculos para identificar el perfil I-V (ver detalles computacionales).

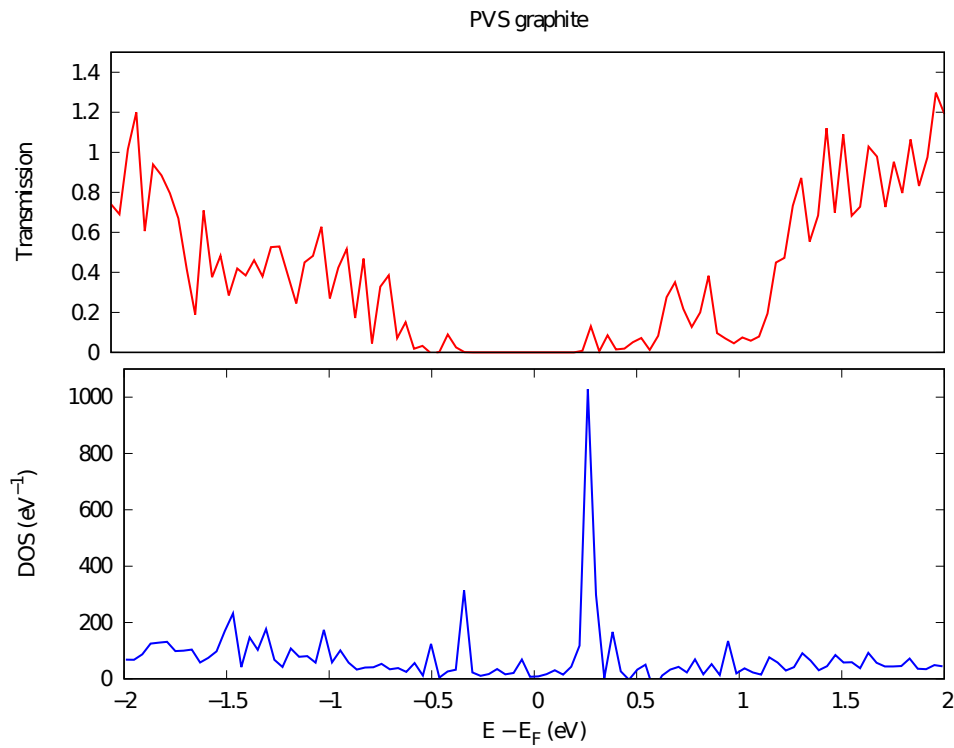


Fig. 5.19: Transmisión y DOS del sistema perovskita-grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]

#### 5.4.4. Perfil I-V

Considerando los resultados previos, se calculó la curva I-V para verificar e identificar el perfil I-V, en el cual la forma de S, indica que se debe esperar una densidad de corriente estable al aumentar el voltaje, tal y como se muestra en la figura 5.20.

De esta manera se puede considerar este contacto molecular viable para un dispositivo de conversión de energía, donde el grafito puede desempeñar como ETL acorde a la presente validación teórica.

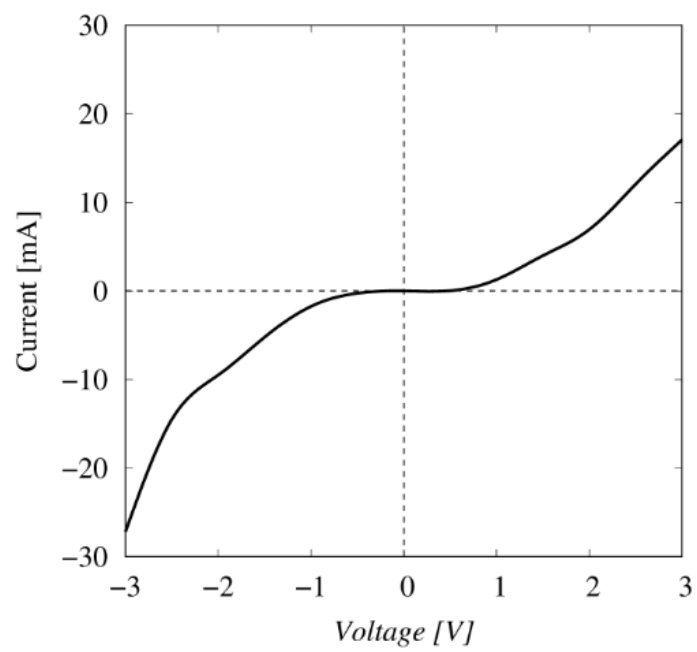


Fig. 5.20: Curva I-V del sistema pvs-grafito terminación PbI. Con permisos por Elsevier [77]

## 5.5. Análisis del dispositivo perovskita-nanotubo de carbono

### 5.5.1. Estructura propuesta

Considerando los resultados previos tanto para el dispositivo mixto, como el análisis resultado para el nanotubo aislado, se define la estructura para un dispositivo perovskita-nanotubo de carbono, tal y como se muestra en la fig 5.21, al cual se le realiza una metodología equivalente a los casos anteriores.

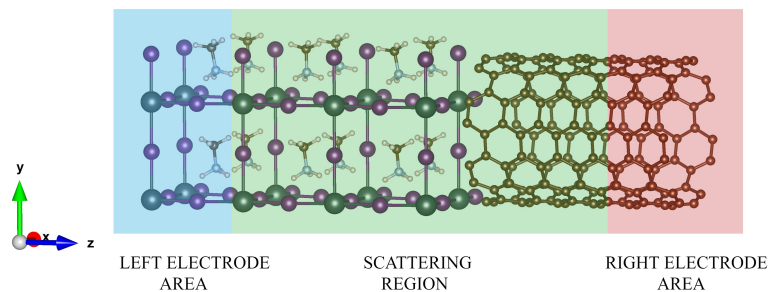


Fig. 5.21: Dispositivo pvs-nanotubo de carbono donde se puede visualizar la zona de contacto así como los electrodos. Con permisos por Elsevier [77]

### 5.5.2. Análisis por Isosuperficies

Finalmente para el caso de la perovskita con nanotubo de carbono (figura 5.22), muestra que la diferencia de densidad de electrones a lo largo del nanotubo de carbono está prácticamente ausente, lo que concuerda con la estructura del grafito previamente planteada. Es decir que en la interfaz perovskita con nanotubo de carbono, revela que se asigna una gran densidad de electrones, lo que produce un apantallamiento de electrones que puede inducir una atracción efectiva entre ambas especies. Esto puede ser indicativo de un fácil transporte de electrones. Sin embargo, para tener la totalidad de seguridad de un transporte efectivo de electrones es de vital importancia complementar el estudio mediante cálculos para transmisión electrónica.



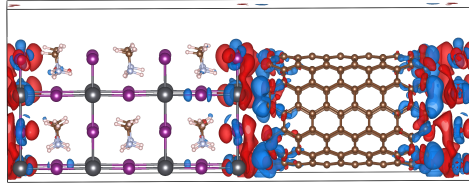


Fig. 5.22: Isosuperficies del sistema perovskita/nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]

### 5.5.3. Cálculos de transporte electrónico

El análisis por DOS (figura 5.23) presenta una contribución en la región de la banda de valencia de aproximadamente  $-0.8$  eV. Sin embargo, la transmisión muestra una contribución modesta. Los estados de los electrones en las bandas de valencia pueden estar asociados a estados de trampa que inhiben la formación de la transmisión. Por otro lado, en el rango de energía correspondiente a la banda de conducción, se potencia claramente la presencia de transmisión, lo que también puede estar relacionado con la asignación de una diferencia de densidad electrónica ( $\Delta\rho_{diff}$ ) que se evidenció previamente.

### 5.5.4. Perfil I-V

También se calculó por *tbtrans* la curva I-V para el sistema pvs-nanotubo de carbono (figura 5.24) revelando así un comportamiento suficiente para su implementación en la perovskita para el transporte electrónico y posible almacenamiento. No obstante, este caso debe tratarse como un sistema marginal en el que la densidad de corriente tendría una salida menor que la observada para los sistemas de perovskita-grafito.

## 5.6. Análisis de la capacitancia cuántica

Para comprender las propiedades de almacenamiento de energía relacionadas con los materiales estudiados, tanto los modelos aislados como los combinados de perovskita/carbono, se realizaron cálculos de capacitancia cuántica. Los perfiles se obtuvieron a partir de los cálculos de DOS. Los valores se calcularon considerando la periodicidad

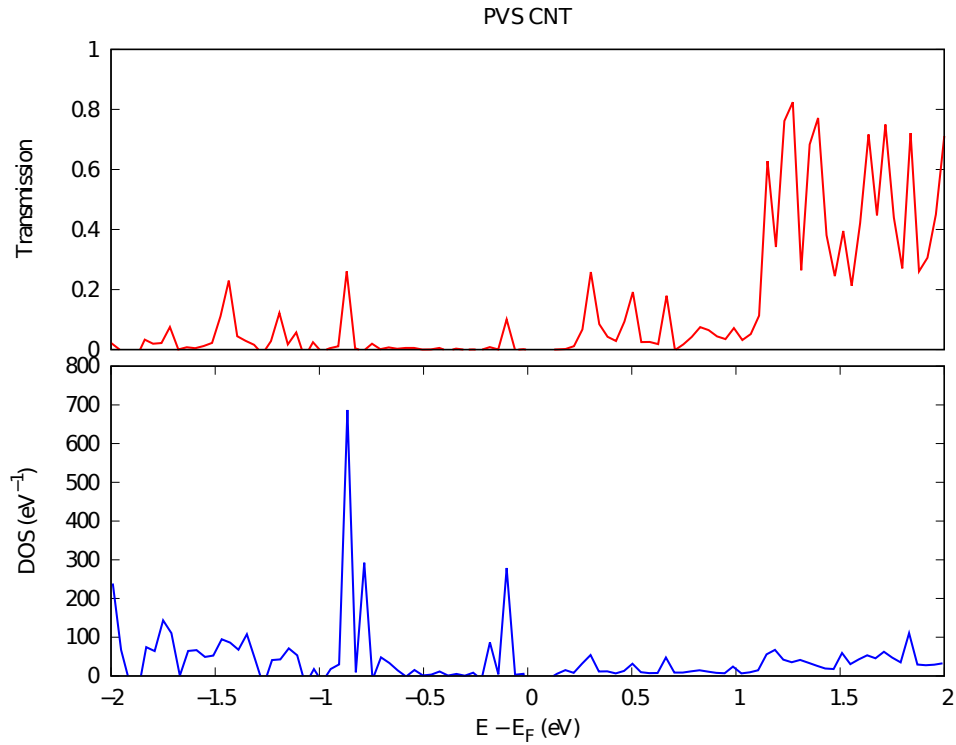


Fig. 5.23: Transmisión y DOS del sistema pvs-nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]

a lo largo del plano  $xy$ . Dichos conjuntos de cálculos fueron sometidos a un rango de potencial, así como lo previamente comentado en detalles computacionales para los sistemas de estudio.

Los resultados de la capacitancia cuántica para el grafito, nanotubo de carbono y perovskita se muestran en la Fig. 5.25 (a). Los perfiles abordan que el grafito produciría un  $C_Q$  más elevada que el del nanotubo en la ventana de potencial dada, mientras que la perovskita exhibe una capacitancia cuántica mejorada en la ventana de potencial limitada que va de -1.0 a -0.5 V. Dichos valores muestran un valor marginal calculado para el resto de la ventana potencial.

Las  $C_Q$  para los materiales compuestos se muestran en la Fig. 5.25(b). Los perfiles muestran que la terminación catiónica de perovskita/grafito se ubica con los valores más bajos en todo el rango de la ventana de potencial, lo que puede entenderse por la falta de electrones disponibles en la interfase, tal como se evidencia en el perfil de transmisión y las isosuperficies para dichos modelos. Por otro lado, los compuestos con la terminación de plomo-yoduro, exhibieron una capacitancia cuántica mejora-

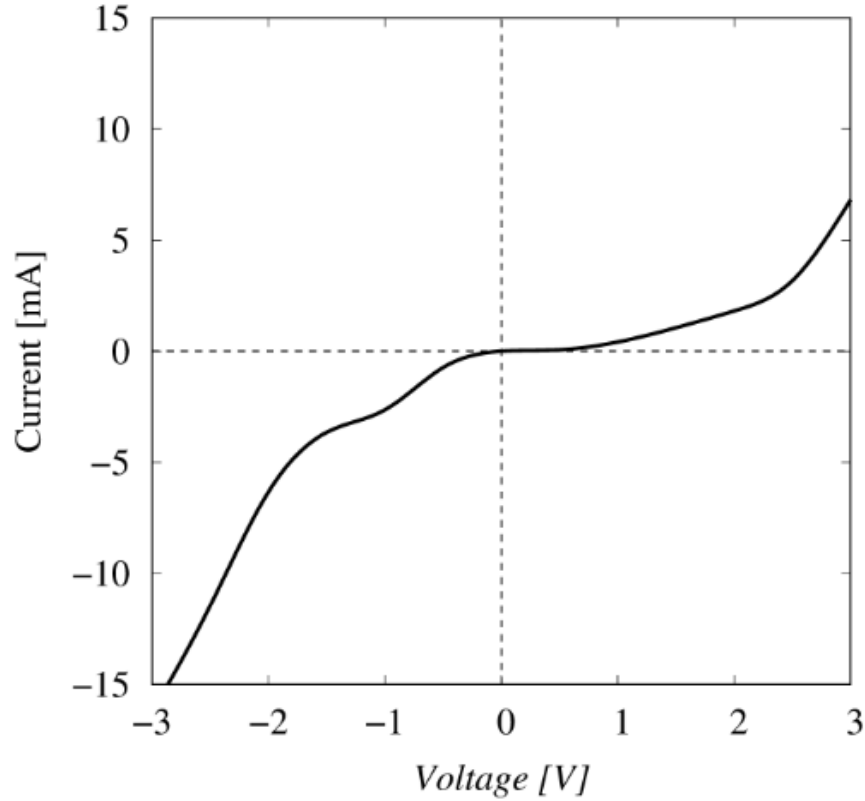


Fig. 5.24: Curva I-V del sistema pvs-nanotubo de carbono. Con permisos por Elsevier [77]

da a través de toda la ventana de potencial. Puede abordarse como una capacidad mejorada de la perovskita con terminación PbI, para retener la carga electrónica en la interfase de carbono. Esto también está relacionado con la mejora en la transmisión electrónica, respecto a la capacitancia cuántica de los compuestos PbI/grafito y PbI/nanotubo. Cabe mencionar que este comportamiento también se ha observado a nivel experimental/teórico con materiales compuestos  $\text{WO}_3$ /carbono [81]. Vale la pena mencionar que la capacitancia cuántica corresponde a una cantidad física que puede relacionarse con un comportamiento de carga en materiales de baja dimensión [82]-[84], como los dispositivos discutidos en el presente trabajo.

## 5.7. Espectros de absorción (uv-vis)

Los espectros de absorción con respecto a los materiales, tanto a nivel experimental como teórico definen propiedades optoelectrónicas importantes como lo son los rangos de absorción de las diferentes estructuras, en los materiales para aplicaciones

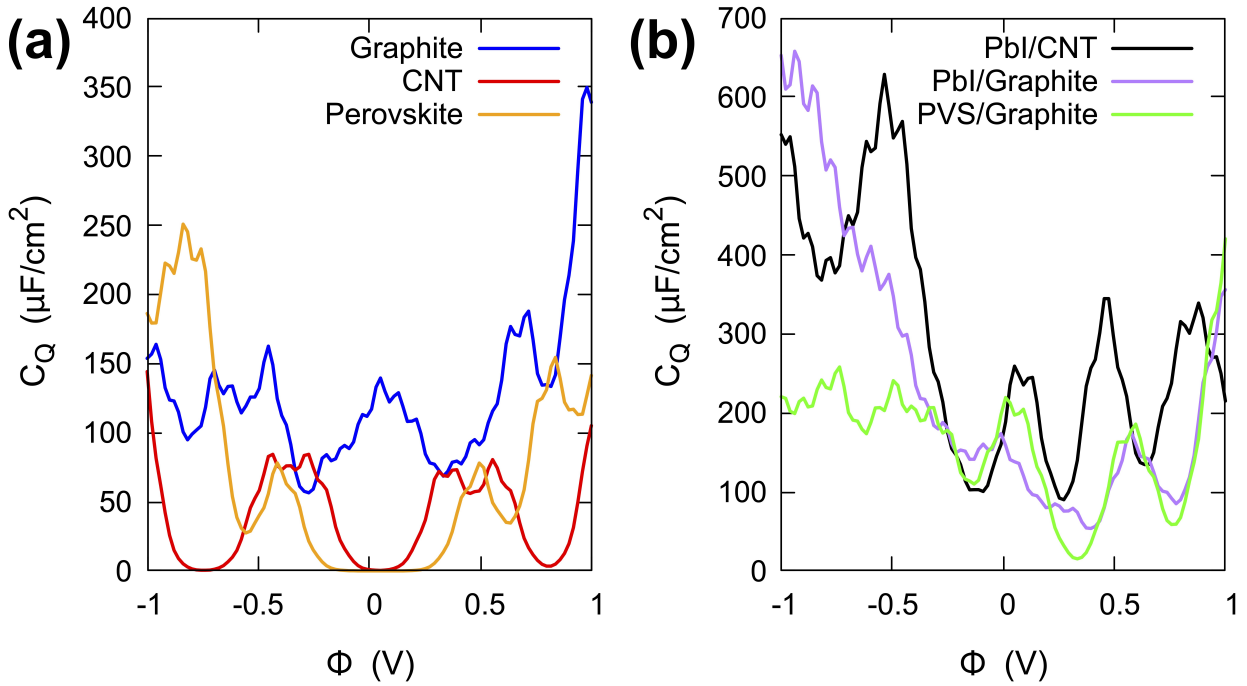


Fig. 5.25: Capacitancia cuántica para (A) Sistemas de grafito, nanotubo de carbono y PVS, (b) Dispositivos de alotropos carbono y perovskita. Con permisos por Elsevier [77]

fotovoltaicas. Los espectros de absorción de los dispositivos estudiados, se simularon de acuerdo con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo TDDFT. Todos los espectros de absorción se muestran en la Fig. 5.26. De acuerdo con los cálculos de `acrshorttddft`, los espectros de absorción presentan máximos ubicados cerca de 240 nm para sistemas de grafito y nanotubo (Fig. 5.26(a)). Sin embargo, la intensidad máxima del espectro del grafito es mayor que la del nanotubo. El sistema de perovskita evidencia dos máximos de absorción ubicados a 300 nm, y también en un hombro cercano a 490 nm. Este comportamiento ha sido observado en trabajos teóricos anteriores [76].

Por otro lado, los cálculos de `acrshorttddft` para los dispositivos combinados modelados, exhiben el mismo comportamiento en toda la región UV-vis. Sin embargo, la intensidad de los espectros varía en el siguiente orden  $\text{Pbl/grafito} > \text{perovskita con terminación catiónica/grafito} > \text{PBI/CNT}$ . La intensidad de este pico está cerca de los 260 nm (ver Fig. 5.26(b)). Por lo tanto, los espectros de absorción simulados presentan propiedades ópticas favorables para los alotropos híbridos de perovskita/carbono, al mostrar la capacidad de absorber radiación UV. Como era de esperar, la perovskita híbrida muestra un coeficiente de absorción mejorado en la región del espectro

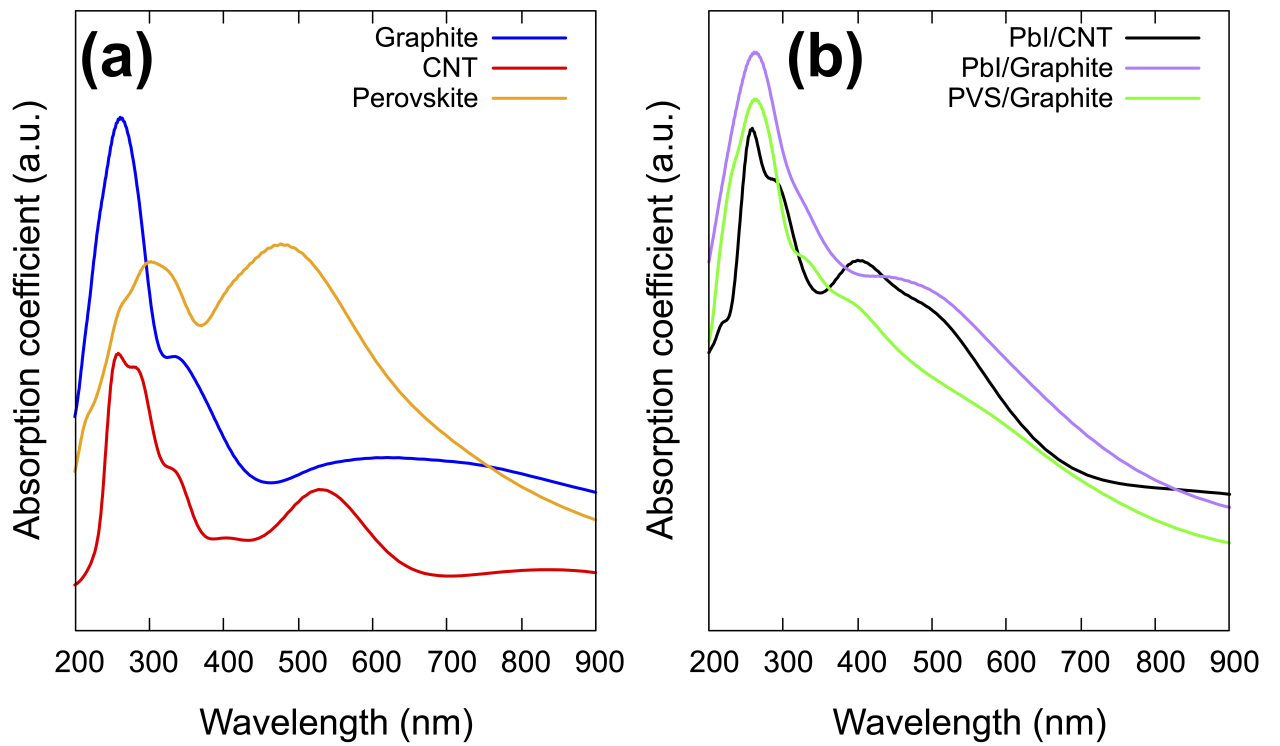


Fig. 5.26: Espectros de absorción de (a) grafito, CNT y sistemas híbridos de perovskita, (b) dispositivos alótropos de perovskita/carbono. Con permisos por Elsevier [77]

visible con respecto a los modelos de grafito y CNT. Tal comportamiento es evidente ya que la perovskita es un material absorbente con una alta eficiencia. Los sistemas PbI/carbono juegan un papel importante al mejorar las capacidades de recolección de luz del compuesto. Por otro lado, la intensidad de la terminación catiónica de perovskita/grafito es menor en todo el rango del espectro visible. Esto también es consistente con las propiedades de almacenamiento de energía que se identificaron previamente con los perfiles de transmisión y capacitancia cuántica.

## 5.8. Caracterizaciones por TEM y XRD de la perovskita híbrida

Es importante señalar que los resultados teóricos indican que la terminación de perovskita es crucial en el transporte de electrones en la interfaz. Desde el punto de vista experimental, controlar la terminación de la perovskita es un desafío. No obstante, existe un método para identificar con cierto grado de precisión la terminación de la perovskita; ya sea, PbI o catión orgánico. La perovskita en estudio exhibe experimentalmente un pico de difracción de rayos X (XRD) de alta intensidad en la dirección (110), lo que permite tener la certeza de que los cristales con esa dirección cristalográfica formarían una parte significativa de la perovskita en contacto con un alótropo de carbono. Es decir, se realizaron experimentos XRD y TEM para profundizar en la estructura de la perovskita híbrida. La figura 5.27 (a) muestra una imagen TEM que indica los planos cristalinos de la perovskita.

Se usó la transformada de Fourier para obtener las distancias interplanares del material, que se corroboran con las direcciones del plano cristalino observadas por XRD (ver Fig. 5.27 (b)). La dirección cristalográfica (110) muestra la mayor intensidad y una distancia interplanar de 6.28 Å, que se correlaciona con la distancia interplanar observada en la imagen de transmisión. El método para obtener esta medida se muestra en la Fig. 5.27 (c). Los puntos más intensos en el recuadro de la Fig. 5.27 (a) están asociados con las direcciones de crecimiento de la perovskita. Tales direcciones del plano cristalino de la perovskita corresponden a la fase (110). Además, esta organización cristalográfica que forma la perovskita permite dilucidar cómo interactúa la perovskita con otros materiales como los alótropos de carbono. Cabe mencionar que el principal agente de este contacto será el cristal que se forma en la dirección del crecimiento (110).

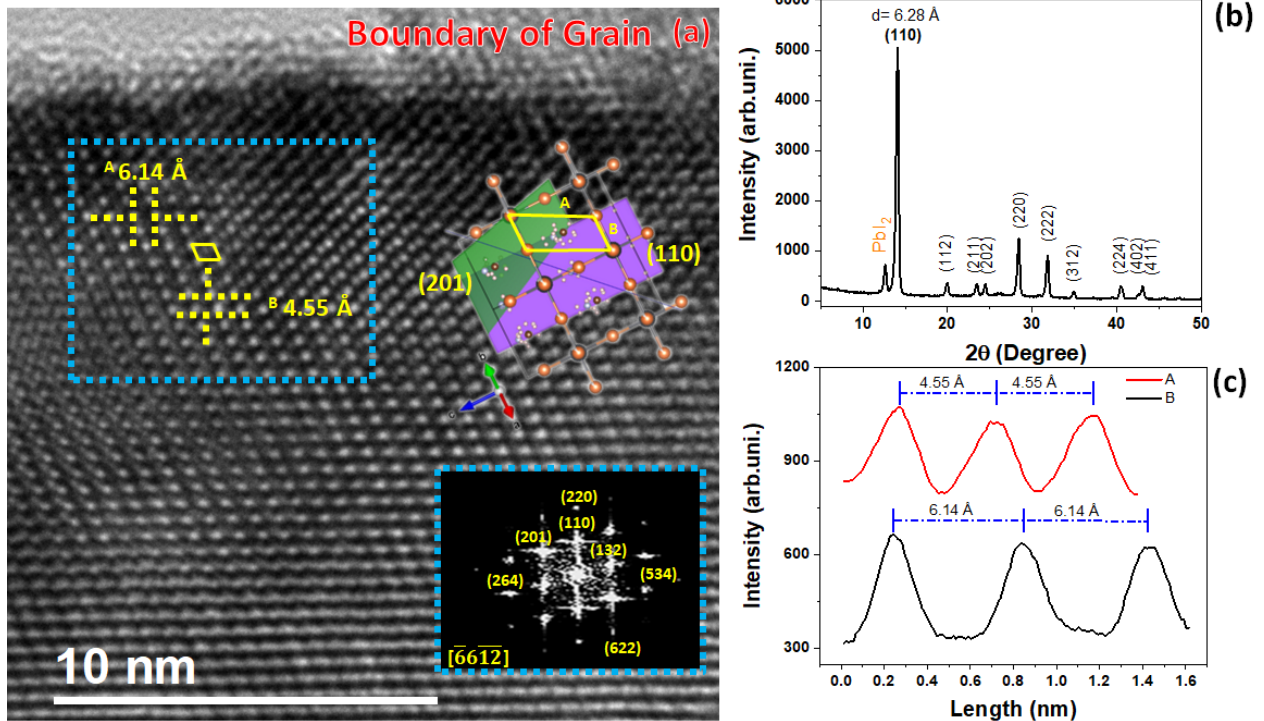


Fig. 5.27: Análisis experimental de la estructura cristalina de la perovskita. ( a ) Imagen TEM de la perovskita. Muestra modelos de la organización atómica en la perovskita con planos. El recuadro corresponde al análisis de transformada de Fourier del crecimiento de perovskita con respecto a las direcciones del plano cristalino. (b) Perfil XRD de la perovskita con las direcciones de crecimiento y la distancia interplanar en la dirección (110). (C). Esquema de cálculo de la distancia interplanar obtenida a partir de la imagen TEM. Con permisos por Elsevier [77]

# Conclusiones

Considerando lo previamente estudiado, se puede puntualizar las siguientes conclusiones.

- Se identificó que la naturaleza de la energía de banda prohibida en la perovskita sin torsión está íntimamente relacionada con la disposición geométrica del catión orgánico en la estructura cristalina de la perovskita. Es decir, la brecha de energía de la perovskita sin torsión puede entenderse en función de los diferentes grados de libertad del catión orgánico.
- Respecto a los estudios de interface por isosuperficies, la perovskita con terminación PbI resultó ser más efectiva al momento de interaccionar con los materiales de carbono presentados, donde tanto por parte del nanotubo de carbono como grafito, presentaron una importante probabilidad de transporte electrónico en dichas interfaces para lo cual se corrobora mediante cálculos de transmisión.
- Dichos cálculos fundamentan al grafito como un material más eficiente para dicha labor de transporte electrónico, ya que si bien el nanotubo de carbono si presenta transmisión, no lo hace al nivel óptimo, como los cálculos acorde al grafito.
- Acorde al perfil I-V, ambas estructuras para la perovskita resultan ser suficientes para cumplir una posible interfase para el dispositivo, no obstante se seguiría manteniendo la proposición del grafito como material más eficiente debido a los cálculos de transmisión.
- La capacitancia cuántica de los alótropos de carbono reveló que el grafito presenta el más alto; mientras que para el sistema combinado, el superlativo corresponde al compuesto PbI/CNT, teniendo en cuenta que también la capacitancia está íntimamente relacionada con la terminación PbI, sincroniza con los demás estudios presentados.



Cabe destacar que la presente metodología teórica, podría utilizarse como herramienta predicativa para la implementación de materiales destinados a actuar como las interfaces compartida de la celda solar o en el desarrollo de fotosupercondensadores, que presenten problemáticas similares.

Como comentario final, es importante resaltar que, con base en la literatura experimental, los cálculos teóricos son fundamentales para acelerar el desarrollo e implementación de materiales. Es decir, se sabe a partir de datos experimentales que los nanotubos de carbono mejoran el comportamiento de las celdas solares con perovskita. Sin embargo, también se tiene constancia de una disminución en el rendimiento con los nanotubos de carbono, al entrar en contacto directo con la perovskita. La transferencia de carga mejora con la adición de spiro-OMeTAD, que posiblemente se debió a una transferencia de electrones ineficientes como lo reportado en la presente tesis, lo cual evidencia las utilidades de los trabajos teóricos. En este sentido, la evidencia experimental investigada, mediante la caracterización por TEM y XRD apuntan a su vez, que la terminación por parte de la perovskita, en la dirección (110) y la cual tendría contacto con los alótropos de carbono, correspondería principalmente al PbI<sub>2</sub>, más que del catión orgánico. Por lo tanto, los cálculos DFT pueden arrojar luz sobre tales cuestiones para avanzar en el diseño de materiales novedosos para estas aplicaciones, e inclusive ahorrar recursos materiales en el proceso.

# Bibliografía

- [1] G. Cuevas y F. Cortés, *Introducción a la química computacional* (Ciencia en el nuevo milenio : monografías de las redes latinoamericanas de ciencias). Fondo de Cultura Económica, 2003, ISBN: 9789681671051.
- [2] A. F. Sax, “Computational Chemistry techniques: covering orders of magnitude in space, time, and accuracy”, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, vol. 139, n.º 4, págs. 299-308, 2008, ISSN: 1434-4475.
- [3] I. Levine, A. Rodríguez, A. Pascual y J. Román, *Química cuántica*. Pearson Educación, 2001, ISBN: 9788420530963.
- [4] M. Born y R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Annalen der Physik*, vol. 389, n.º 20, págs. 457-484, 1927.
- [5] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, n.º 1, págs. 89-110, 1928.
- [6] C. C. J. Roothaan, “New Developments in Molecular Orbital Theory”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 23, págs. 69-89, 2 1951.
- [7] R. Parr, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure: A Lecture-note and Reprint Volume* (Frontiers in chemistry). W.A. Benjamin, 1963, ISBN: 9780805378009.
- [8] P. Hohenberg y W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, vol. 136, B864-B871, 3B 1964.
- [9] W. Kohn y L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, vol. 140, A1133-A1138, 4A 1965.
- [10] E. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Springer Netherlands, 2010, ISBN: 9789048138609.

- [11] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method”, *Phys. Rev.*, vol. 81, págs. 385-390, 3 1951.
- [12] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2013, ISBN: 9781118681626.
- [13] B. J. Austin, V. Heine y L. J. Sham, “General Theory of Pseudopotentials”, *Phys. Rev.*, vol. 127, págs. 276-282, 1 1962.
- [14] J. P. Perdew y A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 23, págs. 5048-5079, 10 1981.
- [15] E. Runge y E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, págs. 997-1000, 12 mar. de 1984.
- [16] P. Fulde, “Electron Correlations in Molecules and Solids”, *Progress of Theoretical Physics Supplement*, vol. 80, págs. 47-61, mar. de 1984, ISSN: 0375-9687. DOI: 10.1143/PTPS.80.47.
- [17] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor y K. Stokbro, “Density-functional method for nonequilibrium electron transport”, *Phys. Rev. B*, vol. 65, pág. 165 401, 16 2002.
- [18] N. Papior, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García y M. Brandbyge, “Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation transiesta”, *Computer Physics Communications*, vol. 212, págs. 8-24, 2017, ISSN: 0010-4655.
- [19] S. Luryi, “Quantum capacitance devices”, *Applied Physics Letters*, vol. 52, n.º 6, págs. 501-503, 1988.
- [20] J. Bisquert y V. S. Vikhrenko, “Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n.º 7, págs. 2313-2322, 2004.
- [21] J. Bisquert, “Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, págs. 5360-5364, 24 2003.
- [22] C. Zhan, J. Neal, J. Wu y D.-e. Jiang, “Quantum Effects on the Capacitance of Graphene-Based Electrodes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 39, págs. 22 297-22 303, 2015.

- [23] G. M. Yang, H. Z. Zhang, X. F. Fan y W. T. Zheng, “Density Functional Theory Calculations for the Quantum Capacitance Performance of Graphene-Based Electrode Material”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 12, págs. 6464-6470, 2015.
- [24] A. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon y W. Schalkwijk, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”, en ene. de 2010, págs. 148-159.
- [25] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui e Y. Gogotsi, “Energy storage: The future enabled by nanomaterials”, *Science*, vol. 366, n.º 6468, eaan8285, 2019.
- [26] M. Lukatskaya, B. Dunn e Y. Gogotsi, “Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage”, *Nature Communications*, vol. 7, pág. 12647, sep. de 2016.
- [27] N. Kamboj, T. Purkait, M. Das, S. Sarkar, K. S. Hazra y R. S. Dey, “Ultralong cycle life and outstanding capacitive performance of a 10.8 V metal free micro-supercapacitor with highly conducting and robust laser-irradiated graphene for an integrated storage device”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, págs. 2507-2517, 8 2019.
- [28] A. Das, M. Ojha, P. Subramanyam y M. Deepa, “A poly(3,4-propylenedioxythiophene)/carbon micro-sphere-bismuth nanoflake composite and multifunctional Co-doped graphene for a benchmark photo-supercapacitor”, *Nanoscale Adv.*, vol. 2, págs. 2925-2942, 7 2020.
- [29] T. Berestok, C. Diestel, N. Ortlieb et al., “High-Efficiency Monolithic Photosupercapacitors: Smart Integration of a Perovskite Solar Cell with a Mesoporous Carbon Double-Layer Capacitor”, *Solar RRL*, vol. 5, n.º 11, pág. 2100662, 2021.
- [30] J. Lee, M. M. Menampambath, J.-Y. Hwang y S. Baik, “Hierarchically Structured Hole Transport Layers of Spiro-OMeTAD and Multiwalled Carbon Nanotubes for Perovskite Solar Cells”, *ChemSusChem*, vol. 8, n.º 14, págs. 2358-2362, 2015.
- [31] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka et al., “Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic trihalide perovskites”, *Nature Physics*, vol. 11, n.º 7, págs. 582-587, 2015, ISSN: 1745-2481.

- [32] D. B. Mitzi, K. Chondroudis y C. R. Kagan, "Organic-Inorganic Electronics", *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, n.º 1, págs. 29-45, 2001, ISSN: 0018-8646.
- [33] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai y T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n.º 17, págs. 6050-6051, 2009, ISSN: 0002-7863.
- [34] I. Mesquita, L. Andrade y A. Mendes, "Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, págs. 2471-2489, 2018, ISSN: 1364-0321.
- [35] A. R. B. Mohd Yusoff, P. Gao y M. K. Nazeeruddin, "Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 373, págs. 258-294, 2018, Coordination Chemistry for Energy, ISSN: 0010-8545.
- [36] J. Xie, Y. Liu, J. Liu et al., "Study on the correlations between the structure and photoelectric properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite light-harvesting material", *Journal of Power Sources*, vol. 285, págs. 349-353, 2015, ISSN: 0378-7753.
- [37] P. Roy, N. Kumar Sinha, S. Tiwari y A. Khare, "A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status", *Solar Energy*, vol. 198, págs. 665-688, 2020, ISSN: 0038-092X.
- [38] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas y M. G. Kanatzidis, "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties", *Inorganic Chemistry*, vol. 52, n.º 15, págs. 9019-9038, 2013, PMID: 23834108.
- [39] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi y S. Sanvito, "Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>", *Nature Communications*, vol. 6, n.º 1, pág. 7026, 2015, ISSN: 2041-1723.
- [40] Q. Wang, N. Phung, D. Di Girolamo, P. Vivo y A. Abate, "Enhancement in lifespan of halide perovskite solar cells", *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, págs. 865-886, 3 2019.
- [41] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, M. Afzaal, F. A. Al-Sulaiman y M. Daud, "Recent progress and remaining challenges in organometallic halides based perovskite solar cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 78, págs. 1-14, 2017, ISSN: 1364-0321.

- [42] B. Philippe, B.-W. Park, R. Lindblad et al., “Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation”, *Chemistry of Materials*, vol. 27, n.º 5, págs. 1720-1731, 2015, ISSN: 0897-4756.
- [43] Y. S. Kwon, J. Lim, H.-J. Yun, Y.-H. Kim y T. Park, “A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, págs. 1454-1460, 4 2014.
- [44] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin et al., “Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite”, *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n.º 15, pág. 1500477, 2015.
- [45] A. Pisoni, J. Jaćimović, O. S. Barišić et al., “Ultra-Low Thermal Conductivity in Organic–Inorganic Hybrid Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, n.º 14, págs. 2488-2492, 2014.
- [46] F. J. Ramos, D. Cortés, A. Aguirre, F. J. Castaño y S. Ahmad, “Fabrication and encapsulation of perovskites sensitized solid state solar cells”, en *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, págs. 2584-2587.
- [47] S. N. Habisreutinger, T. Leijtens, G. E. Eperon, S. D. Stranks, R. J. Nicholas y H. J. Snaith, “Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells”, *Nano Letters*, vol. 14, n.º 10, págs. 5561-5568, 2014, PMID: 25226226.
- [48] T. Tachikawa, I. Karimata e Y. Kobori, “Surface Charge Trapping in Organolead Halide Perovskites Explored by Single-Particle Photoluminescence Imaging”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, n.º 16, págs. 3195-3201, 2015.
- [49] T. Leijtens, S. D. Stranks, G. E. Eperon et al., “Electronic Properties of Meso-Superstructured and Planar Organometal Halide Perovskite Films: Charge Trapping, Photodoping, and Carrier Mobility”, *ACS Nano*, vol. 8, n.º 7, págs. 7147-7155, 2014.
- [50] K. Wojciechowski, S. D. Stranks, A. Abate et al., “Heterojunction Modification for Highly Efficient Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells”, *ACS Nano*, vol. 8, n.º 12, págs. 12701-12709, 2014.
- [51] C. Quarti, F. De Angelis y D. Beljonne, “Influence of Surface Termination on the Energy Level Alignment at the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/C<sub>60</sub> Interface”, *Chemistry of Materials*, vol. 29, n.º 3, págs. 958-968, 2017.

- [52] V. Ferguson, S. R. P. Silva y W. Zhang, “Carbon Materials in Perovskite Solar Cells: Prospects and Future Challenges”, *Energy & environmental materials*, vol. 2, págs. 107-118, 2019.
- [53] L.-C. Qin, “Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction”, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 9, págs. 31-48, feb. de 2007. DOI: 10.1039/b614121h.
- [54] V. Tiong, D. Pham, W. Teng et al., “Octadecylamine-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Facilitating the Formation of a Monolithic Perovskite Layer and Stable Solar Cells”, *Advanced Functional Materials*, vol. 28, pág. 1705545, 2018.
- [55] N. Espinosa, A. Guillén López, J. Martínez, J. Luz, Á. Rodríguez-Victoria y J. Muñiz, “Theoretical study on the electronic structure nature of single and double walled carbon nanotubes and its role on the electron transport”, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 119, e25974, mayo de 2019.
- [56] Z. Zhen y H. Zhu, “1 - Structure and Properties of Graphene”, en *Graphene*, H. Zhu, Z. Xu, D. Xie e Y. Fang, eds., Academic Press, 2018, págs. 1-12, ISBN: 978-0-12-812651-6.
- [57] J. Yoon, H. Sung, G. Lee et al., “Superflexible, high-efficiency perovskite solar cells utilizing graphene electrodes: towards future foldable power sources”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, págs. 337-345, 1 2017.
- [58] D. Bogachuk, R. Tsuji, D. Martineau et al., “Comparison of highly conductive natural and synthetic graphites for electrodes in perovskite solar cells”, *Carbon*, vol. 178, págs. 10-18, 2021, ISSN: 0008-6223.
- [59] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, vol. 13, págs. 5188-5192, 12 1976.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n.º 18, págs. 3865-3868, 1996.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, págs. 1396-1396, 1997.
- [62] C. Chang, M. Pelissier y P. Durand, “Regular Two-Component Pauli-Like Effective Hamiltonians in Dirac Theory”, *Physica Scripta*, vol. 34, n.º 5, págs. 394-404, 1986.

- [63] J. .-. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist y A. .-. Martensson-Pendrill, “Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 19, n.º 18, págs. 2799-2815, 1986.
- [64] E. v. Lenthe, E. J. Baerends y J. G. Snijders, “Relativistic regular two-component Hamiltonians”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, n.º 6, págs. 4597-4610, 1993.
- [65] V. Havu, V. Blum, P. Havu y M. Scheffler, “Efficient O(N) integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions”, *Journal of Computational Physics*, vol. 228, n.º 22, págs. 8367-8379, 2009, ISSN: 0021-9991.
- [66] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke et al., “Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals”, *Computer Physics Communications*, vol. 180, págs. 2175-2196, nov. de 2009.
- [67] V. W.-z. Yu, F. Corsetti, A. García et al., “ELSI: A unified software interface for Kohn–Sham electronic structure solvers”, *Computer Physics Communications*, vol. 222, págs. 267-285, 2018, ISSN: 0010-4655.
- [68] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n.º 39, pág. 395 502, 2009.
- [69] L. Bengtsson, “Dipole correction for surface supercell calculations”, *Phys. Rev. B*, vol. 59, págs. 12 301-12 304, 19 1999.
- [70] *TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from*  
<http://www.turbomole.com>.
- [71] K. Momma y F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, n.º 6, págs. 1272-1276, 2011, ISSN: 00218898.
- [72] J. Soler, E. Artacho, J. Gale et al., “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pág. 2745, mar. de 2002.



- [73] M. Brandbyge, N. Kobayashi y M. Tsukada, “Conduction channels at finite bias in single-atom gold contacts”, *Phys. Rev. B*, vol. 60, págs. 17 064-17 070, 24 1999.
- [74] T. H. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n.º 2, págs. 1007-1023, 1989.
- [75] A. Tikhonov, R. Coalson e Y. Dahnovsky, “Calculating electron transport in a tight binding model of a field-driven molecular wire: Floquet theory approach”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, págs. 10 909-10 920, jun. de 2002. DOI: 10.1063/1.1448292.
- [76] M. Millán-Franco, J. Pascoe-Sussoni, C. Delesma et al., “Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study”, *Solar Energy*, vol. 227, págs. 151-161, 2021.
- [77] J. E. Pascoe-Sussoni, C. Delesma, A. Guillén-López et al., “Understanding electron transport on hybrid perovskite/carbon allotropes for energy conversion and storage applications: A first principles study”, *Solar Energy*, vol. 255, págs. 180-190, 2023, ISSN: 0038-092X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.03.031>.
- [78] J.-C. Charlier, X. Gonze y J.-P. Michenaud, “First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s)”, *Carbon*, vol. 32, n.º 2, págs. 289-299, 1994, ISSN: 0008-6223. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90192-9).
- [79] A. Kanaani, M. Vakili y D. Ajloo, “Electronic transport properties of 2-nitro-4-(6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diaza-bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-yl)phenol: A light-driven molecular switch”, *Optik*, vol. 219, pág. 165 295, 2020, ISSN: 0030-4026.
- [80] C. Delesma, C. Amador-Bedolla, M. Robles y J. Muñiz, “Photoisomerization and its effect in the opto-electronic properties of organic photovoltaic materials: A quantum chemistry study”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 409, pág. 113 155, 2021.
- [81] A. Guillén-López, A. K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, L. D. Herrera-Zúñiga, M. Robles y J. Muñiz, “The influence of tungsten oxide concentration on a carbon surface for capacitance improvement in energy storage devices:

- A combined experimental and theoretical study”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 164, pág. 110 610, 2022.
- [82] A. Seetharaman, M. Kandasamy, S. Manivannan et al., “TiO<sub>2</sub>/Carbon allotrope nanohybrids for supercapacitor application with theoretical insights from density functional theory”, *Applied Surface Science*, vol. 563, pág. 150 259, 2021.
- [83] S. K. Das, S. Kamila, B. Satpati et al., “Hollow Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres on graphene matrix for oxygen reduction reaction and supercapacitance applications: Experimental and theoretical insight”, *Journal of Power Sources*, vol. 471, pág. 228 465, 2020.
- [84] D. L. John, L. C. Castro y D. L. Pulfrey, “Quantum capacitance in nanoscale device modeling”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n.º 9, págs. 5180-5184, 2004.

# Anexos

## Producción académica

- Hernández Granados, A., Corpus-Mendoza, A., Moreno, P., Rodríguez Castañeda, C., Pascoe-Sussoni, J., Castelo-González, O., . . . Hu, H. (02 2019). Optically uniform thin films of mesoporous TiO<sub>2</sub> for perovskite solar cell applications. *Optical Materials*, 88, 695–703. doi:10.1016/j.optmat.2018.12.044
- Morales-Gallardo, M. V., Pascoe-Sussoni, J., Delesma, C., Mathew, X., Paraguay-Delgado, F., Muñiz, J., Mathews, N. (01 2021). Surfactant free solvothermal synthesis of Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> nanoparticles and the study of band alignments with n-type window layers for applications in solar cells: Experimental and theoretical approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 866, 158447. doi:10.1016/j.jallcom.2020.158447
- Martínez Casillas, D., Mascorro-Gutiérrez, I., Betancourt-Mendiola, L., Palestino, G., Quiroga-González, E., Pascoe-Sussoni, J., . . . Gallegos, A. (07 2021). Residue of Corncob Gasification as Electrode of Supercapacitors: An Experimental and Theoretical Study. *Waste and Biomass Valorization*, 12. doi:10.1007/s12649-020-01248-2
- Millan Franco, M. A., Pascoe-Sussoni, J., Delesma, C., Celaya, C., Jaramillo-Quintero, O., Muñiz, J., Hu, H. (10 2021). Unveiling the electronic structure nature of twisted hybrid perovskites for solar cell applications: A combined experimental and theoretical study. *Solar Energy*, 227, 151–161. doi:10.1016/j.solener.2021.08.072
- Pascoe-Sussoni, J., Delesma, C., Guillén López, A., Celaya, C., Millan Franco, M. A., Hu, H., Muñiz, J. (03 2023). Understanding electron transport on hybrid perovskite/carbon allotropes for energy conversion and storage applications: A first principles study. *Solar Energy*, 255, 180. doi:10.1016/j.solener.2023.03.031