



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico-experimental de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de perovskitas dobles libres de plomo de tipo $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Raúl Torres Cadena

Dr. Diego Solís Ibarra
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad Universitaria, CD. MX. febrero 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico-experimental de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de perovskitas dobles libres de plomo de tipo $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Raúl Torres Cadena



JURADO

Dr. Emilio Orgaz Baqué	PRESIDENTE
Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	VOCAL
Dra. Angélica Estrella Ramos Peña	VOCAL
Dr. José Enrique Barquera Lozada	VOCAL
Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	SECRETARIO

El presente trabajo se realizó en el laboratorio E-008 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la supervisión del Dr. Diego Solís Ibarra y en el Grupo de Modelación de Materiales del Departamento de Física de la Universidad de Chile donde se llevó a cabo una estancia de investigación bajo la supervisión del Dr. Eduardo Menéndez Proupin.

PRESENTACIÓN EN EVENTOS Y ARTÍCULOS PUBLICADOS

Parte de este trabajo se ha presentado en modalidad de póster en los siguientes eventos:

- *Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de perovskitas libres de plomo de tipo $Cs_4MSb_2Cl_{12}$* . Ciudad de México, México 2018. QuimiUNAM 2018.
- *Estudio teórico-experimental de estructura electrónica de perovskitas dobles libres de plomo del tipo $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$* . Monterrey, Nuevo León, México 2018. XVII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica.

Parte de este proyecto se ha publicado en:

- Vargas, B.; Torres-Cadena, R.; Rodríguez-Hernández, J.; Gembicky, M.; Xie, H.; Jiménez-Mier, J.; Liu, Y. S.; Menéndez-Proupin, E.; Dunbar, K. R.; Lopez, N.; Olalde-Velasco, P.; Solis-Ibarra, D. *Optical, Electronic, and Magnetic Engineering of <111> Layered Halide Perovskites. Chem. Mater.* **2018**, 30, 15, 5315-5321.

A mis padres, que siempre han confiado en mí

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la Beca Nacional para estudios de posgrado asignadas al becario 796036 correspondiente al CVU 620047.

Al Dr. Diego Solis Ibarra por sus consejos, conocimiento y tiempo invertido en el desarrollo, así como revisión de este proyecto, y por el apoyo otorgado para realizar la estancia de investigación.

Al proyecto PAPIIT IA202418 y al proyecto CONACyT FC-2015-2/829.

Al Dr. Eduardo Menéndez Proupin por su contribución, revisión, asesoría a este proyecto, y por el apoyo otorgado para realizar la estancia de investigación en el Grupo de Modelación de Materiales del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile y al proyecto FONDECYT Regular 1171807.

Powered@NLHPC: Esta investigación/tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NLHPC (ECM-02). Y al personal técnico de la misma por el apoyo brindado.

Al Dr. Paul Olalde Velasco del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por su revisión, y asesoría para llevar a cabo este proyecto.

A la M. en C. Brenda Vargas estudiante de doctorado en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRes), en el Instituto de Investigaciones de Materiales, por el análisis de la sección experimental, desarrollada en este proyecto.

A los miembros del jurado, Dr. Emilio Orgaz Baqué, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Dr. José Enrique Barquera Lozada y Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado por las revisiones a este trabajo, correcciones y comentarios.

RESUMEN

En los últimos años, las perovskitas de haluros de plomo, ($\text{APb}^{2+}\text{X}_3$), han emergido como un material para aplicaciones en optoelectrónica, principalmente en módulos fotovoltaicos, ya que, en menos de diez años, han superado una eficiencia de conversión energética del 23%. A pesar del gran avance en esta área, aún se tienen limitaciones para su uso comercial, siendo sus dos problemas principales la fácil degradación en condiciones ambientales, así como el uso de un elemento altamente tóxico como es el plomo.

El nuevo reto es encontrar un material con propiedades similares, con una toxicidad reducida y una estabilidad mejorada. Se ha propuesto el uso de materiales con mayor estado de oxidación que plomo, como son los elementos antimonio (Sb^{3+}) y bismuto (Bi^{3+}) como alternativas, formando perovskitas de la forma $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$, pero han mostrado propiedades limitadas para aplicaciones fotovoltaicas.

Recientemente fue reportada un nuevo tipo de perovskita con fórmula $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Este compuesto mostró tener características deseables para su uso en dispositivos fotovoltaicos, tales como baja toxicidad, un valor de banda prohibida de ~ 1 eV y una gran estabilidad ante humedad y luz.

Esta estructura ha sido poco estudiada, por lo que, para este proyecto, se realizó el cálculo de primeros principios para las perovskitas con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0 - 1.0$), utilizando cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT) para el estudio de las propiedades de estructura electrónica de esta familia de perovskitas. En nuestros resultados se encontró que se pueden modular la banda prohibida, así como las propiedades magnéticas de este material con la adición de cobre a la estructura.

Posteriormente, al validar nuestra metodología computacional con resultados experimentales, decidimos predecir nuevas estructuras de esta familia de perovskita, en donde se analizaron nuevos posibles materiales en términos de su empaquetamiento iónico y en términos de la estabilidad termodinámica. En nuestros resultados se encontraron seis nuevos compuestos estables de los cuales fueron también estudiados sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas.

ABSTRACT

In the last years, lead halide perovskites have been emerged as a promising material for optoelectronic applications, mainly in photovoltaic modules, which in less than ten years, have exceeded conversion efficiencies of 23%. Despite the big efforts in this area, perovskite solar cells have certain limitations for its commercial use, since the materials are unstable against moisture and high temperature; besides, they contain toxic lead within its structure.

Consequently, one of today's challenges is to find a material with similar properties, reduced toxicity and improved stability. The use of materials with a higher oxidation state than lead has been proposed as alternative to lead substitution, such as antimony (Sb^{3+}) and bismuth (Bi^{3+}), these perovskites have a generic formula $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$, but have shown limited properties for photovoltaic applications.

Recently, a new type of perovskite with formula $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ was reported. This compound shows desirable characteristics for its use in photovoltaic devices, such as low toxicity, band gap of ~ 1 eV and high stability against moisture and light.

In this project, we proposed the first principle study using DFT calculations to study the properties of electronic structure for perovskites with formula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0 - 1.0$). Our results found that, with the addition of copper it is possible to modulate the band gap as well as the electronic and magnetic properties.

After validating our computational methodology with experimental results, we explored new possible perovskite materials of this family. The new proposed materials were analyzed in terms of ionic packing and thermodynamic stability. Using this criteria, we found six new stable compounds and explored their optical, electronic and magnetic properties.

ÍNDICE

PRESENTACIÓN EN EVENTOS Y ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	IV
RESUMEN.....	V
ABSTRACT.....	VI
ÍNDICE.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	XIII
ACRÓNIMOS.....	XIV
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 ESTRUCTURA DE PEROVSKITA.....	4
2.2 PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE HALUROS DE PLOMO.....	5
2.2.1 <i>Propiedades de las perovskitas híbridas de haluros de plomo</i>	5
2.2.2 <i>Otras aplicaciones de las perovskitas híbridas de haluros de plomo</i>	5
2.2.3 <i>Desventajas de las perovskitas híbridas de haluros de plomo</i>	6
2.2.4 <i>Componentes de una perovskita</i>	6
2.3 PEROVSKITAS LIBRES DE PLOMO.....	7
2.3.1 <i>Estructuras de perovskitas de haluros libres de plomo</i>	8
2.4 PEROVSKITAS Y LA QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	13
2.4.1 <i>Teoría del Funcional de la Densidad</i>	14
2.4.2 <i>Functionales de intercambio correlación</i>	17
2.4.3 <i>Funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)</i>	18
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	19
3.1 HIPÓTESIS.....	19
3.2 OBJETIVOS.....	19
3.2.1 <i>Objetivo general</i>	19
3.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	19
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA.....	20
4.1 DETALLES COMPUTACIONALES.....	20
4.2 PEROVSKITA DOBLE LAMINAR $CS_4MN_{1-x}CU_xSB_2CL_{12}$	20
4.2.1 <i>Estructura cristalina</i>	20
4.2.2 <i>Configuración magnética</i>	22

4.2.3 Estructuras mixtas $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$).....	24
4.3 PREDICCIÓN DE POSIBLES ESTRUCTURAS DE PEROVSKITA CON FÓRMULA $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$	25
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
5.1 ESTRUCTURAS DE TIPO PEROVSKITA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 1.0$)	27
5.1.1 Resultados con el funcional HSE06	27
5.1.2 Perovskita $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 1.0$) configuración AFM III	29
5.2 ESTRUCTURAS DE PEROVSKITA CON FÓRMULA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$) Y SU COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES	31
5.2.1 Propiedades magnéticas	31
5.2.2 Estructura cristalina.....	33
5.2.3 Propiedades ópticas	36
5.2.4 Propiedades de estructura electrónica	40
5.2.4.1 Alineación de energía a través de la hibridación entre el DOS calculado, VB-XPS y los espectros XES	41
5.3 NUEVAS ESTRUCTURAS DE PEROVSKITA DEL TIPO $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$	44
5.3.1 Empaquetamiento iónico.....	45
5.3.2 Estabilidad termodinámica.....	46
5.3.3 Estructura de bandas y densidad de estados.....	49
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	53
ANEXOS.....	55
ANEXO 1. AJUSTE DE PARÁMETROS CON LOS FUNCIONALES PBESOL Y HSE06.....	55
ANEXO 2. PARÁMETROS DE RED DE LAS PEROVSKITAS DE COBRE Y MANGANESO.....	60
ANEXO 3. DISTANCIA DE ENLACES.....	61
ANEXO 4. RESULTADOS UTILIZANDO EL FUNCIONAL PBESOL	63
ANEXO 5. ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS OBTENIDOS CON EL FUNCIONAL HSE06.....	66
ANEXO 6. ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS PARA LA PEROVSKITA $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$ ($x =$ $0.25, 0.50$) OBTENIDOS CON EL FUNCIONAL HSE06.....	67
ANEXO 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES	68
ANEXO 8. VALIDACIÓN DE PARÁMETROS PARA LAS PEROVSKITAS $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$	71
ANEXO 9. PARÁMETROS DE RED DE LAS PEROVSKITAS CON EL FUNCIONAL PBESOL Y HSE06.....	72
ANEXO 10. OTRAS RUTAS DE DESCOMPOSICIÓN.....	74
ANEXO 11. ESTRUCTURA DE BANDAS PARA LOS COMPUESTOS DE PEROVSKITA CON FORMA $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$	76
BIBLIOGRAFÍA.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. EFICIENCIA DE CONVERSIÓN SOLAR EN CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA. ^[8-10]	2
FIGURA 2. ESTRUCTURA DE UNA PEROVSKITA 3D CON FORMULA GENERAL AMX_3 (A), Y 2D CON FÓRMULA A_2MX_4 (B), R REPRESENTA UN GRUPO ORGÁNICO ALIFÁTICO O AROMÁTICO.	4
FIGURA 3. ESTRUCTURA 3D DE LA PEROVSKITA LIBRE DE PLOMO DE TIPO I CON FÓRMULA AMX_3	9
FIGURA 4. ESTRUCTURA LAMINAR DE LA PEROVSKITA LIBRE DE PLOMO DEL TIPO II CON FÓRMULA $A_3M_2X_9$	10
FIGURA 5. ESTRUCTURA DE LA PEROVSKITA LIBRE DE PLOMO DE TIPO III CON FÓRMULA A_2MX_6 , OBTENIDA A PARTIR DE LA OXIDACIÓN DE UNA PEROVSKITA DE TIPO I.	11
FIGURA 6. ESTRUCTURA DOBLE TRIDIMENSIONAL DE UNA PEROVSKITA LIBRE DE PLOMO DEL TIPO IV CON FÓRMULA $A_2M^I M^{III} X_6$	12
FIGURA 7. ESTRUCTURA DOBLE LAMINAR DE PEROVSKITA LIBRE DE PLOMO DEL TIPO V CON FÓRMULA $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$	13
FIGURA 8. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS PEROVSKITAS DE COBRE, ($Cs_4CuSb_2Cl_{12}$), CON GRUPO ESPACIAL MONOCLÍNICO $C2/m$ (A), Y MANGANESO, ($Cs_4MnSb_2Cl_{12}$), CON GRUPO ESPACIAL TRIGONAL $R3m$ (B).	21
FIGURA 9. CELDA PRIMITIVA DE $Cs_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ ($M = Cu, Mn$) (A), ZONA DE BRILLOUIN CON LOS PUNTOS DE ALTA SIMETRÍA MARCADOS EN ROJO (B). LOS ÁTOMOS DE Cs FUERON OMITIDOS PARA MAYOR CLARIDAD.	21
FIGURA 10. ESTRUCTURA DE LA PEROVSKITA $Cs_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$, ($M^{II} = Cu, Mn$); CELDA PRIMITIVA (A), CONFIGURACIONES AFM I (B), AFM II (C) Y AFM III (D), EN DONDE LAS FLECHAS ROJAS DENOTAN DIRECCIÓN DEL ESPÍN. LOS ÁTOMOS DE CESIO SE OMITIERON PARA MAYOR CLARIDAD DE LAS ESTRUCTURAS.	23
FIGURA 11. DISTANCIA ENTRE LOS ÁTOMOS METÁLICOS EN LAS ESTRUCTURAS DE LA PEROVSKITA DE COBRE (A) Y MANGANESO (B). LOS ÁTOMOS DE Cs SE OMITIERON PARA MAYOR CLARIDAD.	23
FIGURA 12. ESTRUCTURAS DE PEROVSKITA CON COMPOSICIONES MIXTAS $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$, $x = 0.25$ (A) Y $x = 0.50$ (B). LOS ÁTOMOS DE CESIO FUERON OMITIDOS PARA MAYOR CLARIDAD DE LAS ESTRUCTURAS.	24
FIGURA 13. ESTRUCTURA DE BANDAS Y PDOS OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LA CONFIGURACIÓN AFM III DE LAS PEROVSKITAS DE COBRE (A) Y MANGANESO (B).	30
FIGURA 14. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA (χT) DE LOS COMPUESTOS DE PEROVSKITA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$). ^[63]	32
FIGURA 15. DATOS EXPERIMENTALES DE FIELD-COOLED (FC) Y ZERO-FIELD-COOLED (ZFC) PARA LAS PEROVSKITAS DE $Cs_4Cu_{0.20}Mn_{0.80}Sb_2Cl_{12}$ (A) Y $Cs_4Cu_{0.50}Mn_{0.50}Sb_2Cl_{12}$ (B). ^[63]	32
FIGURA 16. BANDA PROHIBIDA ÓPTICA EXPERIMENTAL DE LA PEROVSKITA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$, EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE. LOS RECUADROS ROSA, MORADO Y AZUL SON LAS ÁREAS DE LAS FASES CRISTALINAS DE UNA COMPOSICIÓN DADA. ^[63]	33
FIGURA 17. DISTANCIA DE ENLACE M – CL OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 CON UNA CONFIGURACIÓN FM PARA LAS PEROVSKITAS $Cs_4Mn_{0.75}Cu_{0.25}Sb_2Cl_{12}$ (A) Y $Cs_4Mn_{0.50}Cu_{0.50}Sb_2Cl_{12}$ (B).	35
FIGURA 18. (A) MUESTRAS MICROCRISTALINAS DE LA PEROVSKITA $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$, CON DIFERENTES VALORES EN X, (B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN EXPERIMENTAL DE LAS MUESTRAS $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$, CON VALORES DE	

X DE ARRIBA (AZUL) HACIA ABAJO (ROSA), $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ Y 0.0 ; (C) GRÁFICAS DE TAUC DE DERECHA (AZUL) A IZQUIERDA (ROSA), $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ Y 0.0 . ^[63]	37
FIGURA 19. ESTRUCTURA DE BANDAS Y PDOS OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LAS PEROVSKITAS CON VALORES EN X DE 0.25 CON UNA CONFIGURACIÓN FiM (A) Y CON VALOR DE X = DE 0.50 CON UNA CONFIGURACIÓN AFM III (B).	39
FIGURA 20. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS PROCESOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X BLANDOS, (XAS), (A) Y DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN, (XES), (B). ^[78]	40
FIGURA 21. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE RAYOS X (XES, PANEL SUPERIOR), ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS, PANEL SUPERIOR, SOLO PARA LA PEROVSKITA INDIVIDUAL DE COBRE) PARA LA PEROVSKITA DE MANGANESO (A) Y COBRE (B). ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X PARA LA BANDA DE VALENCIA (VB-XPS, PANEL INFERIOR DEL GRÁFICO) CONTRA LA DENSIDAD DE ESTADOS (DOS) PARA LA PEROVSKITA DE MANGANESO (A) Y COBRE (B). ^[63]	42
FIGURA 22. ESPECTROS DE VB-XPS Y XES CONTRA DOS Y PDOS DE CADA UNO DE LOS ÁTOMOS INVOLUCRADOS, CALCULADOS PARA LA PEROVSKITA DE A) MN ($x = 0$) Y B) CU ($x = 1$), LA ESCALA DE DOS FUE MULTIPLICADA POR 1.17. ^[63]	43
FIGURA 23. (A) ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE RAYOS X SUAVES (XES) PARA EL ÁTOMO DE MANGANESO (LÍNEA ROJA) Y PARA EL ÁTOMO DE COBRE (LÍNEA AZUL), Y ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X PARA LA BANDA DE VALENCIA (VB-XPS, LÍNEA MORADA) Y (B) DENSIDAD DE ESTADOS PARCIAL (PDOS) PARA EL ÁTOMO DE MN (PARTE SUPERIOR DEL GRÁFICO), Y PARA EL ÁTOMO DE CU (PARTE MEDIA DEL GRÁFICO) Y LA DENSIDAD DE ESTADOS TOTAL Y PARCIAL PARA EL CL (PARTE INFERIOR DEL GRÁFICO). LA ESCALA DE CONTRIBUCIÓN FUE MULTIPLICADA POR X20 Y X12, PARA LA CONTRIBUCIÓN DE LOS ORBITALES S DE MN Y CU, RESPECTIVAMENTE. ^[63]	44
FIGURA 24. DIAGRAMA DE LOS CRITERIOS DE SELECCIÓN PARA LAS PEROVSKITAS DE FORMA $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$	45
FIGURA 25. GRÁFICA DE T_{EFF} VS μ_{EFF} DE LAS PEROVSKITAS CON FORMA $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (A) Y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (B). EN DONDE SE INDICAN POR RECUADROS LOS HALÓGENOS RESPECTIVOS DE CLORO (VERDE), BROMO (AMARILLO) Y YODO (MORADO). EL RECUADRO GRIS INDICA LA REGIÓN DONDE AMBOS FACTORES DE SELECCIÓN ESTÁN DENTRO DE LOS INTERVALOS $0.81 < T_{EFF} < 1.11$ Y $0.41 < \mu_{EFF} < 0.90$	46
FIGURA 26. RUTAS DE DESCOMPOSICIÓN OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL PBESOL PARA LAS POSIBLES PEROVSKITAS DE CS CONSIDERANDO LA CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA. A) CONFIGURACIÓN NM Y B) CONFIGURACIÓN FM.	48
FIGURA 27. RUTAS DE DESCOMPOSICIÓN OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL PBESOL UTILIZANDO UNA CONFIGURACIÓN FM PARA TODOS LOS COMPUESTOS CON METAL DE TRANSICIÓN DE LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS DE TIPO PEROVSKITA $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (A) Y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (B).	49
FIGURA 28. ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LAS CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS MÁS ESTABLES DE ESTRUCTURAS DE PEROVSKITAS $Cs_4CrSb_2Cl_{12}$ CON CONFIGURACIÓN AFM III (A), $Cs_4FeSb_2Cl_{12}$ CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA AFM III (B), $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$ (C), $Rb_4CrSb_2Cl_{12}$ CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA FM (D) $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$ CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA AFM III (E) Y $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$ CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA AFM III (F).	51

FIGURA 29. VALIDACIÓN DE PARÁMETROS EN UN INTERVALO DE E_{cut} DESDE 200 HASTA 800 eV, CON LOS FUNCIONALES PBE (ROJO) Y PBEsol (AZUL), CON UNA MALLA DE PUNTOS K DE 4 x 4 x 2 Y COMO SISTEMA DE ESTUDIO LA CELDA PRIMITIVA DE LA PEROVSKITA DE COBRE. ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA (A), PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA (B), TENSOR DE ESTRÉS EN UN ÁTOMO (C) Y TIEMPO TOTAL DE CÁLCULO (D).....	56
FIGURA 30. VALIDACIÓN DE PARÁMETROS UTILIZANDO EL FUNCIONAL PBEsol EN UN INTERVALO DE E_{cut} DESDE 200 HASTA 800 eV, UTILIZANDO DIFERENTES MALLAS DE PUNTOS K, 6 x 6 x 3 (NEGRO), 4 x 4 x 2 (AZUL) Y 3 x 3 x 2 (ROJO) Y COMO SISTEMA DE ESTUDIO LA CELDA PRIMITIVA DE LA PEROVSKITA DE INDIVIDUAL DE COBRE. ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA (A), PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA (B), TENSOR DE ESTRÉS EN UN ÁTOMO (C) Y TIEMPO TOTAL DE CÁLCULO (D).....	57
FIGURA 31. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS UTILIZANDO EL FUNCIONAL PBEsol, UNA MALLA DE PUNTOS K DE 4 x 4 x 2 Y UN INTERVALO DE E_{cut} DESDE 200 HASTA 800 eV, PARA LAS CELDAS PRIMITIVAS DE LAS PEROVSKITAS DE COBRE (AZUL) Y MANGANESO (MORADO). ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA (A), PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA (B) Y TENSOR DE ESTRÉS EN UN ÁTOMO (C).....	58
FIGURA 32. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS UTILIZANDO EL FUNCIONAL HSE06, UNA MALLA DE PUNTOS K DE 4 x 4 x 2 Y UN INTERVALO DE E_{cut} DESDE 200 HASTA 800 eV, PARA LAS CELDAS PRIMITIVAS DE LAS PEROVSKITAS DE COBRE (AZUL) Y MANGANESO (MORADO). ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA (A), PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA (B) Y TENSOR DE ESTRÉS EN UN ÁTOMO (C).....	59
FIGURA 33. NUMERACIÓN DE LOS CLOROS EN LA CELDA PRIMITIVA DE LA PEROVSKITA $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$. LOS ÁTOMOS DE CESIO SE REMOVIERON PARA UNA MEJOR VISUALIZACIÓN	62
FIGURA 34. ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL PBEsol PARA LAS CONFIGURACIONES AFM III DE LAS PEROVSKITAS COBRE (A) Y MANGANESO (B).	64
FIGURA 35. ESTRUCTURA DE BANDAS Y pDOS PARA LAS PEROVSKITAS $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (IZQUIERDA) Y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ (DERECHA) OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL PBEsol PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS A-B) NM, C-D) FM, E-F) AFM I, G) AFM II (APLICA SOLO PARA LA PEROVSKITA DE Cu) Y H-I) AFM III.	65
FIGURA 36. ESTRUCTURA DE BANDAS Y pDOS PARA LAS PEROVSKITAS $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (IZQUIERDA) Y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ (DERECHA) OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS A-B) NM, C-D) FM, E-F) AFM I, G) AFM II (APLICA SOLO PARA LA PEROVSKITA DE Cu) Y H-I) AFM III.	66
FIGURA 37. ESTRUCTURA DE BANDAS Y pDOS PARA LAS PEROVSKITAS $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$) OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS A) FM, B-C) FiM, D) AFM II Y E) AFM III.	67
FIGURA 38. EN EL PANEL SUPERIOR SE MUESTRAN LOS ESPECTROS EXPERIMENTALES DE Mn XAS $L_{2,3}$ (A) Y XES (B) PARA LAS PEROVSKITAS CON $x = 0.0$ Y 0.5 . EN EL PANEL INFERIOR MUESTRA LOS ESPECTROS DE Cu XAS $L_{2,3}$ EN LOS MODOS DE TEY (LÍNEAS SÓLIDAS) Y TFY (LÍNEAS PUNTEADAS) PARA $x = 0.5$ (C) Y 1.0 (D) Y ESPECTRO XES $L_{\square\square}$ PARA $x = 0.5$ Y 1.0 (E). LA LÍNEA PUNTEADA AZUL OSCURO EN LAS FIGURAS (A) Y (C) INDICAN LOS ESPECTROS XAS $L_{2,3}$ CALCULADOS TEÓRICAMENTE PARA ESTRUCTURAS OCTAÉDRICAS DE LOS METALES CORRESPONDIENTES, Y LA LÍNEA CAFÉ DE LA FIGURA (E) ES EL ESPECTRO EXPERIMENTAL XES $L_{\square\square}$ PARA UNA LÁMINA DE Cu. ^[63]	70

FIGURA 39. VALIDACIÓN DE LOS PARÁMETROS A UTILIZAR PARA LAS PEROVSKITAS DE $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$ (ARRIBA) Y $\text{RB}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$ (ABAJO). A) ENERGÍA TOTAL DEL SISTEMA, B) PRESIÓN TOTAL DEL SISTEMA Y C) TENSOR DE ESTRÉS. 71

FIGURA 40. ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 PARA LAS CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS NM, FM Y AFM III DE LAS ESTRUCTURAS DE PEROVSKITAS $\text{Cs}_4\text{CRSb}_2\text{CL}_{12}$ (A), $\text{Cs}_4\text{FESb}_2\text{CL}_{12}$ (B), $\text{RB}_4\text{CRSb}_2\text{CL}_{12}$ (C), $\text{RB}_4\text{MNSb}_2\text{CL}_{12}$ (D) Y $\text{RB}_4\text{CUSb}_2\text{CL}_{12}$ (E). 78

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RED DE LAS PEROVSKITAS $Cs_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ ($M = Cu, Mn$), TANTO LA ESTRUCTURA EXPERIMENTAL Y LA CELDA PRIMITIVA.	22
TABLA 2. VALORES DE BANDA PROHIBIDA POR TRANSICIÓN DIRECTA E INDIRECTA (eV), MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL (μ_B) Y ENERGÍA RELATIVA POR ÁTOMO DE TODAS LAS CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS DE LAS PEROVSKITAS DE CU Y MN, UTILIZANDO EL FUNCIONAL HSE06.	29
TABLA 3. DISTANCIAS DE ENLACE Y PARÁMETROS DE RED DE LAS PEROVSKITAS CON FÓRMULA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$) OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06 Y CON UNA CONFIGURACIÓN FM.	34
TABLA 4. BANDA PROHIBIDA (eV), MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL (μ_B) Y ENERGÍA RELATIVA POR ÁTOMO (MEV/ÁTOMO) PARA CADA UNA DE LAS CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS DE LAS PEROVSKITAS $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$ ($x = 0.25, 0.5$).	39
TABLA 5. CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA, BANDA PROHIBIDA INDIRECTA Y DIRECTA (eV), MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL (μ_B) Y ENERGÍA RELATIVA POR ÁTOMO (MEV/ÁTOMO) DE LAS PEROVSKITAS DE $Rb_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ Y $Cs_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ OBTENIDAS CON EL FUNCIONAL HSE06. LA ESTRUCTURA DE BANDAS Y DENSIDAD DE ESTADOS PARA CADA CONFIGURACIÓN MAGNÉTICA QUE CORRESPONDE A CADA COMPUESTO SE LOCALIZA EN EL ANEXO II	52
TABLA 6. DATOS CRISTALOGRAFÍCOS Y POSICIÓN DE LOS ÁTOMOS DE LA ESTRUCTURA DE PEROVSKITA DE COBRE $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$. ^[15]	60
TABLA 7. DATOS CRISTALOGRAFÍCOS Y POSICIÓN DE LOS ÁTOMOS DE LA ESTRUCTURA DE PEROVSKITA DE MANGANESO $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$. ^[63]	60
TABLA 8. TABLA COMPARATIVA DE LOS PARÁMETROS DE RED, Y LA DISTANCIA ENTRE ENLACE M – Cl DE LA PEROVSKITA INDIVIDUAL DE COBRE, ENTRE LOS FUNCIONALES PBESOL Y HSE06, ASÍ COMO SUS DIFERENTES CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS.	61
TABLA 9. TABLA COMPARATIVA DE LOS PARÁMETROS DE RED, Y LA DISTANCIA ENTRE ENLACE M – Cl DE LA PEROVSKITA INDIVIDUAL DE MANGANESO, ENTRE LOS FUNCIONALES PBESOL Y HSE06, ASÍ COMO SUS DIFERENTES CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS.	62
TABLA 10. VALORES DE BANDA PROHIBIDA (eV), MOMENTO MAGNÉTICO LOCAL (μ_B) Y ENERGÍA RELATIVA POR ÁTOMO DE TODAS LAS CONFIGURACIONES MAGNÉTICAS PARA LAS PEROVSKITAS INDIVIDUALES DE COBRE Y MANGANESO, UTILIZANDO EL FUNCIONAL PBESOL.	64
TABLA 11. DETALLES EXPERIMENTALES DEL ANÁLISIS REALIZADO DE LAS PEROVSKITAS MIXTAS CON FÓRMULA $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$, ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$), PARA LOS DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ^[63] ...	68
TABLA 12. PARÁMETROS DE RED CALCULADOS PARA LA CELDA PRIMITIVA DE TODOS LOS MATERIALES TIPO PEROVSKITA CON EL FUNCIONAL PBESOL.	72
TABLA 13. PARÁMETROS DE RED CALCULADOS UTILIZANDO EL FUNCIONAL HSE06 Y CON CONFIGURACIÓN NM Y FM DE LOS COMPUESTOS TIPO PEROVSKITA QUE PASARON EL TERCER CRITERIO DE SELECCIÓN.	73
TABLA 14. RUTAS DE DESCOMPOSICIÓN PARA LAS PEROVSKITAS $Cs_4MIISb_2X_{12}$ Y $Rb_4MIISb_2X_{12}$ CONSIDERANDO LAS ENERGÍAS CON CONFIGURACIÓN NM Y FM.	74

ACRÓNIMOS

μ_B	Momento magnético local
μ_{eff}	Factor octaédrico efectivo
0D	Cero dimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AFM	Antiferromagnético
CBM	Mínimo de la banda de conducción
CIGS	cobre, indio, galio y selenio
DFT	Teoría de la Densidad del Funcional
Dir.	Directo
DOS	Densidad de estados
E	Energía
EATH	alineamiento energético a través de la hibridación
E_{cut}	Energía de corte de la función de onda
E_F	Energía de fermi
eV	Electrón volts
Exp	Experimental
FA	Formamidinio
FC	<i>Field-cooled</i>
FiM	Ferrimagnético
FM	Ferromagnético
GGA	Aproximación del gradiente generalizado
HF	Hartree-Fock
Ind.	Indirecto
LDA	Aproximación Local de la Densidad
LEDs	Diodos emisores de luz
MA	Metilamonio
meV	Milielectrón volts
NM	No magnético
pDOS	Densidad de Estados Parcial
RoHS	<i>European Restriction on Hazardous Substances</i>
t_{eff}	Factor de tolerancia efectivo
TEY	Rendimiento Total de Electrones
TFY	Rendimiento Total de Fluorescencia
TIP	Paramagnetismo independiente a la temperatura
TWh	Tera watt
u.a.	Unidades arbitrarias
VBM	Máximo de la banda de valencia
VB-XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de banda de valencia
XAS	Espectroscopía de absorción de rayos X
XES	Espectroscopía de emisión de rayos X
ZFC	<i>Zero-field-cooled</i>

Capítulo 1. Introducción

El consumo anual de energía a nivel global, en 2015, fue de 24 255 TWh,^[1] y cada año esta cantidad va en aumento, lo que exige incrementar constantemente la producción de energía y la infraestructura energética. Actualmente, la fuente principal de energía son los combustibles fósiles, es decir, energía que se obtiene a partir de la quema de petróleo, gas natural y carbón; con la desventaja que estos se están agotando y que su quema produce gases culpables del efecto invernadero y del cambio climático.^[2,3]

Como alternativas al uso de combustibles fósiles, se ha propuesto el desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de energías renovables, tales como energía solar, eólica, biomasa, geotermal, entre otras.^[2,3] De estas fuentes de energía renovable, la más abundante es la energía solar, siendo su principal forma de utilizarla es a través de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), que son capaces de absorber la energía solar y transformarla directamente en energía eléctrica.^[4]

A pesar del gran avance tecnológico en esta área, las celdas solares solo contribuyen con una fracción del 2% de la energía global, y su mercado es dominado por las celdas solares de silicio cristalino (mono y policristalino), aproximadamente el 90% de las celdas solares que se producen actualmente son de este tipo, del cual el 55% corresponde a las celdas solares de silicio policristalino y el 35% a las de silicio monocristalino. A estas celdas también se les conoce como la primera generación de celdas solares, que tienen una eficiencia de conversión máxima de energía del 23%.^[5,6] La ventaja de este tipo de celdas es su alta estabilidad y dureza a altas temperaturas, pero su mayor desventaja son sus altos costos de producción,^[7] por este motivo, se buscan alternativas a las celdas solares de silicio.

Para crear una nueva tecnología competitiva con las celdas solares en el mercado, se debe cumplir con los siguientes requisitos: a) que tengan una eficiencia de conversión energética comparable con otras celdas solares en el mercado; b) reducir los costos de producción, y c) tiempos de vida útil mayor de cinco años.^[8]

La primera propuesta para llevar esto a cabo, se conoce como la segunda generación de celdas solares, actualmente ya se producen a nivel global, esta generación incluye a las celdas solares de telenuro de cadmio (CdTe), con una producción global del 5%, a pesar del uso de cadmio que es un elemento tóxico; también en esta generación se encuentran las celdas solares de cobre, indio, galio y selenio (CIGS) con el 2% de producción, y silicio amorfo, esta última es la menos importante al degradarse con la exposición prolongada de luz y bajas eficiencias.^[6]

De la segunda generación, la de mayor importancia son las celdas solares de CIGS; al tener una eficiencia de conversión solar del 22.8%, la ventaja de estas celdas solares es que se producen en módulos de películas delgadas, que disminuyen los costos de producción. El grosor de estas películas es aproximadamente de 2 μm , mientras que las celdas convencionales de silicio utilizan capas con un grosor de 200 μm ,^[4] requiriendo

menos material, además que cuentan con la ventaja de poder convertir la energía solar en presencia de poca luz.

Sin embargo, estas celdas solares no se pueden fabricar a una escala mayor, ya que contiene un elemento poco abundante y de alto costo como es el indio; que al aumentar la demanda aumentaría considerablemente el precio de estas celdas solares.^[6]

La tercera generación de celdas solares corresponde a las tecnologías de películas delgadas, donde se incluyen todas las celdas solares que están en fase de investigación y desarrollo. A esta generación pertenecen aquellos dispositivos fotovoltaicos compuestos de materiales orgánicos, sensibilizadas por colorante, materiales poliméricos, sulfuro de cobre estaño zinc (CZTS), puntos cuánticos y muy recientemente las celdas solares de perovskitas.^[4]

Dentro de esta generación, un material que ha llamado la atención, ya que sus precursores son de bajo costo, forman fácilmente películas delgadas, y han aumentado su eficiencia rápidamente (**Figura 1**), son las perovskitas híbridas de haluro de plomo. La primera celda solar con esta clase de materiales tuvo una eficiencia del 3.81%, en donde se utilizó la perovskita de triyodoplumbato de metilamonio (MA[PbI₃] donde MA = metilamonio);^[8] actualmente esta eficiencia supera el 23.7%,^[9] eficiencia comparable con celdas solares comerciales.

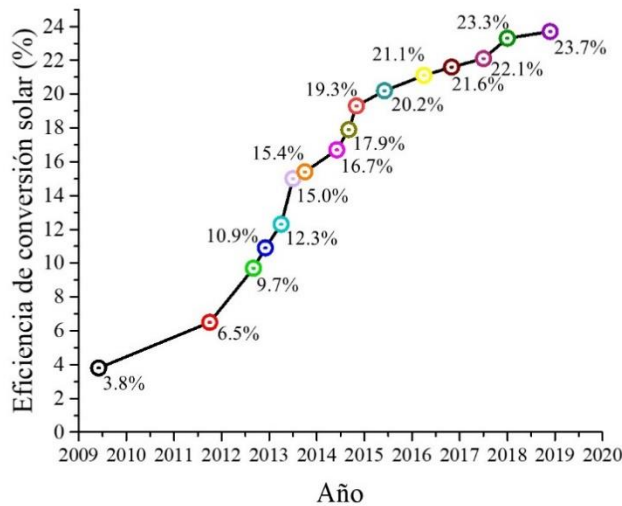


Figura 1. Eficiencia de conversión solar en celdas solares de perovskita.^[8-10]

A pesar del gran avance en este tipo de celdas en los últimos años, aún se tienen algunas limitaciones para su uso comercial. Las razones principales son su fácil degradación en condiciones ambientales, y el uso de plomo, que es un elemento tóxico para el medio ambiente y para el ser humano.^[11]

El nuevo reto es encontrar un material similar, que sea estable y con elementos menos tóxicos. Por esto, se ha intentado reemplazar al plomo con otros metales isoelectrónicos al plomo y con el mismo estado de oxidación (2+), incluso se ha estudiado el incorporar metales con mayor estado de oxidación (3+ y 4+), que generan diferentes estructuras tipo perovskita.^[12] Sin embargo, los resultados obtenidos han mostrado bajas eficiencias en conversión de energía solar, por lo que se ha recurrido a la combinación de metales con diferentes estados de oxidación liberando la restricción del estado de oxidación del metal, a estas perovskitas se les conoce como perovskitas dobles.

Las primeras perovskitas de haluro dobles utilizan cationes mono- y trivalentes (1+ y 3+), pero la mayoría de estas perovskitas sufren de bajas eficiencias en celdas solares (menores al 2.23%),^[13] incluso nulas, así como una baja solubilidad, dificultando la formación de películas delgadas.^[14] Un nuevo tipo de perovskita desarrollada en 2017, es la perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, la cual posee propiedades deseables para su uso en celdas solares, así como una alta estabilidad y baja toxicidad.^[15]

Dada su estructura, y los estados de oxidación de los metales que incluye cationes di- y trivalentes (2+ y 3+), la perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se puede considerar un nuevo tipo de perovskita; al ser una nueva estructura se debe explorar la gran gama de nuevas posibles composiciones, por lo que, para este proyecto, se pretende desarrollar y validar una metodología computacional que nos permita determinar la factibilidad de generar materiales semejantes y predecir las propiedades de las posibles nuevas perovskitas dobles libres de plomo con fórmula $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_{12}$.

En la presente tesis, se discutirá los resultados teóricos junto con los resultados experimentales de perovskitas de la forma $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_{12}$, en donde los resultados teóricos fueron realizados y discutidos por Raúl Torres Cadena bajo la tutoría del Dr. Diego Solís Ibarra y el Dr. Eduardo Menéndez Proupin; mientras que la síntesis y discusión de resultados de la parte experimental fue realizada por M. en C. Brenda Vargas, la caracterización cristalográfica fue realizada por Joelis Rodríguez Hernández y Milan Gembicky, la caracterización y análisis de magnetismo fueron realizados por Nazario López, Haomiao Xie y Kim R. Dunbar y por último los análisis de XAS y XES fueron realizados por Paul Olalde Velasco, Liu Yi Sheng y José Jiménez Mier.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Estructura de perovskita

El término perovskita se debe al descubrimiento de un mineral de CaTiO_3 , por el alemán Gustav Rose y el nombre fue en honor al mineralógico ruso Lev Perovski. En la actualidad el término perovskita se utiliza para describir a un grupo de compuestos con estructura cristalina similar o derivada de la del CaTiO_3 .^[16] Las perovskitas comúnmente utilizadas en módulos fotovoltaicos son perovskitas de haluro tridimensionales (3D) con fórmula AMX_3 , donde A es un catión monovalente de naturaleza inorgánica u orgánica, M es un metal divalente, y X un haluro ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). En su estructura, (**Figura 2A**), el catión M está hexacoordinado con el halógeno X, formando un octaedro $[\text{MX}_6]$ que comparte los vértices con seis octaedros $[\text{MX}_6]$ vecinos, formando una red tridimensional. El catión A se sitúa entre los huecos de los octaedros, ocupando los espacios formados por el armazón inorgánico.^[17]

Los materiales tipo perovskitas, donde A es un catión orgánico, son comúnmente conocidas como perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas. Cuando se incorpora un catión pequeño, como metilamonio (MA) o formamidinio (FA) se mantiene la estructura tridimensional, y en casos donde A es un catión orgánico más grande; la perovskita forma estructuras conocidas como perovskitas bidimensionales (2D), (**Figura 2B**). Este tipo de estructuras son derivadas de la estructura 3D, en donde los iones M y X, se separan en capas, debido a la incorporación de cadenas orgánicas (R) de cationes mono- o divalentes orgánicos, estos cationes son principalmente aminas con grupos alifáticos o aromáticos; dependiendo de la carga del catión su fórmula puede ser A_2MX_4 o $\text{A}'\text{MX}_4$ (A = catión orgánico monovalente; A' catión orgánico divalente).^[18]

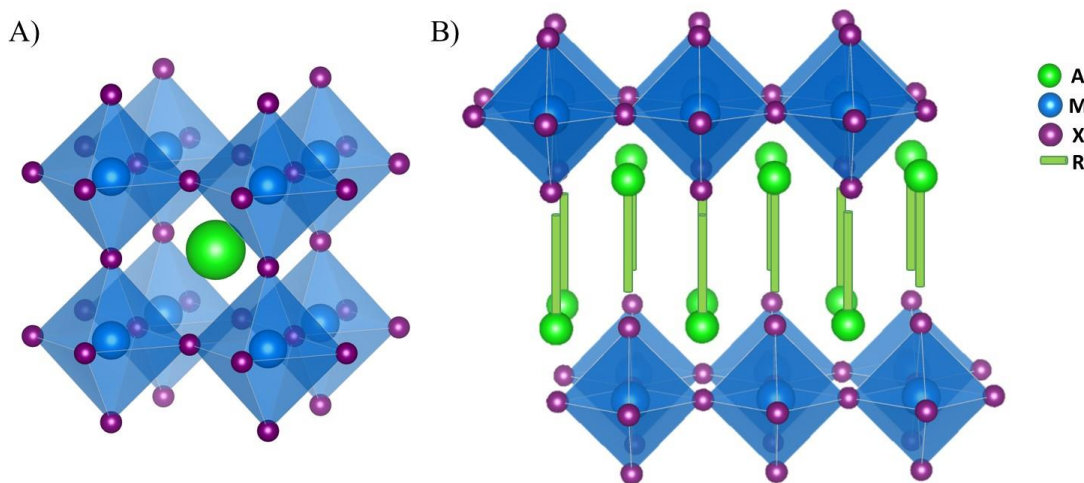


Figura 2. Estructura de una perovskita 3D con formula general AMX_3 (A), y 2D con fórmula A_2MX_4 (B), R representa un grupo orgánico alifático o aromático.

2.2 Perovskitas híbridas de haluros de plomo

2.2.1 Propiedades de las perovskitas híbridas de haluros de plomo

Como se mencionó anteriormente, la perovskita más utilizada en celdas solares, es la perovskita híbrida: triyodoplumbato de metilamonio (MAPbI_3); la cual muestra una excelente respuesta óptica-electrónica que permite superar eficiencias del 23%, esta eficiencia se logra con una combinación de cationes A.^[19] Esta perovskita tiene una banda prohibida directa de 1.55 eV a temperatura ambiente, un alto coeficiente de absorción en toda la región del espectro visible, una baja energía de unión de excitones (~ 2 meV), una constante dieléctrica alta ($\sim 18 - 70$), larga longitud de difusión de portadores de carga y sus precursores son de bajo costo.^[20-22]

Una característica importante de estas perovskitas es que presentan un transporte de carga ambipolar, es decir, dependiendo del material con el que esté interactuando, éstas pueden actuar como un semiconductor tipo p o tipo n , lo que le permite ser utilizadas en una gran variedad de arquitecturas para la obtención de celdas solares de alto desempeño.^[2]

2.2.2 Otras aplicaciones de las perovskitas híbridas de haluros de plomo

La versatilidad de posibles composiciones y propiedades de estos materiales da lugar a una gran diversidad de propiedades ópticas y eléctricas permite que se tengan otras aplicaciones además de su uso en celdas solares. Algunos ejemplos se describen a continuación:

Diodos emisores de luz (LEDs): el principio básico de funcionamiento de un LED es la electroluminiscencia, que en su arquitectura más simple incluye dos electrodos que hacen contacto con un semiconductor, en donde se inyectan electrones y huecos que al recombinarse producen luz. En el año de 1990 fue utilizada la primera perovskita de haluro de plomo en estos dispositivos, en donde se utilizó perovskitas 2D, mostrando electroluminiscencia a bajas temperaturas; recientemente, se incorporaron perovskitas del tipo 3D, tales como, MAPbBr_3 , $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ o $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, estas exhiben una emisión fuerte de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, la cual varía en la cantidad de halógenos en la muestra, la eficiencia cuántica externa de estos materiales, es decir, la relación entre los electrones que libera una radiación de longitud de onda determinada y los fotones que inciden en ella, ha alcanzado el 18.53%.^[23]

De manera semejante, perovskitas donde en su estructura forman láminas que incluyen las estructuras 3D y 2D en diferente proporción; han sido recientemente incorporadas en LEDs con emisión en el verde con buenas eficiencias cuánticas del 14.36%.^[24]

Láseres: Al combinar coeficientes de absorción largos, baja densidad de defecto en bulto, y una baja recombinación Auger, las perovskitas de tipo MAPbX_3 , ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), tiene gran potencial para

aplicaciones como semiconductores para laser. Recientemente, se ha demostrado que utilizando dichas perovskitas se pueden obtener láseres a temperatura ambiente con diversas longitudes de onda.^[25] Por ejemplo, se ha demostrado que nanoalambres cristalinos tienen rendimientos cuánticos aproximándose al 100%, haciéndolos un excelente candidato en el área de nanofotónica.^[26]

Fotodetectores: Los fotodetectores capturan las señales ópticas con un amplio intervalo de densidad de flujo de fotones incidentes y convirtiéndolos en señales eléctricas instantáneamente; estos dispositivos tienen aplicaciones en comunicación óptica, controles remotos, sensores químicos o biológicos, entre otros. En el área de las perovskitas, se han realizado fotodetectores utilizando perovskitas $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, obteniendo resultados comparables con los fotodetectores fabricados con materiales inorgánicos, creando así fotodetectores de bajo costo.^[27]

2.2.3 Desventajas de las perovskitas híbridas de haluros de plomo

La combinación de las propiedades ópticas y electrónicas antes mencionadas, la alta eficiencia y su bajo costo, las celdas solares de perovskitas híbridas de haluros de plomo, han demostrado ser el módulo fotovoltaico que posee una mayor rentabilidad para su producción y comercialización, comparando con otras tecnologías, lo cual puede llegar a disminuir las emisiones de CO_2 .^[25] A pesar del gran avance en estas celdas solares, esta área sigue en desarrollo ya que los materiales utilizados en estos dispositivos poseen una baja estabilidad, degradándose en presencia de humedad, luz ultravioleta y/o temperaturas superiores a los $80\text{ }^\circ\text{C}$.^[11]

Al degradarse, MAPbX_3 y otras perovskitas semejantes forman PbX_2 , que al introducirse al medio ambiente se solubiliza en agua, generando consecuencias adversas en el medio ambiente y el ser humano. Se ha documentado que el plomo puede perturbar el funcionamiento de la sangre, riñones, hígado, cerebro y al sistema nervioso central.^[28]

Por estas razones, su baja estabilidad y alta toxicidad, la comercialización o aplicación de estas celdas se ha cuestionado, dado que algunas legislaciones restringen el uso de plomo en dispositivos electrónicos, por ejemplo, *European Restriction on Hazardous Substances*, (RoHS). En dicho documento, la concentración máxima en peso permitida de plomo es de 0.1%, mientras que una celda solar de este tipo excede el 10% de concentración de peso en plomo.^[29]

2.2.4 Componentes de una perovskita

Como se describió anteriormente, las perovskitas de haluros de plomo poseen una gran gama de aplicaciones, lo que se debe, entre otras cosas, a la posibilidad de modular fácilmente las propiedades si se sustituye alguno de sus componentes, ya sea orgánico o inorgánico, lo que a su vez permite modificar la polarizabilidad, respuesta óptica, eléctrica, estabilidad de estos materiales, entre muchas otras propiedades.

Cada elemento (A, M y X) tiene un papel importante dentro de esta estructura y para su modificación o para explorar nuevos materiales, por lo que es necesario describir la función que tiene cada uno de sus componentes. A continuación, se describen de manera general cada uno de los átomos o iones en cuestión.

Catión monovalente (A): el catión A determina la distorsión (o ausencia de) y la dimensionalidad de la estructura. Es además responsable de la expansión o contracción de los parámetros de red, influyendo en las propiedades optoelectrónicas. Si el catión A es orgánico, como por ejemplo MA o FA, contribuye a la distorsión en los octaedros de $[MX_6]$, debido a interacciones electrostáticas entre los hidrógenos ácidos y los halógenos.^[30] Actualmente, los dispositivos de celdas solares necesitan la combinación de dos o más cationes, (MA, FA, Rb o Cs), para llegar a alcanzar las eficiencias más altas reportadas hasta la fecha.^[31]

Las perovskitas híbridas con cationes orgánicos más grandes, que contienen, por ejemplo, grupos alquilo o arilo, promoviendo la formación de estructuras de menor dimensionalidad, es decir, las perovskitas 2D. Dichas perovskitas tienen una mejor estabilidad a la humedad, pero al disminuir la dimensionalidad también disminuye el transporte de carga, conductividad y hay un aumento en el tamaño de la banda prohibida.

Catión divalente (M): La banda prohibida está directamente relacionado con el tamaño y la composición de los octaedros inorgánicos $[MX_6]$, definiendo también el tipo de transición, ya sea directa o indirecta, que dependerá de la contribución de los orbitales del metal en la banda de conducción y de valencia, por ejemplo, en las perovskitas de halogenuro de plomo, la banda de valencia está formada por los orbitales híbridos de plomo $6s$, con contribución de los orbitales p del halógeno, mientras que la banda de conducción es principalmente de carácter de los orbitales p del plomo. Por lo tanto, si se puede entender como la banda prohibida puede ser alterada sustituyendo el componente M, se puede modificar el material para ajustarse a la aplicación deseada.^[32]

Anión (X): Los aniones en perovskitas con aplicación en celdas solares, usualmente son halógenos (Cl, Br, I). La sustitución de un halógeno distorsiona la estructura afectando la banda prohibida, y sus propiedades de transporte de carga. En general, se puede decir que ambos, el tamaño de la banda prohibida y la capacidad de transporte de carga aumenta al introducir halógenos más pesados. Es importante mencionar que también se pueden obtener perovskitas con una sustitución parcial del halógeno (e.g. $MAPbI_{3-x}Br_x$), el control de la composición es un factor adicional que permite un control preciso de las propiedades de dichos materiales.^[18]

2.3 Perovskitas libres de plomo

Debido a las limitaciones que presentan las celdas solares de perovskitas de plomo; un nuevo reto es encontrar una perovskita que sea estable, que contenga elementos menos tóxicos y que posea propiedades

similares a sus homólogos de plomo. Idealmente, las nuevas perovskitas libres de plomo deben cumplir con las siguientes características:^[33]

- Tener una banda prohibida directa, para una mayor absorción de luz.
- Masas efectivas de huecos y electrones equilibradas para un transporte ambipolar eficiente.
- Tolerante a los defectos.
- Los nuevos compuestos, idealmente, deben ser procesables desde la disolución, para obtener módulos de capa fina y así sean una tecnología competitiva de celdas solares.

2.3.1 Estructuras de perovskitas de haluros libres de plomo

A partir de investigaciones para obtener perovskitas libres de plomo, se ha encontrado una diversa variedad estructural, catalogándolas principalmente en cinco tipos; en donde cambia el ordenamiento de los octaedros, así como la valencia de los cationes metálicos.^[12]

Tipo I. Perovskitas con metales divalentes con fórmula AMX_3 , o $A_2A'_{n-1}M_nX_{3n+1}$.

Una de las primeras propuestas, fue sustituir el Pb por elementos del mismo grupo y con la misma valencia, Ge^{2+} o Sn^{2+} . Estas perovskitas son isoestructurales a las de haluros de plomo, formando estructuras cúbicas, como se muestra en la *Figura 3*.

Las perovskitas sintetizadas con germanio, $AGeI_3$ ($A = Cs, MA, FA$), poseen propiedades ópticas no lineales, es decir, procesos no lineales que resultan de la relación no lineal entre la polarización dieléctrica de un material y el campo eléctrico de una luz incidente;^[34] estas perovskitas también poseen una estructura altamente distorsionada; pero con baja eficiencia en celdas fotovoltaicas (1%), esta baja eficiencia se debe a que estas perovskitas tienen una alta polarización debido a una gran distorsión de los octaedros de $[GeI_3]^-$.^[35,36]

En cambio, las perovskitas híbridas de estaño, como $MASnI_3$, se han incorporado en celdas solares con eficiencias de conversión solar de hasta el 9%.^[36] Esta perovskita se le conoce por tener una alta concentración de portadores de fondo, debido a las vacancias de Sn^{2+} , que se promueve por la susceptibilidad a la oxidación en condiciones ambientales. Estas dos perovskitas resultan ser inestables al oxidarse fácilmente, en condiciones ambientales, para formar el catión tetravalente (M^{4+}), haciéndolos malos candidatos para su uso en celdas solares.^[37]

Para ayudar al desarrollo de perovskitas 3D con estructura cúbica AMX_3 , se han realizado investigaciones computacionales, para encontrar un elemento que pueda sustituir al Pb. Ejemplos de estas investigaciones, fueron las realizadas por Filip y Giustino^[38] y Korbel *et al.*^[39] en sus investigaciones realizaron una combinación sistemática de elementos de toda la tabla periódica con cálculos de teoría del funcional de la

densidad (DFT). Esta investigación empezó con 32 000 posibles compuestos de perovskitas 3D; Korbel, en su estudio encontró 199 estructuras termodinámicamente estables con estructura cúbica, de las estructuras termodinámicamente estables se encontró que los elementos de Sn y Ge, son los mejores candidatos para la sustitución de plomo. En ambas investigaciones, se llegó a la conclusión que en este tipo de perovskitas, las perovskitas de plomo poseen las mejores propiedades optoelectrónicas.^[40]

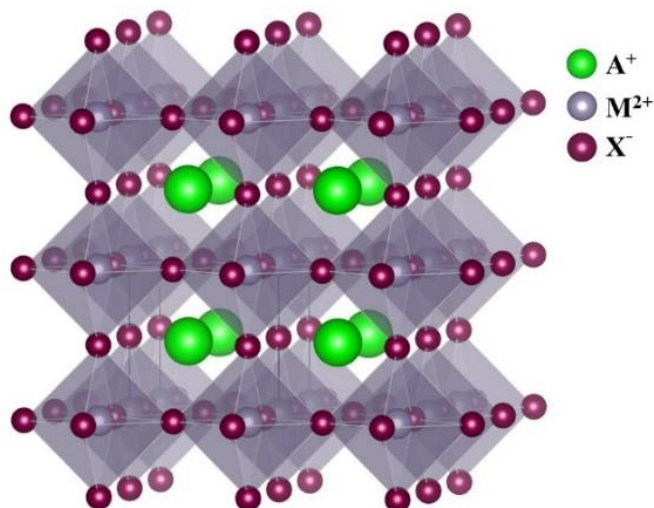


Figura 3. Estructura 3D de la perovskita libre de plomo de tipo I con fórmula AMX_3 .

Para aumentar la estabilidad, al igual que las de plomo, se han reportado perovskitas laminares 2D que poseen propiedades metálicas, aunque presentan una baja conductividad, incluso menor a su análogo 3D. Estas perovskitas se han utilizado como absorbentes en celdas solares como es el caso de la serie de perovskitas Ruddlesden–Popper $(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Sn_nI_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) y con una eficiencia de conversión de energía de 2.5%, esta eficiencia se logró con el miembro de la serie Sn_4I_3 .^[37]

Otras propuestas, las cuales permiten la formación de estructuras laminares, y utilizando elementos amigables con el ambiente, abundantes y económicos; llevó al uso de metales de transición, por su abundancia en la naturaleza. Por esta razón, Cortecchia *et al.*^[41] desarrollaron una serie de perovskitas 2D utilizando $MA_2CuCl_xBr_{4-x}$, este material permite formar fácilmente películas delgadas debido a su alta solubilidad en disolventes polares, además de tener una alta estabilidad, pero con baja eficiencia de conversión de energía; actualmente celdas solares con perovskitas 2D de cobre tienen una eficiencia de conversión de 0.2%.^[42]

Tipo II. Perovskitas con metales trivalentes con fórmula $A_3M_2X_9$.

El uso de metales con valencia 3+, tales como Bi^{3+} y Sb^{3+} , resulta en materiales más estables. Para preservar la neutralidad forman estructuras laminares con fórmula $A_3M_2X_9$, (**Figura 4**). Sin embargo, el uso de estos metales, implica la formación de un número mayor de vacancias del sitio metálico, que se forman en la

dirección $\langle 111 \rangle$ de la estructura cúbica de la perovskita, que conlleva a la disminución de la dimensionalidad estructural y electrónica, obteniendo una mayor banda prohibida (>2 eV), masas efectivas grandes y bajo rendimiento fotovoltaico ($< 2\%$).^[14,43]

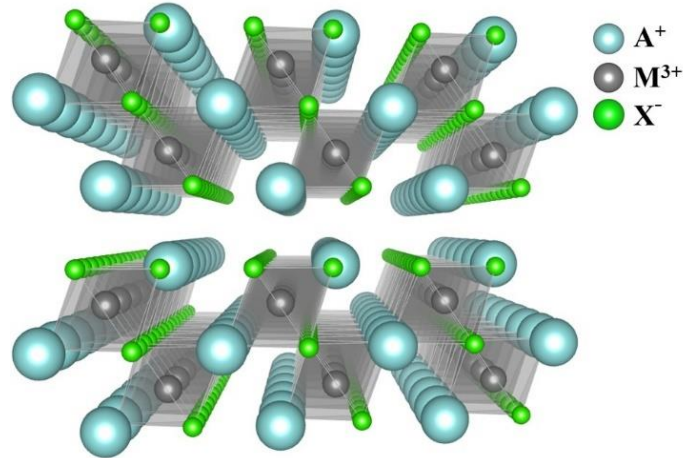


Figura 4. Estructura laminar de la perovskita libre de plomo del tipo II con fórmula $A_3M_2X_9$.

Tipo III. Perovskitas con metales tetravalentes con fórmula A_2MX_6 .

Considerando la sensibilidad a la oxidación del Sn^{2+} , se ha propuesto el uso de Sn^{4+} , obteniendo perovskitas con una composición A_2MX_6 , (**Figura 5**), esta estructura se define como una estructura de baja dimensionalidad (0D) con vacancias ordenadas, siendo una solución más estable a la exposición a condiciones normales de presión y temperatura.

De estas perovskitas con Sn^{4+} , la más estudiada es $Cs_2Sn^{4+}I_6$, la cual posee buenas propiedades fotoeléctricas con una banda prohibida directa entre 1.26 a 1.62 eV, dependiendo del método de síntesis, y un coeficiente de absorción alto de 10^5 cm^{-1} , pero con baja solubilidad en disolventes polares, dificultando la formación de películas delgadas. Actualmente este tipo de estructuras, han tenido una eficiencia máxima de 2.1%, para lograr esta eficiencia se utilizó el compuesto $Cs_2SnI_{6-x}Br_x$.^[44]

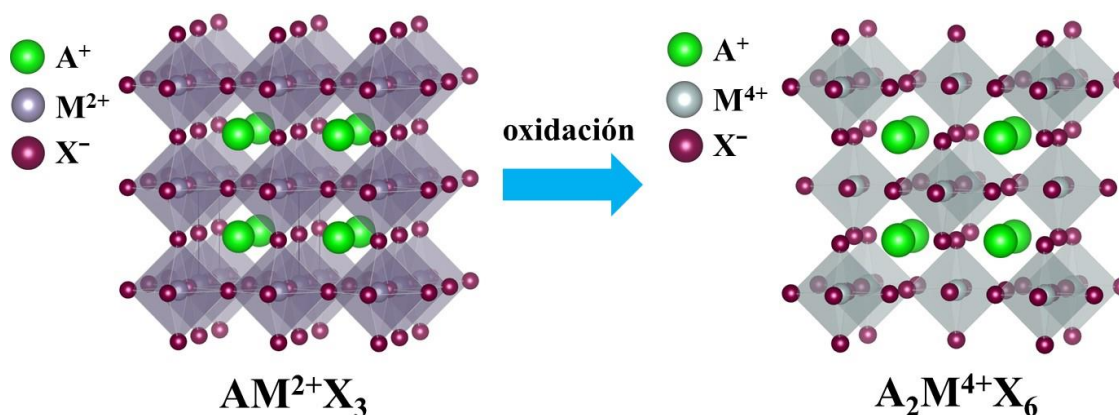


Figura 5. Estructura de la perovskita libre de plomo de tipo III con fórmula A_2MX_6 , obtenida a partir de la oxidación de una perovskita de tipo I.

Además del uso de Sn^{4+} , también se han reportado perovskitas de esta familia utilizando elementos de transición, utilizando Pd^{4+} y Ti^{4+} , siendo elementos no tóxicos y resultando estructuras muy estables. En caso de Ti^{4+} , se investigó una serie de perovskitas con composición $\text{Cs}_2\text{TiI}_x\text{Br}_{6-x}$; en este material se puede modular la banda prohibida entre 1.38 y 1.78 eV que depende de la cantidad de los halógenos en la estructura. Mientras que la perovskita $\text{Cs}_2\text{Pd}^{4+}\text{Br}_6$, tiene una banda prohibida de 1.6 eV, junto con una buena respuesta a la luz.^[45,46] Ambas perovskitas prometen ser un buen candidato para aplicaciones en celdas solares, tal es el caso de la perovskita de Cs_2TiBr_6 , que ha mostrado una eficiencia de conversión energética de 3.2%.^[47]

Tipo IV. Perovskitas dobles tridimensionales con metales mono- y trivalentes con fórmula $A_2M^I M^{III} X_6$.

En esta categoría, se encuentran las perovskitas dobles tridimensionales, (**Figura 6**), que tienen la forma $A_2M^I M^{III} X_6$, (A = catión monovalente, M^I = catión monovalente, M^{III} = catión trivalente, X = Cl, Br). En las perovskitas dobles, M^I y M^{III} , se alternan para la sustitución de los sitios de Pb, formando estructuras 3D,^[48] siendo propuestas alternativas con alta estabilidad, y usando elementos abundantes y menos tóxicos, un ejemplo de este tipo de perovskitas son $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Br, Cl) y $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, con la desventaja de que poseen una brecha de banda prohibida grande al igual que altas masas de transporte efectivas.^[14]

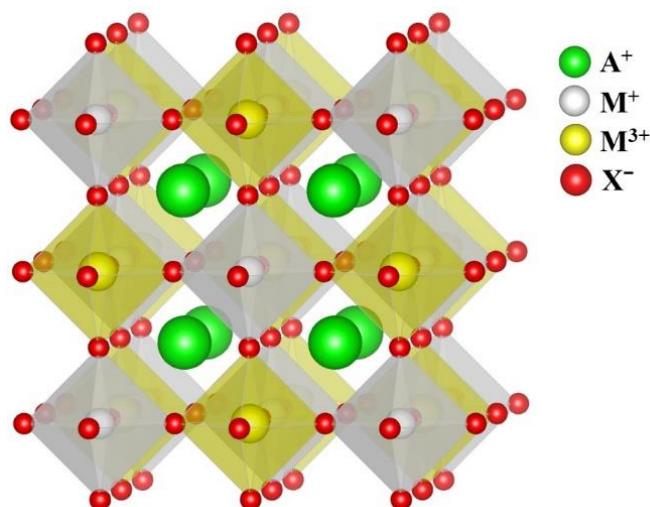


Figura 6. Estructura doble tridimensional de una perovskita libre de plomo del tipo IV con fórmula $A_2M^I M^{III} X_6$.

Otra desventaja de este tipo de estructuras es la dificultad de formación de películas delgadas, por su baja solubilidad. De las pocas perovskitas reportadas con aplicación en celdas solares, se ha obtenido una eficiencia del 2.23%, utilizando la perovskita $Cs_2AgBiBr_6$,^[13] la cual tiene una banda prohibida con transición indirecta entre 1.83 eV a 2.19 eV, dependiendo del método de síntesis.^[49]

Debido a que estas perovskitas usualmente son de transiciones de banda prohibida indirecta; Slavney *et al.*^[50] demostró que usando Tl^+ como dopante, en la perovskita que tiene como composición $Cs_2AgBiBr_6$, forma estructuras del tipo $Cs_2(Ag_{1-a}Bi_{a-b})Tl_xBr_6$ ($x = a + b = 0.075$), estas perovskitas tienen una banda prohibida directa con un valor de banda prohibida 1.47 eV. Se especula que este cambio de transición de indirecta a directa se debe por el incremento del carácter de los orbitales $6s^2$ y $6p^0$, recuperando la banda prohibida directa.

Tipo V. Perovskitas dobles laminares con metales di- y trivalentes con fórmula $A_4M^II M^{III}_2 X_{12}$.

Una combinación entre las perovskitas con estructura del tipo II y IV, se encuentra la perovskita $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ (**Figura 7**), sintetizada en 2017 por nuestro grupo de investigación (Vargas *et al.*^[15]). Esta perovskita posee vacancias al igual que el tipo II, formando estructuras laminares y con la ventaja de poder incorporar dos metales con diferente valencia cada uno, al igual que la perovskita del tipo IV, con la diferencia que los metales tienen estado de oxidación 2+ y 3+.

Al incorporar cobre en la estructura disminuye la banda prohibida con transición directa de 1 eV. La ventaja de esta perovskita es que posee una alta estabilidad a la humedad, altas temperaturas y radiación ultravioleta. Además de tener la ventaja de tener varios métodos de síntesis los cuales son económicos y sin alterar las propiedades ópticas; estos pueden ser por disolución, molienda y reacciones en estado sólido.^[15,51]

Al tener la ventaja de una fácil síntesis y una banda prohibida adecuada, hace que esta estructura sea un posible candidato para su uso en celdas solares; pero al igual que las perovskitas dobles, posee una baja solubilidad en diferentes disolventes lo que dificulta la formación de películas.

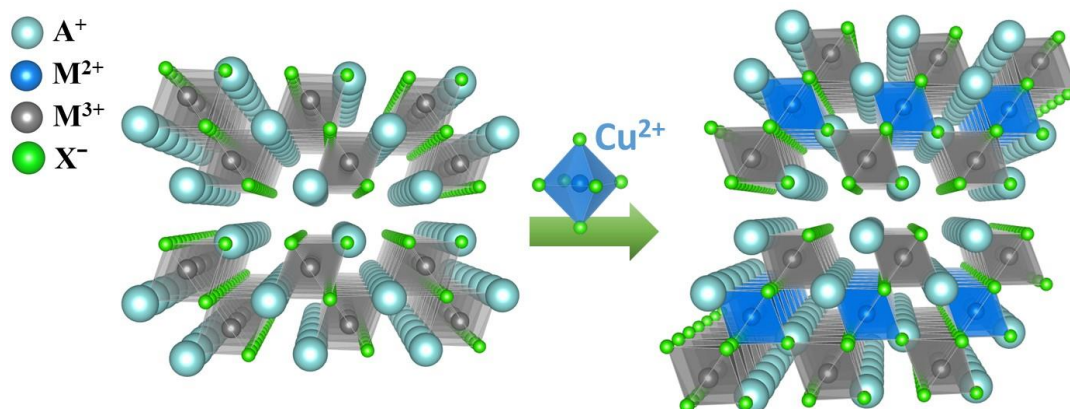


Figura 7. Estructura doble laminar de perovskita libre de plomo del tipo V con fórmula $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

Ya que es reciente la síntesis de esta perovskita, hasta la fecha, solo se han reportado estudios computacionales, Tang *et al.*^[14] sustituye el Cu^{2+} por Ge^{2+} y Sn^{2+} , para ver si resultan en estructuras más estables y como se modulan sus propiedades electrónicas al incluir elementos de la misma familia que el plomo. En otros estudios, Xu *et al.*^[52] sustituye el Cu^{2+} por metales con valencia divalente, al igual que el catión trivalente y el halógeno; con la finalidad de encontrar un material semiconductor de tipo *p*, el estudio realizado empieza con 54 estructuras posibles; donde realizan una serie de pasos para descartar estructuras, quedando con un total de 7 estructuras como buenos candidatos con propiedades de semiconductores de tipo *p*.

2.4 Perovskitas y la química computacional

Para ayudar al desarrollo de nuevos materiales y si se considera que el número de materiales conocidos representa solo una fracción pequeña de las múltiples combinaciones que se pueden realizar; y para su desarrollo en el laboratorio implicaría un alto costo, rendimiento y sustentabilidad. Por esto, el avance en el desarrollo tecnológico en computadoras, programas y metodologías computacionales ha ayudado a la investigación en ciencia de materiales, ya que es posible realizar simulaciones o aproximaciones accesibles para la investigación.^[53]

Con el rápido desarrollo de las computadoras y métodos teóricos, como la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés, *Density Functional Theory*), es utilizado para el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de los materiales en ciertas áreas; en caso de las perovskitas, la mayoría de los artículos están enfocados en las propiedades estructurales, defectos y ópticas, principalmente de perovskitas híbridas de

plomo. Y los enfoques más recientes se basan en predecir la estabilidad y propiedades de perovskitas libres de plomo, así como su estabilidad contra el calor y humedad, como el entendimiento y control de la histéresis de fotocorriente.^[54]

Para estudiar y predecir las propiedades de estos materiales se debe de tomar en cuenta el modelo y la descripción teórica para su estudio, que dependerá de varios elementos, como son: la estructura del material, el tamaño del modelo del cristal, el tipo de potencial debido a sus interacciones entre los átomos, el tiempo de cálculo, etc.^[55] Por esta razón en este capítulo se hablará de los métodos computacionales a utilizar en el desarrollo de este proyecto de investigación.

2.4.1 Teoría del Funcional de la Densidad

En la química computacional existen varias técnicas para calcular las geometrías y energías de las moléculas, estas pueden ser, mecánica molecular, métodos *ab initio*, y métodos semiempíricos. En las últimas dos aproximaciones se necesita calcular una función de onda de la molécula, la que a su vez no se considera un valor medible o un valor observable.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una aproximación alternativa a la teoría de estructura electrónica, que se fundamenta en que la densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$, está directamente relacionada con las propiedades de las moléculas o materiales a estudiar. En otras palabras, el principio de DFT es calcular la energía y otras propiedades del estado fundamental a partir de la densidad electrónica.^[56]

A diferencia de las funciones de onda, la densidad electrónica es una función de sólo tres coordenadas, siendo una información físicamente observable y a su vez, calculable a partir de una solución de funciones de onda de la ecuación de Schrödinger. Al ser un observable físico, la densidad electrónica puede ser medible, tales como difracción de rayos X o difracción de electrones. En cambio, la función de onda es solo una conveniencia matemática para calcular propiedades observables.

Este campo de la mecánica cuántica se basa en dos teoremas matemáticos fundamentales, provistos por Hohenberg y Kohn, junto con la derivación de un conjunto de ecuaciones de Kohn y Sham. El primer teorema de Hohenberg y Kohn es: “la densidad electrónica del estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, de un sistema de electrones determina la energía del potencial externo, $v(\mathbf{r})$ ”. Este teorema indica que puede existir un mapeo uno a uno entre la función de onda del estado basal y la densidad electrónica o densidad de carga del estado basal.^[57]

El llamado primer teorema de Hohenberg y Kohn especifica que para una densidad $n(\mathbf{r})$, existe un solo potencial externo, $v(\mathbf{r})$. El teorema inverso es la mecánica cuántica, en donde, $v(\mathbf{r})$ determina la función de onda después de resolver la ecuación de Schrödinger, y de esta se obtiene la densidad $n(\mathbf{r})$. Esto significa

que, en principio, se puede prescindir de la función de onda, con la densidad es suficiente para obtener todas las propiedades del estado base.

Para una mejor comprensión del teorema, se necesita describir qué es un funcional, que está relacionado al concepto de función. Una función toma como argumento el valor de una o más variables y da como resultado un número único para estas variables. Un funcional es similar, pero el argumento es una o más funciones, dando como resultado un número único para esta o estas funciones. Un ejemplo elemental del funcional es el área bajo la curva, definida por la integral de la función que describe la curva.

En el caso que nos concierne, la función de la que depende el funcional de la energía es la densidad electrónica, $n(r)$. El resultado de Hohenberg y Kohn define la energía del estado basal, E , expresado como $E[n(r)]$, por este motivo se le conoce como DFT.^[57]

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que “la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía es la verdadera densidad electrónica correspondiente a la solución total de la ecuación de Schrödinger”. Si se conociese la forma exacta del funcional de la energía, entonces se podría variar la densidad electrónica hasta que la energía del funcional sea minimizada, dando una prescripción para encontrar una densidad electrónica relevante.^[57]

El problema es que no se conoce el funcional exacto; donde existen algunas expresiones aproximadas para el funcional (p. ej. Thomas-Fermi), pero los resultados hasta la fecha son malos. Kohn y Sham^[56] encontraron una alternativa práctica, definiendo el funcional en términos de las funciones de onda de un sistema ficticio: un sistema de fermiones que interactúan con el campo externo $v(r)$, pero no entre sí, y que tienen la misma densidad $n(r)$, que el sistema de electrones reales. Una forma útil para escribir el funcional descrito por Hohenberg y Kohn en términos de una función de onda por electrón es:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocido}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}], \quad \dots (1)$$

donde se divide el funcional en un conjunto de términos. El término “conocido” se describe como:

$$E_{conocido}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad \dots (2)$$

$$+ \int V(r)n(r)d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{ion}.$$

Nótese que el primer término de la ecuación 2, es el valor medio de la energía cinética, no de los electrones, sino del sistema ficticio de fermiones no interactuantes, (la energía cinética de los electrones interactuantes se expresa mediante la función de onda multielectrónica). Esta ecuación se divide en cuatro términos, en donde el término en la primera integral define la energía cinética de los electrones, la segunda integral define la interacción coulombica entre los electrones y los núcleos, la tercera integral es la interacción coulombica

entre los pares electrónicos, y, por último, E_{ion} , son las interacciones coulómbicas entre los pares de los núcleos.^[57]

En el caso de la ecuación 1; $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ es el funcional de intercambio correlación, donde se incluyen todos los efectos mecano-cuánticos que no se incluyen en el término “conocido”. Una aproximación a la energía de intercambio correlación E_{XC} , fue propuesta por Kohn y Sham, para encontrar la densidad electrónica correcta que puede expresarse en forma que involucre un conjunto de ecuaciones en donde cada ecuación solo involucre un electrón:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad \dots (3)$$

En la ecuación se definen tres potenciales V , V_H y V_{XC} . El potencial V aparece en la parte “conocida” del funcional de energía total, definiendo la interacción entre un electrón y el conjunto de núcleos atómicos. El segundo potencial se conoce como el potencial de Hartree y se define como:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r'. \quad \dots (4)$$

Este potencial describe la repulsión coulómbica entre los electrones y la densidad electrónica definida por todos los electrones del sistema, es decir, nos ayuda a saber la distribución de carga electrónica del sistema. El potencial de Hartree incluye la contribución de auto-interacción debido a que electrón es parte de la densidad total electrónica, por lo tanto, involucra la interacción coulómbica entre el electrón y el mismo.^[57]

El potencial V_{XC} se definen las contribuciones de intercambio correlación de las ecuaciones de cada electrón, es decir, se define como la derivada funcional de la energía de intercambio correlación:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)}. \quad \dots (5)$$

Por lo tanto, para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, primero se necesita definir el potencial de Hartree, y para definirlo se necesita saber la densidad electrónica. Pero para encontrar la densidad electrónica, se necesita saber las funciones de onda de un electrón, y para esto se necesita resolver las ecuaciones de Kohn y Sham. Por lo tanto, para comprender cómo se resuelve, se debe tratar como un problema iterativo que consta de los siguientes pasos:^[57]

1. Primero se define un valor inicial de prueba de la densidad del electrón, $n(r)$.
2. A partir de esta densidad prueba se resuelven las ecuaciones de Kohn y Sham, para encontrar las funciones de onda de partículas individuales, $\psi_i(r)$.
3. Se calcula la densidad electrónica del paso 2, con la siguiente ecuación:

$$n_{KS}(r) = \sum_i f_i \psi_i^*(r) \psi_i(r). \quad \dots (6)$$

4. Se compara la densidad electrónica calculada, $n_{KS}(r)$, con la densidad electrónica utilizada para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, $n(r)$. Si las densidades son las mismas, entonces esta es la densidad electrónica del estado basal, y puede ser utilizada como la energía total; si son diferentes, la densidad electrónica de prueba se actualiza y regresa al paso 2.

2.4.2 Funcionales de intercambio correlación

Los resultados de Kohn, Hohenberg y Sham muestran que el estado basal puede encontrarse al minimizar la energía de un funcional de energía, por lo que se requiere encontrar la solución de auto consistencia de un conjunto de ecuaciones de partícula simple. Para resolver las ecuaciones de Kohn–Sham se necesita especificar el funcional de intercambio–correlación, $E_{XC}[\{\psi_i\}]$. Cuya forma exacta no es conocida.^[57]

Afortunadamente, existe un caso donde el funcional puede ser derivado exactamente, y se deriva de la teoría del gas electrónico. En este caso, la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio; eso es, $n(r) = \text{constante}$, proveyendo una forma práctica de usar las ecuaciones de Kohn–Sham. Para lograr esto, se propone un potencial de intercambio–correlación en cada posición para ser el potencial conocido de intercambio–correlación a partir del gas electrónico uniforme en la densidad electrónica observada en una posición:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = V_{XC}^{electron\ gas}[n(r)]. \quad \dots (7)$$

Esta aproximación solamente utiliza la densidad local para definir el funcional, y se conoce como aproximación local de la densidad (LDA). En estos funcionales, el gas electrónico homogéneo es conocido con una alta precisión para todos los valores de la densidad electrónica, n . Usualmente, en los funcionales LDA se utiliza una función continua que se ajusta adecuadamente a valores conocidos de $V_{XC}^{electron\ gas}(n)$.^[56]

La siguiente aproximación de los funcionales de Kohn–Sham es la aproximación del gradiente generalizado (GGA). La idea general de estos funcionales es que las densidades electrónicas reales no son uniformes, así que si se incluye la información de la variación espacial de la densidad electrónica se puede crear un funcional con una mayor flexibilidad para la descripción de ciertos materiales. En GGA, el funcional de intercambio–correlación se expresa usando tanto la densidad electrónica local y el gradiente en la densidad electrónica:

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}[n(r), \nabla n(r)]. \quad \dots (8)$$

Los funcionales GGA más utilizados son los funcionales Perdew–Wang 91 (PW91) y el funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Usualmente se supone que los funcionales GGA son más precisos que los funcionales LDA, al incluir más propiedades físicas.

2.4.3 Funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)

En este proyecto se utilizó el funcional HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof),^[58,59] este funcional se construyó a partir del funcional PBE y una porción que combina el intercambio exacto en dos componentes, es decir, el decaimiento espacial de la interacción de intercambio de HF se acelera mediante la sustitución de un potencial completo coulombico $1/r$ con un potencial proyectado. En el funcional HSE, se divide el potencial coulombico para el intercambio en componentes de corto alcance (SR, del inglés *short range*) y otro de largo alcance (LR, del inglés *long range*):

$$\frac{1}{r} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad \dots (9)$$

donde la primera fracción indica el componente de SR y la siguiente fracción el de LR, y el parámetro proyectado ω define la separación de alcance. La energía de intercambio correlación se calcula como:

$$E_{XC}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad \dots (10)$$

donde $E_x^{HF,SR}$ es la parte SR del intercambio de HF, $E_x^{PBE,SR}$ y $E_x^{PBE,LR}$ son los componentes de SR y LR del funcional de PBE obtenidos por integración del modelo de intercambio de huecos de PBE, y E_c^{PBE} es la energía de correlación de PBE. El parámetro a es la constante de combinación de HF que se deriva de la teoría de perturbaciones, mientras que ω se obtuvo como valor máximo óptimo para un conjunto de materiales. En la versión estándar de HSE06, $a = 0.25$ y $\omega = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

Es posible describir las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de las perovskitas libres de plomo de tipo $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mn}$) mediante el uso de cálculos computacionales DFT, y así compararlo con resultados experimentales; con la finalidad de obtener una metodología para predecir las propiedades de la familia de perovskitas de fórmula $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_{12}$.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para realizar cálculos DFT que nos permitan describir correctamente las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de perovskitas dobles libres de plomo con fórmula $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$. Dicha metodología nos permitirá reproducir y entender las propiedades antes mencionadas de materiales ya conocidos y proponer nuevos posibles compuestos, así como conocer sus posibles propiedades.

3.2.2 Objetivos particulares

- Generar una metodología que nos permita describir correctamente la estructura electrónica de perovskitas libres de plomo con fórmula $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mn}$).
- Comparar la energía total del sistema para identificar la estructura magnética más estable de ambos sistemas, y obtener las estructuras de banda y densidad de estados de cada una de las configuraciones magnéticas propuestas.
- Generar las estructuras de perovskita mixtas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.50, 0.25$) y estudiar la tendencia en las propiedades electrónicas y banda prohibida de estos compuestos.
- Comparar las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de los resultados obtenidos para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 1.0, 0.5, 0.25, 0.0$) con resultados experimentales.
- Proponer nuevas estructuras de perovskitas con fórmula $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$, y seguir un criterio de selección para analizar estos nuevos compuestos, este criterio analizará el empaquetamiento iónico del sistema cristalino, así como su estabilidad termodinámica.
- Realizar el estudio de las posibles propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de las perovskitas que hayan pasado los criterios de selección.

Capítulo 4. Metodología

La metodología planteada en este proyecto se divide en dos partes principales. La primera parte es el desarrollo y validación experimental de una metodología computacional para la descripción de las propiedades de estructura electrónica de las perovskitas con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$). Una vez validada dicha metodología, se realizaron una serie de pasos para seleccionar estructuras estables de entre 60 posibles nuevos materiales con fórmula general $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$, donde $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$, M^{II} son metales de transición y X son los haluros. Lo anterior nos permitió seleccionar la mayor cantidad de estructuras estables, para realizar estudios posteriores para predecir sus posibles propiedades electrónicas y magnéticas.

4.1 Detalles computacionales

Los cálculos DFT para este proyecto se realizaron utilizando el código Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP).^[60,61] Las optimizaciones estructurales fueron realizadas con el funcional PBEsol,^[62] y con el funcional HSE06.^[63,58] Se utilizaron los pseudopotenciales de onda proyectada aumentada (PAW, del inglés *projector augmented wave method*)^[64] con una energía de corte de 330 eV y una malla de puntos k para la zona de Brillouin de $4 \times 4 \times 2$, centrada en el punto Γ . Con estos parámetros, el error en las fuerzas y energías totales es menor de $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ y 10 meV (0.53 meV/átomo), respectivamente. El ajuste de los parámetros empleados en este proyecto se discute en el *Anexo 1*.

4.2 Perovskita doble laminar $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

4.2.1 Estructura cristalina

Para la primera parte del proyecto, se estudiaron las perovskitas libres de plomo con fórmula $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$), donde las dos estructuras cristalográficas de las perovskitas ya han sido reportadas por el grupo de investigación.^[15,65] En el caso de la perovskita de cobre, ($\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$), cristaliza en un grupo espacial monoclinico $C2/m$ (*Figura 8A*), mientras que la perovskita de manganeso, ($\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$), cristaliza en el grupo espacial trigonal $R\bar{3}m$ (*Figura 8B*). Las posiciones cristalográficas de la perovskita de cobre y manganeso se muestran en el *Anexo 2*.

Ambos compuestos forman estructuras laminares muy semejantes, conocidas como perovskitas $\langle 111 \rangle$, debido a la formación de vacancias metálicas en la estructura del metal de transición. La diferencia entre grupos espaciales de las dos estructuras se debe a que el átomo de cobre presenta distorsión Jahn–Teller, deformando al octaedro $[\text{CuCl}_6]$, y como consecuencia, disminuye la simetría de la estructura cristalina.

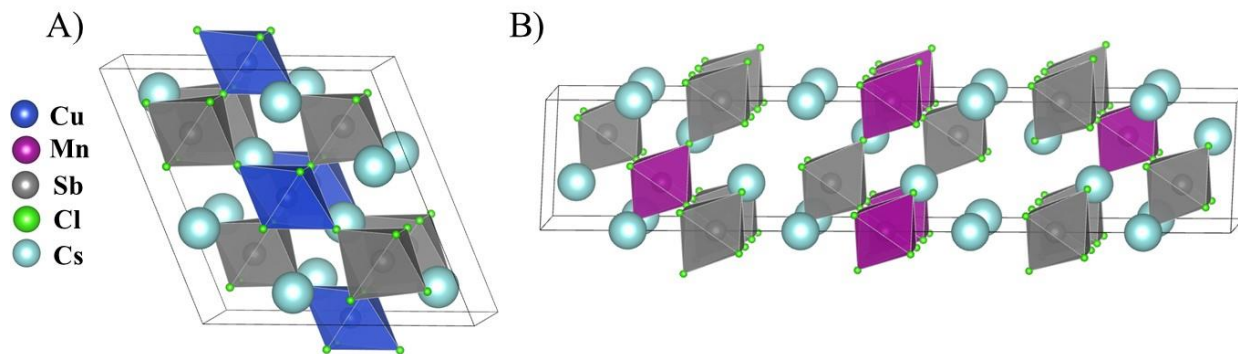


Figura 8. Estructura cristalina de las perovskitas de cobre, ($\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$), con grupo espacial monoclinico $C2/m$ (A), y manganeso, ($\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$), con grupo espacial trigonal $R\bar{3}m$ (B).

Para realizar los cálculos DFT, se obtuvo la celda primitiva de ambas estructuras, es decir, la estructura que tiene el mínimo número de átomos en cierto volumen que describe la estructura cristalográfica, esta se logró utilizando el código *SeeK-path*,^[66] este código permite crear la celda primitiva de acuerdo a definiciones estándar de cristalografía; en donde en su forma primitiva, ambas estructuras tienen el mismo número de átomos y parámetros similares, como se muestra en la **Figura 9A**. Aparte de generar la celda primitiva, el código sugiere una trayectoria para la zona de Brillouin, mostrando los puntos de alta simetría; la zona de Brillouin generada se muestra en la **Figura 9B**. La comparación de los parámetros de red de las celdas experimentales y de la celda primitiva se muestran en la **Tabla 1**.

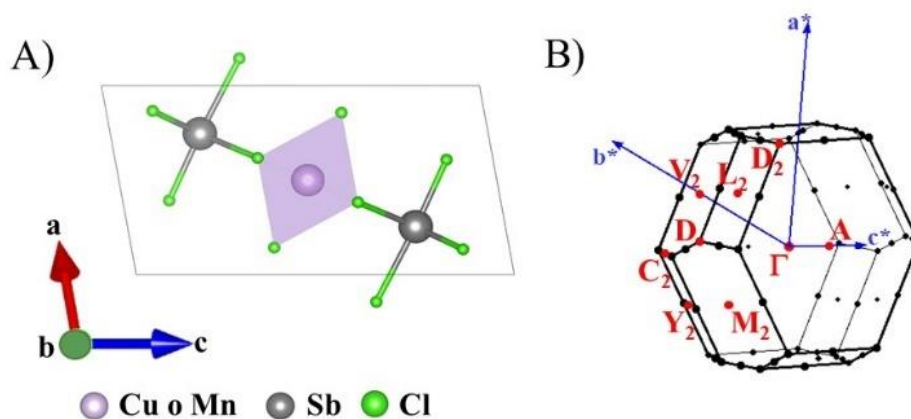


Figura 9. Celda primitiva de $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{III}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($M = \text{Cu}, \text{Mn}$) (A), zona de Brillouin con los puntos de alta simetría marcados en rojo (B). Los átomos de Cs fueron omitidos para mayor claridad.

Tabla 1. Comparación de los parámetros de red de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$), tanto la estructura experimental y la celda primitiva.

	$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$		$\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$	
	Experimental ^[15]	Celda primitiva	Experimental ^[65]	Celda primitiva
Grupo espacial	$C2/m$	-	$R\bar{3}m$	-
Sistema cristalino	Monoclínico	-	Trigonal	-
a (Å)	13.026	7.472	7.477	7.477
b (Å)	7.327			
c (Å)	13.006	13.006	36.302	12.848
α	90°	70.96°	90°	73.08°
β		109.04°		106.91°
γ	111.982°	121.30°	120°	120°
Volumen (Å³)	1151.0	575.5	1752.4	585.8

4.2.2 Configuración magnética

Debido a la presencia de metales con electrones desapareados y con la finalidad de tener una descripción precisa en los cálculos DFT, se debe considerar la configuración magnética. Wang *et al.*^[67] realizó un estudio semejante para la perovskita de cobre, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, donde propuso las siguientes configuraciones: no magnética (NM), es decir, se realizan cálculos no polarizados de espín, ferromagnética (FM), y para el estudio de éstas se utilizó la celda primitiva (**Figura 10A**) y antiferromagnética (AFM), donde se utilizaron superceldas de $1 \times 1 \times 2$ y $2 \times 2 \times 1$.

Además de las configuraciones NM y FM, en este trabajo, se propusieron dos o tres configuraciones antiferromagnéticas (que depende del metal de transición); dividiéndose en dos tipos, el primero, denotado como AFM I; donde cada plano de M (111) es ferromagnético con magnetización alternada, en otras palabras, el carácter AFM es interplanar (**Figura 10B**). Para esta configuración se realizó una supercelda de $1 \times 1 \times 2$ de la celda primitiva. Para las otras configuraciones antiferromagnéticas, dependerá del metal a utilizar, estas configuraciones pueden ser AFM II (**Figura 10C**) y/o AFM III (**Figura 10D**), para estas configuraciones se construyó una supercelda de $2 \times 2 \times 1$ de la celda primitiva. Para describir de forma general esta configuración, tanto AFM II como AFM III tienen un antiferromagnetismo intraplanar. En el caso de AFM II la dirección ferromagnética está entre los primeros vecinos con una alternancia en dos direcciones intraplanares, mientras que AFM III la alternancia de espín es en la dirección de primeros vecinos.

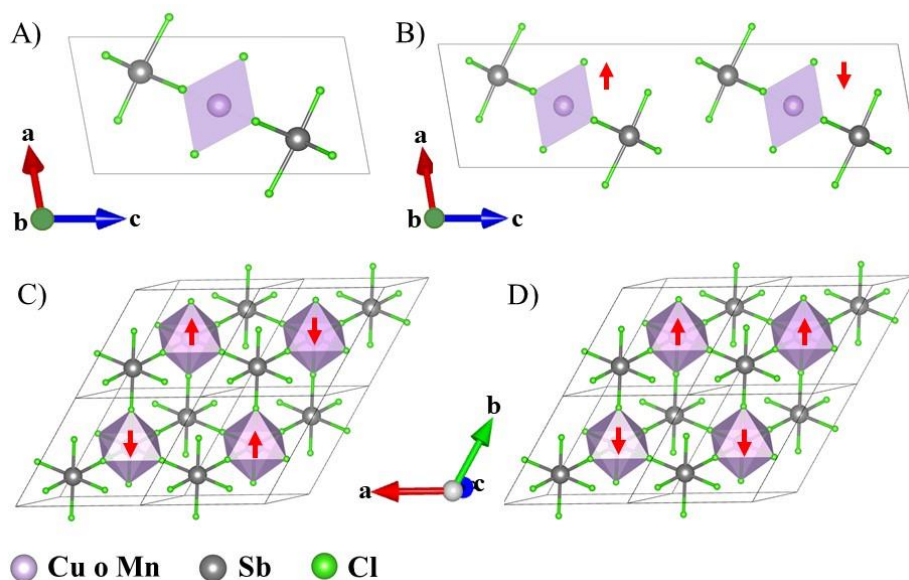


Figura 10. Estructura de la perovskita $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mn}$); celda primitiva (A), configuraciones AFM I (B), AFM II (C) y AFM III (D), en donde las flechas rojas denotan dirección del espín. Los átomos de cesio se omitieron para mayor claridad de las estructuras.

La configuración AFM II solo aplica para la perovskita de cobre, al presentar distorsión Jahn-Teller; como consecuencia de esta distorsión se tienen dos distancias diferentes entre los octaedros de cobre, (**Figura 11A**), presentando dos direcciones antiferromagnéticas intraplanares. AFM II es ferromagnética en la dirección de primeros vecinos, es decir, el que está a una distancia de 7.3267 Å y la configuración AFM III tiene alternancia de espín en la misma dirección. En el caso de manganeso (**Figura 11B**), la distancia entre los octaedros $[\text{MnCl}_6]$ se mantiene constante con un valor de 7.4766 Å, por lo que solo tiene una configuración intraplanares, denotada como AFM III. En otras palabras, cuando $\text{M} = \text{Mn}$, AFM II y AFM III son equivalentes, por lo que sólo se estudió una configuración intraplanares, denotada como AFM III.

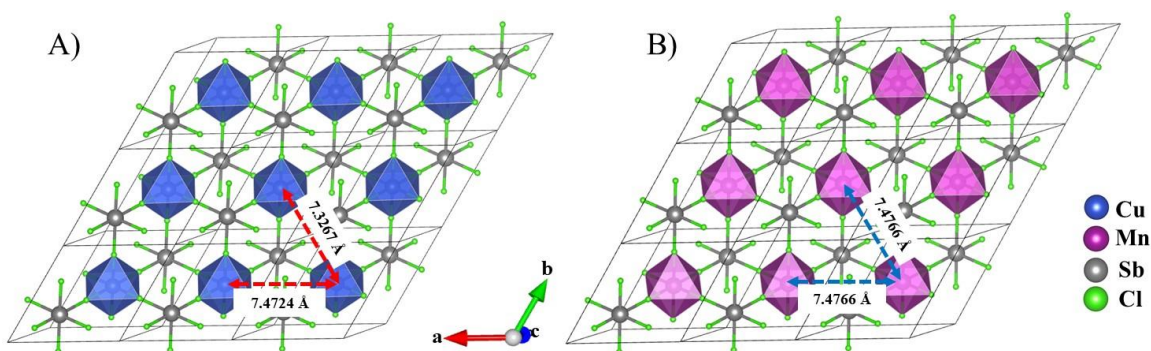


Figura 11. Distancia entre los átomos metálicos en las estructuras de la perovskita de cobre (A) y manganeso (B). Los átomos de Cs se omitieron para mayor claridad.

4.2.3 Estructuras mixtas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$)

Para estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas al incorporar cobre a la estructura, se eligieron aquellas composiciones donde la concentración de cobre fuera menor o igual a la de manganeso, en otras palabras, se estudiaron las concentraciones de $x = 0.25$ y 0.50 .

En los casos donde hay una mayor concentración de manganeso ($x = 0.25$), (**Figura 12A**), se espera que los parámetros se parezcan a la perovskita individual de manganeso. Para esta estructura se partió de una supercelda $2 \times 2 \times 1$, sustituyendo un átomo de manganeso por uno de cobre.

En cambio, para la perovskita con $x = 0.5$, se utilizó una supercelda de $2 \times 2 \times 1$, en donde se empleó el código SOD (*Site Occupancy Disorder*),^[68] este código permite modelar sólidos y superceldas con diferentes composiciones en sitios desordenados generando varias estructuras, donde se eligió para su comparación la perovskita de la **Figura 12C**, al ser la estructura en donde se alternan en el vecino más cercano los átomos de cobre y manganeso.

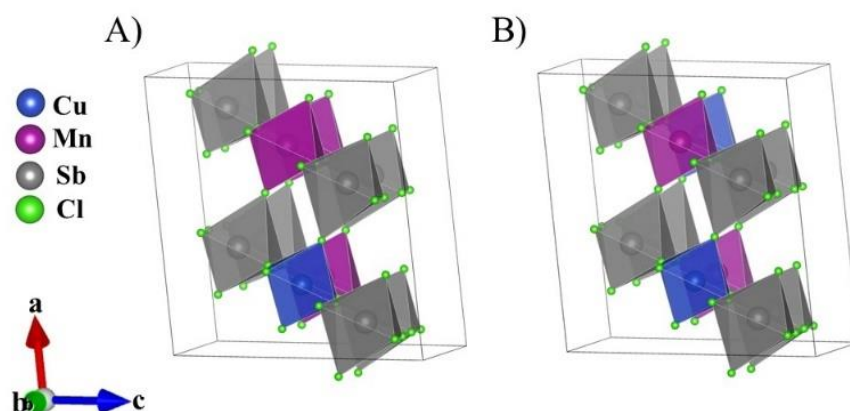


Figura 12. Estructuras de perovskita con composiciones mixtas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, $x = 0.25$ (A) y $x = 0.50$ (B). Los átomos de cesio fueron omitidos para mayor claridad de las estructuras.

Para la estructuras de perovskita con $x = 0.25$, se estudiaron tres configuraciones magnéticas, las cuales son: las configuraciones NM, FM y ferrimagnéticas (FiM), este último es cuando los espines están alternados, pero sin anular la magnetización por completo de los espines, lo que es de esperarse en estos casos debido a la discrepancia en el número de electrones desapareados en Cu (1) y Mn (5). En caso de la estructura con $x = 0.5$, se estudiaron las configuraciones magnéticas NM, FM, FiM y dos configuraciones antiferromagnéticas (AFM II, AFM III).

4.3 Predicción de posibles estructuras de perovskita con fórmula $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$

Para estudiar las diferentes composiciones posibles de la perovskita con forma $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$, se pretendió modificar uno o varios de sus componentes para analizar la diversidad estructural de esta familia de perovskitas, por lo que se propuso la sustitución de los átomos A^+ , M^{II} y X , donde el átomo monovalente, A^+ , se eligió Cs y Rb; para el catión divalente M^{II} , se propusieron diferentes metales de transición ($M^{II} = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$), M^{III} se mantuvo constante con Sb^{3+} y como X^- se usaron los haluros, (Cl, Br y I).

Para seleccionar los materiales viables se utilizaron dos principales criterios de selección, empaquetamiento iónico y estabilidad termodinámica, los cuales se detallan en los siguientes puntos:

1. **Estructura cristalina y empaquetamiento iónico:** el primer criterio que deben cumplir las diferentes combinaciones de átomos es el criterio de estructura cristalina. Para esto se utilizaron dos factores, los cuales son: el factor de tolerancia de Goldschmidt (t), y el factor octaédrico (μ); estos criterios de tolerancia son bastante utilizados como una forma fácil de identificación de posibles estructuras de perovskitas, en donde se evalúa la estructura cristalina en términos de empaquetamiento iónico.^[69] Aunque originalmente el factor de tolerancia y el factor octaédrico fueron creados para perovskitas de fórmula AMX_3 , más recientemente, Xu *et al.*^[52], modificaron las ecuaciones para considerar estructuras de perovskitas tipo: $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$. Es así como para que estos materiales sean estables, el factor de tolerancia efectiva (t_{eff}) debe estar en el intervalo 0.81 a 1.11; y el factor octaédrico efectiva (μ_{eff}) entre los valores 0.41 y 0.90. Estas dos relaciones están dadas por las ecuaciones:

	$t_{eff} = (R_A + R_X) / \sqrt{2} \left\{ \frac{R_{M^{II}} + 2R_{M^{III}}}{3} + R_X \right\}$... (11)
	$\mu_{eff} = (R_{M^{II}} + 2R_{M^{III}}) / 3R_X$... (12)

En donde $R_A, R_{M^{2+}}, R_{M^{3+}}$ y R_X son los radios iónicos de Shannon^[70] de los átomos A^+, M^{II}, M^{III} y X^- , respectivamente.

2. **Estabilidad termodinámica:** La estabilidad de los compuestos que pasaron el primer criterio de selección se calculó como la entalpía de descomposición (ΔH_{dec}), es decir, la estabilidad en contra de las posibles reacciones de descomposición, y se calcula como la diferencia de energía entre los productos (compuestos binarios o ternarios) y reactivos (perovskita); un valor positivo de ΔH_{dec} significa un resultado endotérmico en la reacción, en otras palabras, se requeriría administrar energía al material para su descomposición.^[71] Por el contrario, un valor negativo indicaría un resultado exotérmico; sugiriendo que dicho material no sería estable en condiciones normales.

Para esta sección, se optimizaron todos los compuestos, tanto productos como reactivos, con el funcional PBEsol, con una energía de corte de 330 eV y para las perovskitas propuestas se utilizó una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$. Donde se consideraron dos configuraciones magnéticas, NM y FM, para estudiar el efecto en la energía al considerar una configuración más estable.

Al elegir un cierto número de estructuras con ambos filtros de selección, se procedió a optimizar las estructuras con el funcional HSE06, con una energía de corte de 330 eV con una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$ centrada en el punto Γ ; con el mismo funcional se calcularon la estructura de bandas y densidad de estados (DOS), de cada una de las perovskitas propuestas, donde se consideraron las siguientes configuraciones magnéticas NM, FM y AFM III.

Capítulo 5. Resultados y discusión

Los resultados que se presentan a continuación se dividen en tres partes, las cuales consisten en: 1) obtención de las propiedades y caracterización del sistema de perovskita con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 1.0, 0.0$); 2) posteriormente se realizará la comparación de los resultados obtenidos para estas perovskitas junto con resultados experimentales, donde se analizará la estructura obtenida, así como las propiedades ópticas, de estructura electrónica y magnéticas de estos materiales; y por último 3) se propone estudiar la diversidad estructural de esta familia de perovskita con la finalidad de encontrar nuevos posibles compuestos estables, así como la predicción de las posibles propiedades de estos compuestos hipotéticos.

5.1 Estructuras de tipo perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 1.0$)

5.1.1 Resultados con el funcional HSE06

Inicialmente se plantearon las posibles configuraciones magnéticas de los sistemas a estudiar, ya que al involucrar elementos de transición que poseen electrones desapareados en su configuración electrónica, es necesario tomar en cuenta su configuración magnética para una descripción más precisa de las propiedades del sistema. Tal es el caso de Cu^{2+} que tiene una configuración $3d^9$, mientras que el Mn^{2+} tiene una configuración $3d^5$, es decir, se consideraron como uno y cinco electrones desapareados, respectivamente.

Para recordar, en este tipo de perovskitas se han propuesto cinco configuraciones magnéticas las cuales son: una configuración no magnética (NM), una ferromagnética (FM), y tres configuraciones antiferromagnéticas (AFM I, AFM II y AFM III). Cada una de estas configuraciones magnéticas serán estudiadas individualmente y se compararán entre ellas y con resultados experimentales para así, determinar que configuración magnética nos permite reproducir mejor a los materiales en cuestión.

Al no tener una buena descripción de las propiedades de estructura electrónica de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 1.0, 0.0$) utilizando el funcional PBEsol, (ver *Anexo 4*), se decidió probar el uso de funcionales híbridos. Se sabe que en estudios DFT, tanto LDA o GGA tienen ciertas limitaciones en describir las propiedades magnéticas de los materiales que tienen estados electrónicos fuertemente localizados. Este error limita a DFT en predecir las propiedades electrónicas de sistemas fuertemente correlacionados donde el intercambio aproximado favorece erróneamente la deslocalización de la carga.^[72]

Mientras que, los funcionales híbridos incluyen una porción del intercambio de Hartree-Fock (HF), y como consecuencia mejoran los resultados de los funcionales GGA. Este tipo de funcionales, debido al intercambio de HF y a la resolución de las integrales de HF incrementa drásticamente el tiempo de cómputo,^[72] donde el funcional empleado en esta parte del proyecto fue el funcional HSE06.

La configuración NM no logra abrir una brecha de banda prohibida, tanto para la perovskita de cobre como de manganeso, dando como resultado un comportamiento metálico para ambas perovskitas, caso similar se presentó con el funcional PBEsol.

Por su parte, la configuración FM logra abrir una brecha de banda prohibida para las dos perovskitas. Para la perovskita de cobre ($x = 1.0$), la banda prohibida presenta transición indirecta con un valor de 1.47 eV, excediendo por 0.47 eV el valor reportado experimentalmente. El momento magnético local de los orbitales d de Cu es $0.61 \mu_B$, a diferencia del obtenido con PBEsol, éste se aproxima al reportado experimentalmente para el CuO, con un valor de $0.68 \mu_B$.^[73]

En el caso de la perovskita de manganeso ($x = 0.0$), abre una banda prohibida con transición de banda directa con un valor de 3.31 eV, superando por 10% al valor obtenido experimentalmente de 3.0 eV. Y su momento magnético local correspondiente a los orbitales d de manganeso tiene un valor de $4.516 \mu_B$, el cual tiene una buena aproximación al reportado para MnO, con un valor de $4.58 \mu_B$.^[74]

En cambio, para las configuraciones AFM de ambos metales de transición, se presenta una diferencia pequeña entre la transición indirecta o la transición directa de banda prohibida; esta diferencia no excede los 25 meV, siendo la única excepción la configuración AFM I para la perovskita individual de cobre, que presenta una banda prohibida indirecta de 1.52 eV con una diferencia de 468 meV con la banda de transición directa. De todas las configuraciones magnéticas propuestas, se observa un mayor valor de banda prohibida en la configuración AFM III, con valores de 1.89 eV y 3.56 eV para cobre y manganeso, respectivamente.

Si comparamos la diferencia de energía entre la banda prohibida con transición directa e indirecta que se tiene una mínima diferencia en todos los casos de la perovskita de Mn^{2+} ; mientras que en la perovskita de Cu^{2+} , conforme la alternancia de espín se aproxima entre octaedros $[MCl_6]$, es decir, en las configuraciones AFM intraplanares, las bandas se van reduciendo, es decir, en AFM I y AFM II, se tienen bandas mucho más dispersas que en AFM III, esta dispersión de bandas genera una menor diferencia entre la transición directa y la transición indirecta. (Ver *Anexo 5*, para la estructura de bandas y densidades de estado de cada configuración magnética, correspondiente a cada perovskita).

El momento magnético local de todas las configuraciones AFM es muy similar al obtenido para una configuración FM. Los valores correspondientes de banda prohibida tanto como transición directa e indirecta y momento magnético local se resumen en la **Tabla 2**.

Por último, con la energía relativa obtenida para cada configuración magnética, se puede estimar cual es la configuración que correspondería a cada perovskita; estas energías son las que se obtuvieron al optimizar todas las estructuras a su mínima energía; y para su comparación, la energía de la configuración NM se representa como el valor base, es decir, tiene un valor igual a cero. De acuerdo con esto, se puede decir que

la configuración AFM III, para ambos casos, es la configuración más estable. Las diferencias de energía por átomo para cada configuración se muestran en la **Tabla 2**. Este mínimo de energía para AFM III, también se obtiene comparando las energías con el funcional PBEsol, y coincide con lo reportado para la perovskita de cobre realizado por Wang *et al.*^[67]

De esta manera, se puede concluir que la configuración AFM III y el funcional HSE06 dan resultados más óptimos para la descripción de las perovskitas de cobre y manganeso.

Tabla 2. Valores de banda prohibida por transición directa e indirecta (eV), momento magnético local (μ_B) y energía relativa por átomo de todas las configuraciones magnéticas de las perovskitas de Cu y Mn, utilizando el funcional HSE06.

Configuración	Banda prohibida (eV)				Momento magnético local (μ_B)		Energía relativa por átomo (meV)	
	Cu		Mn		Cu	Mn	Cu	Mn
	Ind.	Dir.	Ind.	Dir.				
NM	0	0	0	0	0	0	0	0
FM	1.470	1.989	3.328	3.333	0.611	4.516	-23.177	-249.449
AFM I	1.521	1.989	3.415	3.419	0.611	4.517	-23.329	-249.515
AFM II	1.492	1.494	-	-	0.611	-	-23.287	-
AFM III	1.892	1.902	3.561	3.583	0.598	4.517	-24.129	-249.829
Experimental	1.0 ^[15]		3.0		0.68 ^[73]	4.58 ^[74]	-	-

5.1.2 Perovskita $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 1.0$) configuración AFM III

En los compuestos de perovskita de cobre y manganeso, a pesar de que la brecha de banda prohibida en la configuración AFM III supera por mucho el valor experimental, esta configuración es la de menor energía. Por lo tanto, nuestros resultados sugieren que la configuración AFM III es la configuración magnética más estable y, por lo tanto, presumimos que también representa la mejor descripción de los compuestos de cobre y manganeso. Lo anterior, concuerda con lo reportado para el compuesto de perovskita de cobre.^[67]

Por este motivo, en esta sección se detallará los resultados de estructura de banda, así como la densidad de estados para esta configuración. La estructura de bandas y la DOS para la configuración AFM III de las perovskitas de cobre y manganeso se muestran en la **Figura 13A** y **Figura 13B**, respectivamente.

En los cálculos de la perovskita de cobre en configuración AFM III, (**Figura 13A**), se tiene una banda prohibida indirecta con un valor de 1.89 eV, con una diferencia aproximadamente de 10 meV en el mínimo de la banda de conducción (CBM) para la transición directa, esta diferencia se ha observado al calcular experimentalmente la banda prohibida directa e indirecta de este compuesto, teniendo una diferencia de 170 meV a temperatura ambiente, pero esta diferencia de energía es muy pequeña para ser indistinguible de forma experimental.^[51] Los puntos de alta simetría para la transición de banda prohibida indirecta se

encuentran en los puntos de simetría D_2 y L_2 , para la VBM y CBM, respectivamente, mientras que la transición directa se encuentra en el punto de alta simetría L_2 .

En la densidad de estados parcial (pDOS), se observa que en el máximo de la banda de valencia (VBM) predomina el carácter p del Cl y un poco del carácter s de Sb, mientras que en la banda de conducción, se genera un estado intermedio, donde predomina el carácter de los orbitales d de antienlace del Cu, y en menor proporción el carácter p del Cl y s de Sb; esta generación de una banda intermedia se ha observado en perovskitas dobles de haluros de cobre, y se le atribuye a la absorción de transiciones $d-d$ dentro de los niveles d de cobre al disminuir la simetría del octaedro O_h a D_{4h} , debido al efecto de la distorsión Jahn–Teller.^[41]

Por su parte, la estructura de bandas de la perovskita de manganeso, (**Figura 13B**), presenta un comportamiento de banda prohibida con una transición indirecta con valor de 3.56 eV, en donde la VBM y CBM está en los puntos de alta simetría Γ y A, respectivamente; con una diferencia entre transición directa e indirecta de 22.5 meV. Mientras que la transición de banda prohibida directa se localiza en el punto de alta simetría A.

La VBM presenta en mayor proporción carácter de los orbitales p del Cl y a diferencia de la perovskita de cobre, esta perovskita presenta carácter de los orbitales d de Mn en la VBM; mientras que en CBM, presenta mayoritariamente carácter p del Sb y en menor proporción carácter p de Cl.

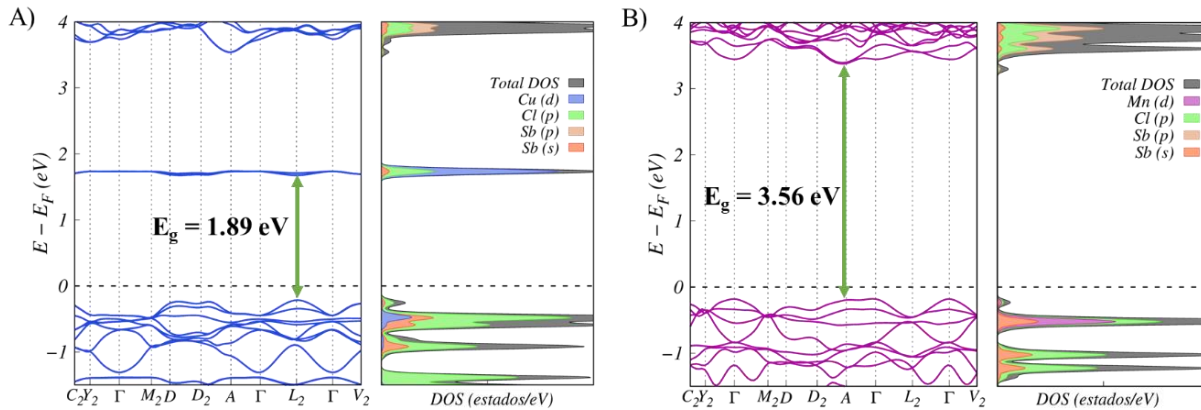


Figura 13. Estructura de bandas y pDOS obtenidas con el funcional HSE06 para la configuración AFM III de las perovskitas de cobre (A) y manganeso (B).

Cabe mencionar que la información que nos proporciona la densidad de estados (DOS), es el estudio electrónico donde se condensan las propiedades de los estados electrónicos de todas las posiciones posibles en el espacio recíproco en una forma simple, es decir nos dan la contribución de todos los átomos del sistema en el espacio recíproco, mientras que la estructura de bandas representa la energía de los estados electrónicos

disponibles a través de una serie de líneas en el espacio recíproco. Tanto las bandas como las densidades de estado deben coincidir tanto en brecha de banda prohibida, así como en el ancho de cada una de ellas.

5.2 Estructuras de perovskita con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$) y su comparación con resultados experimentales

En esta sección se hará la comparación entre los resultados obtenidos computacionalmente de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$), junto con los resultados obtenidos experimentalmente, donde se analizara la estructura cristalina obtenida, así como las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de esta familia de compuestos.

La síntesis en laboratorio de las perovskitas, fue realizada por la M. en C. Brenda Vargas, que pertenece al mismo grupo de investigación; la síntesis de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ se logra al precipitar la perovskita cuando se agrega la sal CsCl, en una disolución de HCl concentrado que contiene las sales, previamente disueltas, de Sb_2O_3 , CuCl_2 o MnO , según sea el caso. En caso de las perovskitas mixtas se varía la concentración de cada una de las sales precursoras de metales de transición, para la obtención de las diferentes relaciones Mn:Cu.

5.2.1 Propiedades magnéticas

Para corroborar la naturaleza magnética de estos compuestos, es decir, que los compuestos de cobre y manganeso tienen una configuración antiferromagnética, se obtuvo experimentalmente la susceptibilidad magnética (**Figura 14**) de estos compuestos para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$).

En caso de la perovskita de manganeso, se observa un comportamiento con θ negativa, lo que se especula un comportamiento antiferromagnético que cumple la ley de Curie-Weiss, validando nuestros resultados de comportamiento magnético. En caso de la perovskita individual de cobre, muestra un posible comportamiento antiferromagnético entre los átomos de Cu^{2+} , pero en este caso, la respuesta al descender la temperatura no sigue la ley de Curie-Weiss. Esta estructura se describe por paramagnetismo de Pauli; este comportamiento es indicativo de la deslocalización de carga que se excitan por la temperatura.

En las composiciones mixtas, no se observa un comportamiento diferente, es decir, el material en bulto sigue teniendo un comportamiento antiferromagnético; esto acorde a lo obtenido para la perovskita con composición $x = 0.50$, con una configuración más estable AFM III. Mientras que para la composición de $x = 0.25$ prefieren la configuración donde los espines estén alternados, pero al tener un modelo de estudio pequeño, no se pudo tener una configuración completamente antiferromagnética, por lo tanto, su configuración más estable es la configuración FiM. La energía relativa de las configuraciones magnéticas

para la identificación de la configuración más estable para valores de $x = 0.25$ y 0.50 , se muestran en la **Tabla 4**.

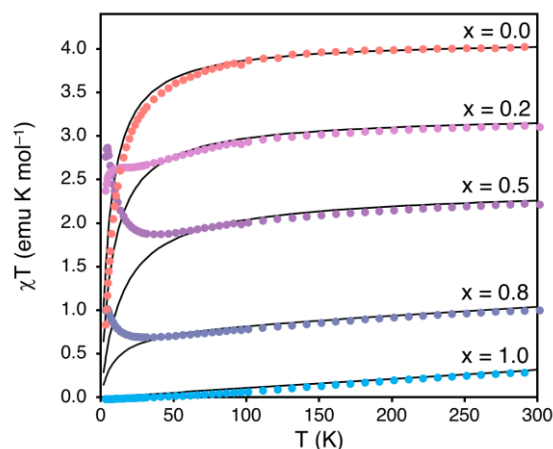


Figura 14. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética (χT) de los compuestos de perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$).^[63]

Para comprobar la naturaleza antiferromagnética de los compuestos, se realizaron los estudios de *field-cooled* (FC) y *zero-field-cooled* (ZFC), (**Figura 15**); estas se realizaron para $x = 0.20$ y 0.50 . En donde se observa que las curvas no bifurcan entre los datos obtenidos para FC y ZFC, que indica la ausencia de un ordenamiento ferrimagnético en un intervalo de temperatura entre 2 – 50 K, a pesar de que se esperaría un comportamiento ferrimagnético para $x = 0.20$, por la diferencia de espines que hay entre el cobre y manganeso.

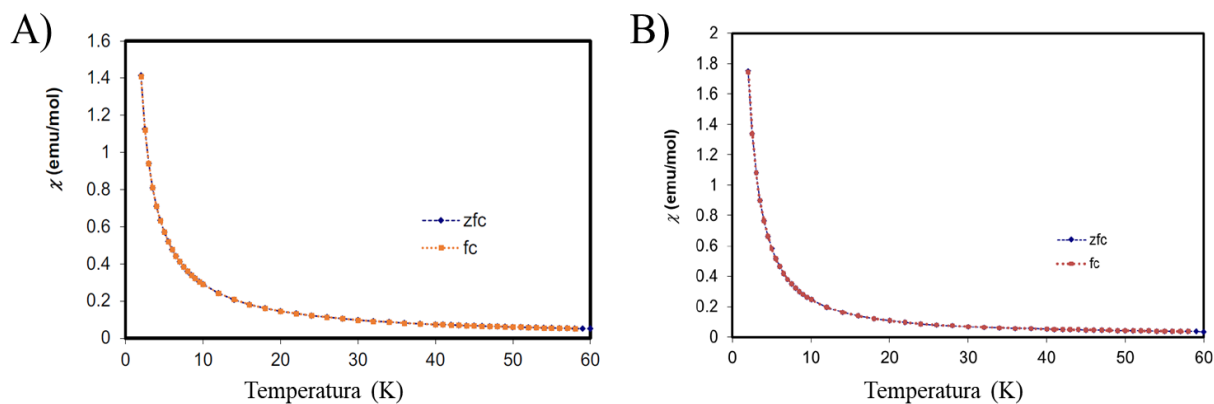


Figura 15. Datos experimentales de field-cooled (FC) y zero-field-cooled (ZFC) para las perovskitas de $\text{Cs}_4\text{Cu}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (A) y $\text{Cs}_4\text{Cu}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (B).^[63]

5.2.2 Estructura cristalina

Para comprender la información del grupo espacial de las composiciones mixtas de esta familia de perovskitas, se realizó análisis por difracción de rayos X de polvos utilizando la técnica de Rietveld, que es un análisis estructural para muestras policristalinas cuando no se cuenta con el monocristal, o como es nuestro caso, los metales de transición involucrados tienen densidades electrónicas similares, y como consecuencia, no se pueden distinguir el uno del otro por la técnica de rayos X de monocristal.

Los datos obtenidos con la técnica de Rietveld, (Ver *Anexo 7*) nos ayudaron para determinar la fase cristalina para las estructuras mixtas de perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$), (**Figura 16**). En donde este análisis indica que en concentraciones bajas de cobre, es decir, donde x está entre el intervalo 0.0 a 0.30, predomina un grupo espacial trigonal $R\bar{3}m$, propio de la perovskita individual de manganeso; mientras que en un intervalos donde la concentración de cobre es mayor, cuando x tiene valores entre 0.7 a 1.0, predomina un grupo espacial $C2/m$ de la perovskita individual de cobre. En otras palabras, a concentraciones mayores ya sea de manganeso o cobre, predominará el grupo espacial de la perovskita individual de este metal.

Por otro lado, cuando x está en un intervalo de 0.4 a 0.6, no hay una preferencia clara por el grupo espacial, es decir, se tiene una estructura desordenada entre ambos grupos, esa es la razón por la que se pudieron obtener valores para ambas fases, tanto trigonal como monoclinica dentro de este intervalo.

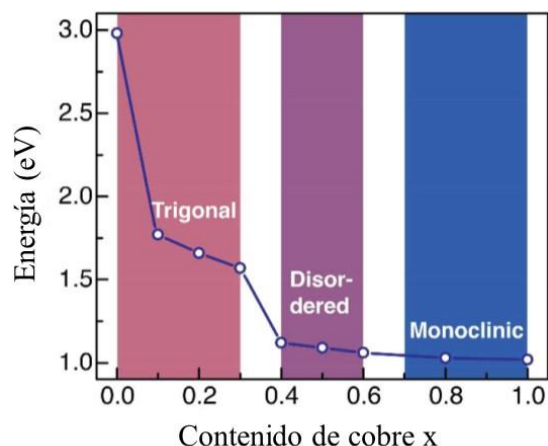


Figura 16. Banda prohibida óptica experimental de la perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, en función de la concentración de cobre. Los recuadros rosa, morado y azul son las áreas de las fases cristalinas de una composición dada.^[63]

El refinamiento de Rietveld para los compuestos $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ nos permite obtener datos sobre el grupo espacial y los parámetros de red, sin embargo, no fue posible distinguir los metales de transición por esta técnica y el ambiente químico que rodea a cada uno de ellos. Por lo tanto, se realizó el análisis de las

estructuras optimizadas con el funcional HSE06 para una mejor comprensión del comportamiento de estos materiales mixtos.

En la **Tabla 3**, muestra los parámetros de red obtenidos de la optimización con el funcional HSE06 para la estructura con $x = 0.0, 0.25, 0.50$ y 1.0 , los parámetros de red para las configuraciones FM y AFM no varían significativamente entre ellas; para su comparación se hará con las estructuras optimizadas con configuración FM. La configuración mostrada en esta tabla es de la configuración más estable donde $x = 0.0$ y 1.0 , es decir, AFM III.

Tabla 3. Distancias de enlace y parámetros de red de las perovskitas con fórmula $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$) obtenidas con el funcional HSE06 y con una configuración FM.

x	Parámetros de red					Volumen (Å ³)
	a = b	c	α	β	γ	
0.0	15.358	13.062	72.877	107.124	120.040	2508.31
0.25	15.198	12.966	73.228	106.906	119.959	2445.29
0.50	15.353	13.231	71.736	108.281	120.887	2496.85
1.0	15.425	13.419	69.893	110.106	121.944	2491.27

Para las perovskitas donde la concentración de manganeso es mayor, ($0 < x < 0.3$), predomina el grupo espacial trigonal $R\bar{3}m$ de la perovskita de manganeso individual, para su estudio se realizó una supercelda de $2 \times 2 \times 1$ de la celda primitiva de manganeso, sustituyendo un átomo de manganeso por uno de cobre, formando una estructura con $x = 0.25$ (**Figura 17A**).

En la estructura optimizada con el funcional HSE06, los parámetros de red entre $x = 0.0$ y 0.25 , no varían mucho entre las estructuras. En cambio, donde si se observa una variación en comparación con la perovskita individual de manganeso, es en la distancia de enlace entre el cloro y el manganeso (2.54 vs 2.46 Å, $x = 0.0, 0.25$, respectivamente); ya que presenta una ligera distorsión en los octaedros $[MCl_6]$ y más el octaedro vecino al octaedro de cobre. Mientras que en el octaedro de cobre no presenta una gran diferencia entre la distancia de enlace Cu – Cl; a pesar de que presenta distorsión de Jahn–Teller, que para el enlace menor se tiene una comparación de $x = 0.0$ y 0.25 de 2.30 vs 2.54 Å, mientras que en la distancia de enlace mayor se tiene para $x = 0.0$ de 3.015 Å y para $x = 0.25$ un valor de 2.588 Å, debido a que predomina un ambiente octaédrico en la estructura.

Al tener una concentración de cobre entre $0.4 < x < 0.6$, el análisis indica que se tiene una estructura completamente desordenada, es decir, no se tiene preferencia a un grupo espacial, ya sea el trigonal de manganeso o el monoclinico de cobre. Para esta estructura se sustituyó dos átomos de cobre en una supercelda de $2 \times 2 \times 1$ de manganeso, al ser la celda primitiva más grande y con octaedros perfectos (**Figura**

17C). En la estructura optimizada con $x = 0.50$, los átomos de cobre mantienen la distorsión Jahn–Teller con menor distancia de enlace a diferencia de la perovskita individual de cobre, donde uno de los enlaces se mantiene con el mismo valor, (2.30 Å), mientras que el enlace más largo, disminuye de 3.015 a 2.665 Å; mientras que los octaedros de manganeso se distorsionan ligeramente pero las distancias se mantienen similares a las obtenidas en la perovskita individual de manganeso (para $x = 0.0$, 2.54 Å). Al igual que la perovskita individual de cobre, se tienen dos distancias diferentes entre octaedros de cobre, con valor similar a la misma a la reportada para estructura con cobre, estos valores tienen una distancia de 7.682 Å y la otra de 7.573 Å.

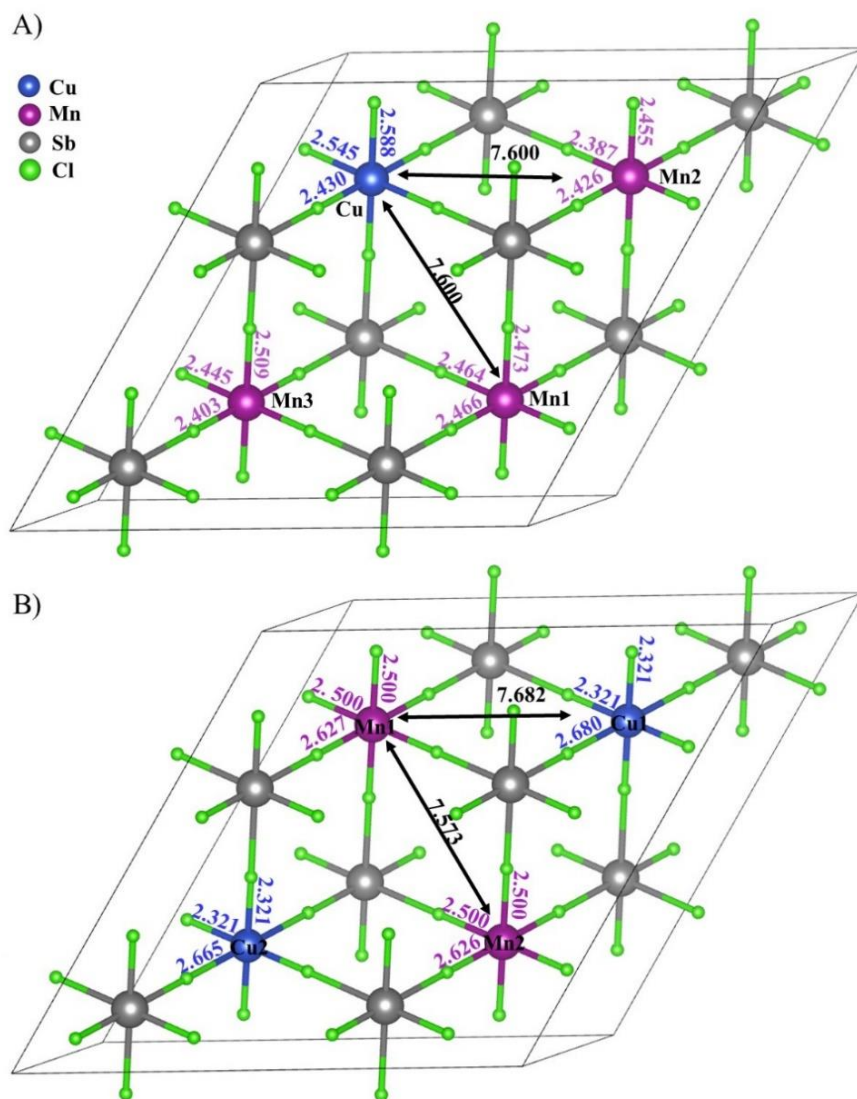


Figura 17. Distancia de enlace M – Cl obtenidas con el funcional HSE06 con una configuración FM para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (A) y $\text{Cs}_4\text{Mn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ (B).

5.2.3 Propiedades ópticas

Al analizar las estructuras optimizadas, se procedió a la comparación de los espectros de absorbancia experimentales de las muestras microcristalinas y el cómo se va modificando las propiedades ópticas conforme se incorpora cobre en la estructura de manganeso hasta obtener el compuesto de perovskita de cobre. Posteriormente se realizará la comparación de la banda prohibida y su efecto que tiene en la estructura de bandas, así como en la densidad de estados, al incorporar el cobre.

La **Figura 18A** presenta las muestras microcristalinas de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, en donde va aumentando la concentración de cobre en cada una de ellas. La muestra de manganeso, ($x = 0$), es un polvo color rosa claro, al incorporar pequeñas cantidades de cobre, las muestras se tornan a un color morado ($x = 0.002 - 0.1$). Este cambio de color en concentraciones muy bajas ($x < 0.1$), se consideran como dopantes; pero tienen un efecto evidente en el cambio de color, ya que modifica o altera la absorción de luz de estos compuestos, al igual que la brecha de banda prohibida, disminuyendo de 3 eV a 1.7 eV. Por esta observación experimental, se especula que la incorporación de cobre genera estados intermedios parcialmente ocupados de los orbitales d de antienlace del átomo de cobre, así como se muestra para la perovskita individual de cobre ($x = 1.0$).

El efecto en el cambio de la brecha de banda prohibida, se ha observado en perovskitas dobles con fórmula $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, donde utilizando TI^{3+} como dopante, disminuye la banda prohibida de 1.83 eV a 1.43 eV, al igual que nuestros resultados, el TI^{3+} genera un estado intermedio, cambiando la transición de banda prohibida, de indirecta a directa, así como la disminución de la misma.^[75]

Conforme va incrementando la concentración de cobre, los compuestos tornan a un color púrpura más oscuro, ($x > 0.1$), que, al llegar a concentraciones con un valor de $x > 0.6$, se tornan a un compuesto casi negro.

El espectro experimental de absorción de ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, (UV-vis-NIR, **Figura 18B**), la muestra de manganeso ($x = 0.0$) tiene un máximo de absorbancia alrededor de los 400 nm, que da como resultado una banda prohibida de 3.0 eV, mientras que la banda prohibida óptica del material de cobre ($x = 1.0$), da como resultado un valor de banda prohibida de 1.0 eV, esta disminución en la banda prohibida se debe a la formación de un pico de absorbancia en la longitud de onda de 900 nm, conforme aumenta la concentración de cobre en la muestra.

En esta familia de materiales, los que se encuentran en un intervalo de concentración de $x = 0.1$ a 1.0, absorben luz en la mayor parte de la región del visible del espectro, así como en el infrarrojo cercano, siendo esta absorción significativamente mayor que el intervalo de absorción observado en perovskitas de haluros de estaño o de plomo.^[76]

Al tener espectros de absorción se pueden obtener las gráficas de Tauc para determinar la banda prohibida óptica,^[77] (**Figura 18C**), éstas se calcularon como transiciones de banda prohibida directa, a pesar de que en la estructura de bandas para las perovskitas individuales tanto de manganeso como de cobre muestran una preferencia a transiciones de banda indirectas, pero con una diferencia mínima a la transición directa. Al presentar bandas anchas en el espectro de absorción se especula que sea de banda prohibida directa, al observarse este comportamiento en semiconductores de banda prohibida directa.^[51]

Además, en la gráfica de Tauc al igual que un cambio evidente en el color de las muestras, se observa que, al incrementar la concentración de cobre en la muestra, se observa un cambio no lineal en la banda prohibida, incluso en la incorporación de pequeñas cantidades de cobre. Este cambio no lineal se atribuye a un cambio en la celda cristalina mencionado en la sección anterior, ya que va disminuyendo la simetría de los cristales, cambiando el tipo de transiciones d – d de los metales de transición, es decir, de O_h a D_{4h} , (**Figura 16**).

En concentraciones menores al 50% se observan dos valores de banda, aproximadamente en ~ 1.5 eV y la otra alrededor de ~ 3 eV. Mientras que, en concentraciones mayores, estos dos picos son indistinguibles uno de otro, por lo que se considera solo una transición de banda prohibida. En concentraciones mayores al 60%, la banda prohibida permanece casi inalterable, en comparación de la perovskita de cobre individual, es decir, se tiene una banda prohibida de aproximadamente ~ 1 eV, a partir de esta concentración.

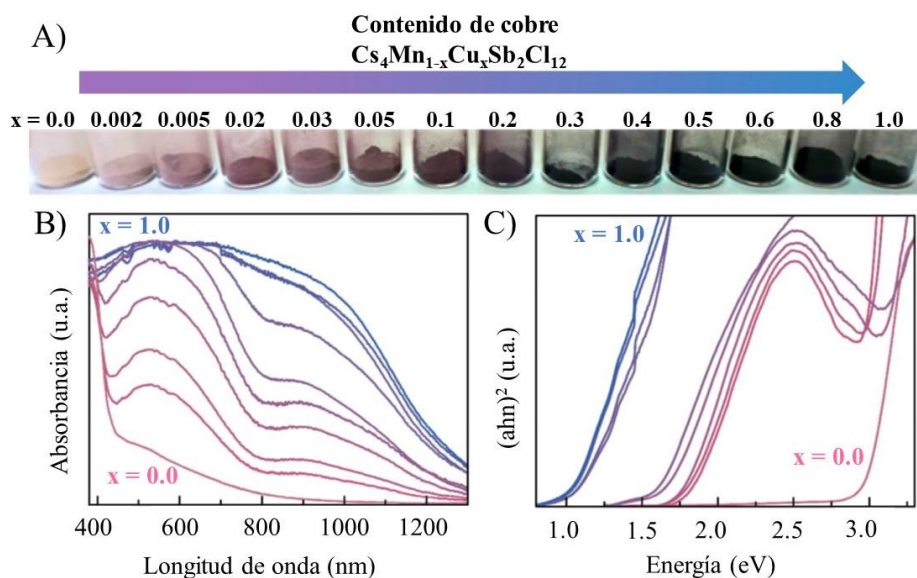


Figura 18. (A) Muestras microcristalinas de la perovskita $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$, con diferentes valores en x , (B) espectros de absorción experimental de las muestras $Cs_4Cu_xMn_{1-x}Sb_2Cl_{12}$, con valores de x de arriba (azul) hacia abajo (rosa), $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ y 0.0 ; (C) gráficas de Tauc de derecha (azul) a izquierda (rosa), $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ y 0.0 .^[63]

Para demostrar que en concentraciones menores a 50% de contenido de cobre, hay una disminución considerable de la banda prohibida, por la formación de estados intermedios debido a la incorporación de cobre a la estructura, se realizó el análisis de estructura de bandas y DOS de la perovskita $x = 0.25$ (**Figura 19A**), donde al igual que las perovskitas de composición individual se debe considerar la configuración magnética; en este caso la configuración más estable fue la configuración FiM. Cabe mencionar que para esta configuración se eligió que la alternancia de espín fuera entre los vecinos más cercanos, así como en la configuración magnética de las perovskitas individuales, AFM III.

La configuración FiM para $x = 0.25$, se tuvo una banda prohibida indirecta de 0.511 eV, y si se considera como una transición directa, tiene un valor de 0.564 eV, es decir, 52 meV mayor que la transición indirecta.

En la CBM, su comportamiento es muy similar al obtenido para la perovskita de individual de cobre, esta disminución en la banda prohibida, incluso a concentraciones bajas, se debe a la generación de una banda intermedia por la contribución de los orbitales d de antienlace de cobre. En cambio, al tener una alta concentración de manganeso, la VBM existe una contribución de los orbitales d de Mn, pero al igual que sus perovskitas individuales se observa una mayor contribución de los orbitales p de Cl.

Al aumentar la concentración de cobre en la estructura, es decir, $x = 0.50$, (**Figura 19B**); y para su comparación se utilizó la configuración AFM III, siendo el compuesto de menor energía en comparación de sus otras configuraciones propuestas (**Tabla 4**). Esta banda intermedia de orbitales d de antienlace, se desplaza a valores mayores de banda prohibida, obteniendo un valor de banda prohibida indirecta con un valor de 1.428 eV y una diferencia con la transición directa de 147 meV, obteniendo valores muy similares al de la perovskita individual de cobre ($x = 1.0$). Al igual que la densidad de estados obtenida para $x = 0.25$, las contribuciones en $x = 0.50$ en cada uno de los átomos involucrados es muy similar.

El comportamiento de la estructura de bandas para ambas composiciones es muy similar, en caso de la VBM, se localiza en el punto de alta simetría Γ , al tener una mayor contribución de los orbitales d del átomo de Mn, comportamiento observado en su perovskita individual. Mientras que, en la CBM, el punto de alta simetría se encuentra en L_2 en ambas concentraciones, así como en la configuración AFM III de la perovskita individual de cobre. Cabe mencionar que, si se considera una segunda banda prohibida en aproximadamente 3 eV, tiene un mínimo en la banda posterior al CBM en el punto de alta simetría A, en este caso, este mínimo se observa en las dos perovskitas individuales, al tener solo contribuciones por parte de los orbitales p de Sb y Cl.

En la **Tabla 4**, muestra los resultados obtenidos de banda prohibida (transición directa e indirecta), momento magnético local (μ_B) y energía relativa por átomo para cada una de las configuraciones de la perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$). Cabe mencionar que, los valores del momento magnético local, tanto

de Cu^{2+} como de Mn^{2+} son muy similares a los obtenidos para las perovskitas individuales, así como para sus óxidos respectivos. En estas perovskitas mixtas predomina aquella configuración magnética con alternancia de espines, ya sea, FiM para la perovskita con $x = 0.25$ y AFM III cuando $x = 0.50$, y como en las perovskitas individuales predomina la alternancia con primeros vecinos al igual que AFM III. La estructura de bandas y la densidad de estados para todas las configuraciones magnéticas correspondientes a cada una de las perovskitas mixtas, se muestran en el **Anexo 6**.

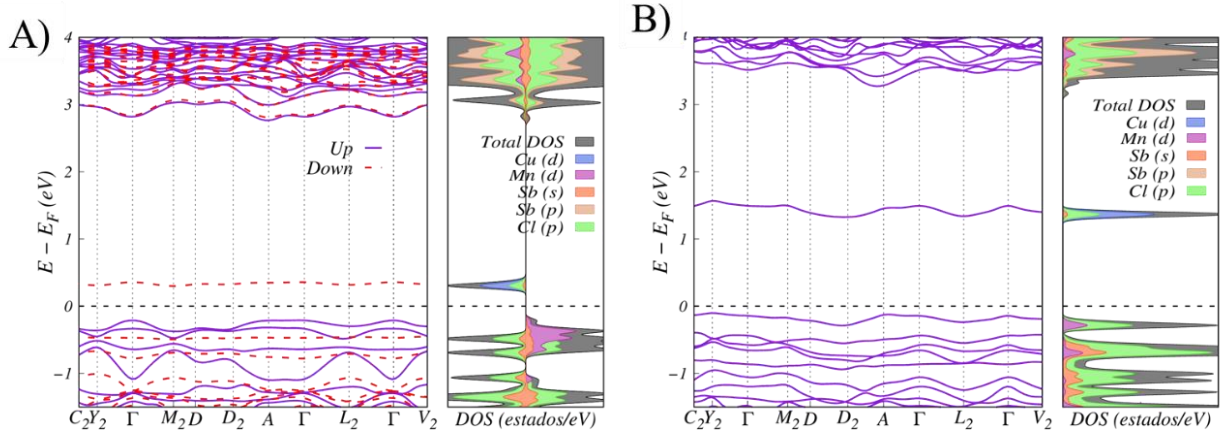


Figura 19. Estructura de bandas y pDOS obtenidas con el funcional HSE06 para las perovskitas con valores en x de 0.25 con una configuración FiM (A) y con valor de $x =$ de 0.50 con una configuración AFM III (B).

Tabla 4. Banda prohibida (eV), momento magnético local (μ_B) y energía relativa por átomo (meV/átomo) para cada una de las configuraciones magnéticas de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.5$).

Perovskita (x)	Configuración	Banda prohibida (eV)		Momento magnético local (μ_B)			Energía relativa por átomo (meV/átomo)
		Indirecta	Directa	Cu	Mn	Total	
0.25	NM	0	0	0	0	0	0
	FM	0.378	0.402	0.632	4.457	16	-156.780
	FiM	0.511	0.563	0.615	4.472	6	-157.063
	Exp. $x = 0.2 - 0.3$	1.64 – 1.76		0.68 ^[73]	4.58 ^[74]	0	-
0.5	NM	0	0	0	0	0	0
	FiM	1.081	1.082	0.628	4.51	8	-97.1222
	AFM - II	1.346	1.572	0.621	4.511	0	-97.3907
	AFM - III	1.428	1.575	0.621	4.511	0	-97.3909
	Exp. $x = 0.5$	1.09		0.68 ^[73]	4.58 ^[74]	0	-

5.2.4 Propiedades de estructura electrónica

Para entender el comportamiento de la estructura electrónica y validar nuestros resultados computacionales, se realizaron los estudios con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de banda de valencia (VB-XPS) junto con estudios de sincrotrón basados en espectroscopia de absorción (XAS) y emisión de rayos X (XES). Los espectros XAS fueron adquiridos en los modos de rendimiento de electrones totales (TEY, del inglés, *Total Electron Yield*) y de fluorescencia total (TFY, del inglés, *Total Fluorescence Yield*), en donde el modo TEY es más sensible en la superficie del material, mientras que TFY es más sensible en el material en bulto. Estos estudios, así como parte del análisis de los resultados fueron realizados por el Dr. Paul Olalde Velasco en el *Advanced Light Source (ALS)* del *Lawrence Berkeley National Laboratory* en Berkeley, California.

Antes de proceder al análisis de la evolución de estructura electrónica de estos materiales, se resumirá el proceso de energía que está involucrado en la técnica de XAS y XES, los cuales están directamente relacionados y proveen información complementaria de la estructura local. El proceso de energía que se produce en la técnica XES es en donde un hueco que fue creado en el proceso de absorción de rayos X se llena por un electrón de un orbital superior, usualmente se refiere como una consecuencia de la absorción de un fotón y por lo tanto se considera un proceso secundario. Mientras que XAS, es donde un electrón de las capas interiores se excita a un estado electrónico vacío por la absorción de un fotón incidente de rayos X.^[78] El esquema de la **Figura 20** muestra el proceso de ambas técnicas.

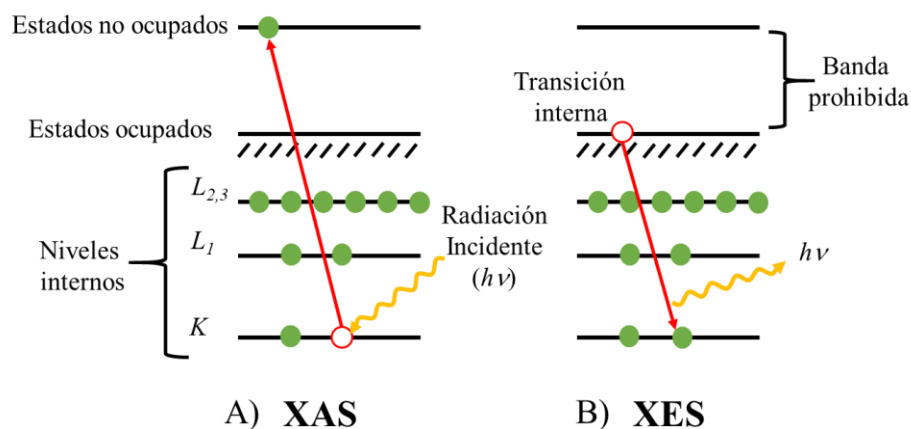


Figura 20. Representación esquemática de los procesos de espectroscopia de absorción de rayos X blandos, (XAS), (A) y de espectroscopia de emisión, (XES), (B).^[78]

En breve, tanto VB-XPS y XES nos dan información acerca de los estados ocupados de los materiales, en el primer caso nos da la información de la banda de valencia de todo el material, mientras que XES proporciona los estados ocupados *3d-4s* de los metales de transición. Esto a su vez nos permite realizar una comparación con las densidades de estado total y parcial obtenidas mediante nuestros cálculos DFT. Por

otro lado, XAS provee la información de los estados no ocupados de los metales, así como el estado de oxidación y el comportamiento alrededor de los cationes a estudiar, por lo que nos dará información complementaria del comportamiento de los metales dentro de la estructura cristalina. La descripción de los espectros de XES y XAS se muestran en el *Anexo 7*.

5.2.4.1 Alineación de energía a través de la hibridación entre el DOS calculado, VB-XPS y los espectros XES

Para la comparación de los espectros con los DOS calculados para las configuraciones más estables de las estructuras de perovskita, se realizó una combinación de los resultados XES con los VB-XPS. En este análisis se debe de tomar en cuenta varios factores, como es el desplazamiento de las bandas. Este alineamiento se realizó por el método de alineación de energía a través de la hibridación (por sus siglas en inglés, *EATH*) desarrollada por Olalde-Velasco *et al.*^[79] este alineamiento es una herramienta para caracterizar la evolución de la estructura electrónica de sistemas con metales de transición, a través de la hibridación de las bandas del metal *3d* con el ligante *p*, que se muestran en el borde K del ligando como en las líneas de emisión de rayos X de L_{α} del metal. Para realizar esta alineación de las muestras se realizaron los siguientes pasos:

1. Ajustar la banda de Cs *5p*, para $x = 0$ en -7.5 eV, y para $x = 1$ en -9 eV, junto con la banda que muestra una mayor intensidad en el VB-XPS. La asignación de los picos de VB-XPS se basan en cálculos reportados en la bibliografía para compuestos que contienen Cs,^[80,81] Cl^[82] y Sb^[83] y de la base de datos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X NIST.
2. Posteriormente se cambió al valor máximo que correspondería al VBM a la energía de fermi obtenida por los cálculos DFT. Al tener la configuración más estable de ambos compuestos, es decir, la configuración AFM III, estos deben corresponder a la suma de las contribuciones de espín.
3. Para un ajuste óptimo con los datos experimentales, la escala en el DOS para la perovskita de Cu se multiplicó por 1.17, mientras que la de Mn, no se multiplicó por ningún factor.
4. Normalizar a la intensidad máxima obtenida por DOS, tanto en VB-XPS como en XES para ambos compuestos. El mismo cambio de energía debe ser aplicable en los espectros XES.

Esta comparación de estructura electrónica se realizará en dos partes, la primera a energías cerca del nivel de fermi obtenido por los resultados DFT en un intervalo de -7 eV a 6 eV, y la segunda el análisis a energías menores de -7 eV. Con este alineamiento se observa que los cálculos obtenidos por DOS muestran un buen ajuste con los resultados experimentales, principalmente cerca del VBM para las perovskitas individuales (**Figura 21A,B**).

El ajuste realizado para la perovskita de manganeso para DOS y VB-XPS (**Figura 21A**, panel inferior), alrededor de una energía de -2 eV muestra una banda asimétrica, formando tres picos, estos picos también los muestra la perovskita de cobre (**Figura 21B**, panel inferior), están indicados con líneas negras en los espectros de VB-XPS para cada uno de los compuestos. Esta comparación con los valores experimentales, muestran que la contribución mayoritaria de la banda de valencia es principalmente de carácter $2p$ del Cl.

En caso de la perovskita de cobre, la banda de valencia muestra un incremento, donde comienza en una energía de -4 eV, con una diferencia de 2.5 eV con la obtenida para la perovskita de manganeso, esto trae como consecuencia, que el ajuste de la banda para Cs $5p$ se haya desplazado a valores de energía más bajos.

En caso de los espectros XES de ambas muestras es satisfactorio a energías menores de -2 eV. Ya que se observa un máximo para manganeso (**Figura 21A**, panel superior) un pico de Mn $3d$ y $4s$; mientras que la muestra de cobre presenta una banda mucho más ancha en XES, que corresponden a dos picos de pDOS de los orbitales d de este átomo.

Para el espectro XAS, que se muestra en la **Figura 21B** para la perovskita de cobre, es para confirmar la generación de una banda intermedia donde predomina principalmente los orbitales d de antienlace. Cabe mencionar, si comparamos la contribución de los orbitales s de Mn aproximadamente en 3.5 eV, se deben ajustar a los dos picos L_3 obtenidos por XAS.

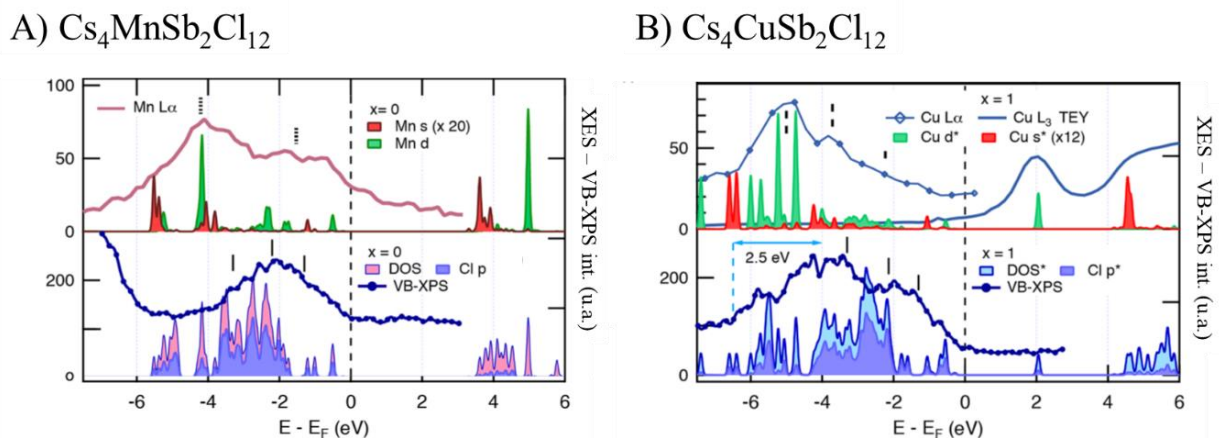


Figura 21. Espectroscopia de emisión de rayos X (XES, panel superior), espectroscopia de absorción de rayos X (XAS, panel superior, solo para la perovskita individual de cobre) para la perovskita de manganeso (A) y cobre (B). Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para la banda de valencia (VB-XPS, panel inferior del gráfico) contra la densidad de estados (DOS) para la perovskita de manganeso (A) y cobre (B).^[63]

La evolución de estructura electrónica a energías bajas, es decir, menores a -7 eV (**Figura 22**), no se ajustan a los máximos obtenidos para el obtenido para Cl $3s$, aproximadamente a -12 eV y -14.5 eV para la

perovskita de manganeso y cobre, respectivamente, desplazándose a menores energías para las dos perovskitas.

Mientras que el comportamiento del pico $5p$ de Cs, se adecua bien al cálculo, al mostrar en la perovskita de manganeso un doblete en la DOS, mientras que una banda ancha, con dos máximos en el VB-XPS de Cs $5p$ (**Figura 22A**); mientras que para la muestra de cobre solo muestra uno, tanto el DOS como el espectro VB-XPS (**Figura 22B**).

En este análisis, se observa claramente que la banda de valencia de cobre muestra un comportamiento, mucho más ancho cerca de la energía de Fermi, donde se ve desplazado la banda de Cs $5p$ a valores más negativos, es decir, 9.5 eV.

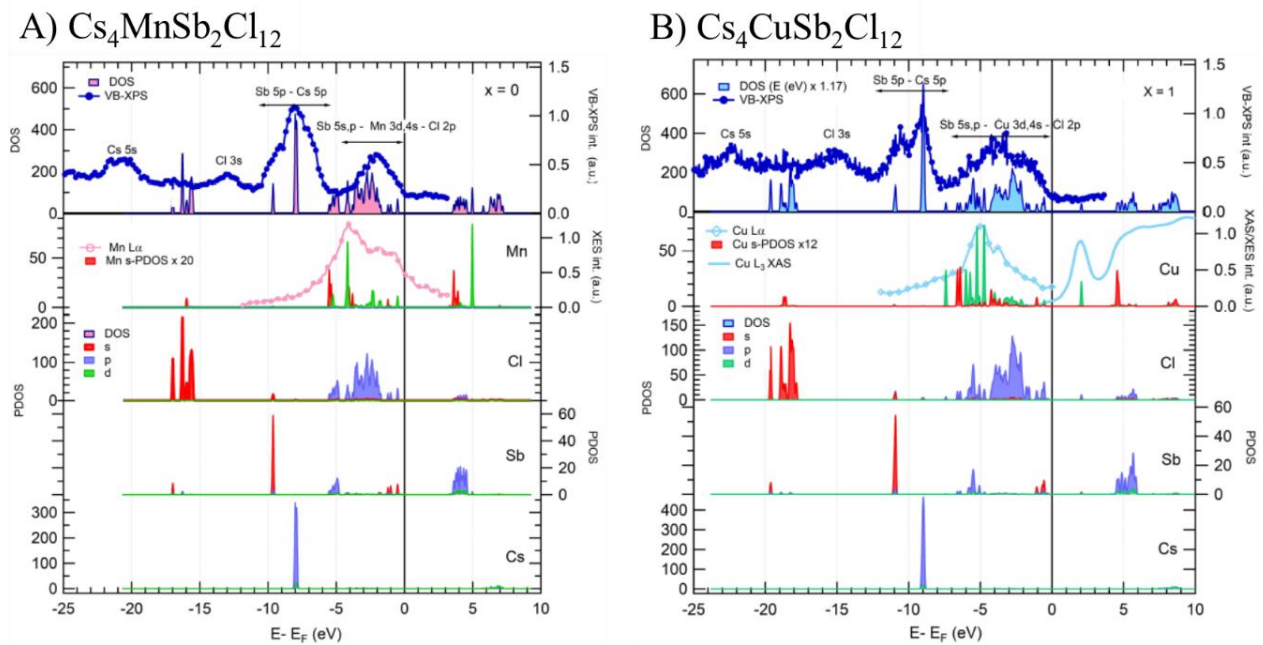


Figura 22. Espectros de VB-XPS y XES contra DOS y pDOS de cada uno de los átomos involucrados, calculados para la perovskita de A) Mn ($x = 0$) y B) Cu ($x = 1$), la escala de DOS fue multiplicada por 1.17.^[63]

En caso de la perovskita con $x = 0.5$, se realizaron los espectros de XES para manganeso y cobre, así como VB-XPS (**Figura 23A**), y se compararon con la DOS y pDOS obtenida para el compuestos con $x = 0.5$ (**Figura 23B**). En el espectro de XES para manganeso, muestra dos picos principalmente, los cuales coinciden con dos picos generados por la contribución de los orbitales d de Mn. Mientras que la contribución de cobre, muestra tres picos, en donde su contribución por pDOS, muestra los mismos picos, y también se observa un desplazamiento a valores negativos, en comparación de la contribución de manganeso. Mientras que la banda de valencia muestra una mayor contribución de los orbitales p del átomo de Cl, así como tres

picos que los muestra los DOS totales del compuesto. Cada uno de los picos está marcado en cada uno de los espectros, así como en cada pDOS.

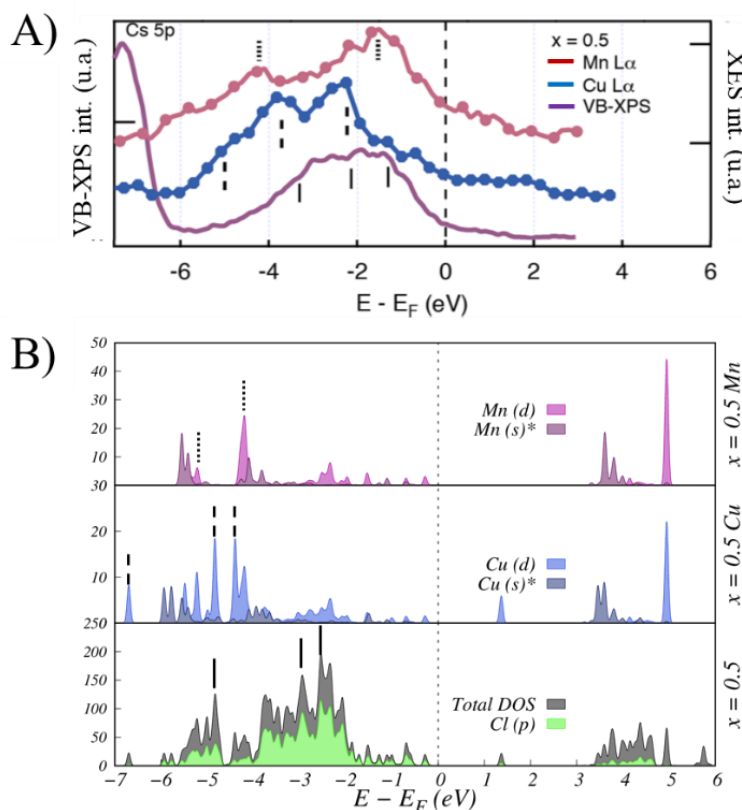


Figura 23. (A) Espectroscopia de emisión de rayos X suaves (XES) para el átomo de manganeso (línea roja) y para el átomo de cobre (línea azul), y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para la banda de valencia (VB-XPS, línea morada) y (B) densidad de estados parcial (pDOS) para el átomo de Mn (parte superior del gráfico), y para el átomo de Cu (parte media del gráfico) y la densidad de estados total y parcial para el Cl (parte inferior del gráfico). La escala de contribución fue multiplicada por $\times 20$ y $\times 12$, para la contribución de los orbitales s de Mn y Cu, respectivamente.^[63]

5.3 Nuevas estructuras de perovskita del tipo $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$

En esta sección se pretende predecir nuevos compuestos de tipo perovskita con fórmula $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$, (donde $A = Cs, Rb$, $M^{II} = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ y $X = Cl, Br, I$); así como sus posibles propiedades de estas estructuras; se realizaron varios criterios en donde se eliminaron ciertas estructuras posibles, estas se describen de forma general en el diagrama de la **Figura 24**, así como los criterios de eliminación en cada uno de los pasos.

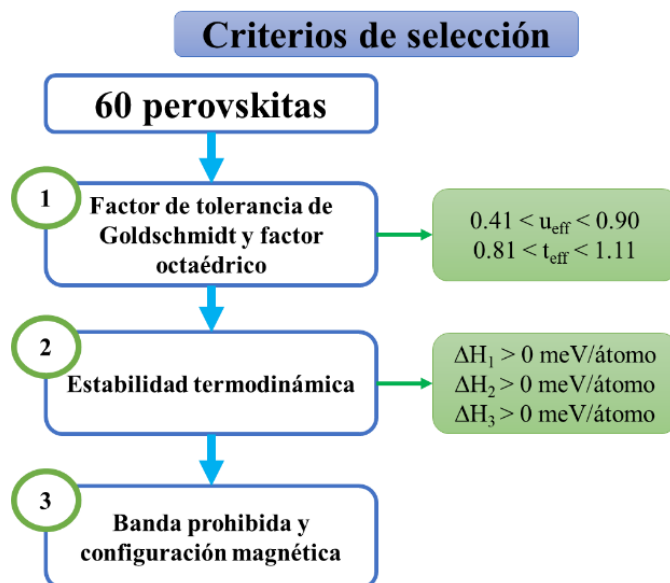


Figura 24. Diagrama de los criterios de selección para las perovskitas de forma $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$.

5.3.1 Empaquetamiento iónico

La **Figura 25A,B**, muestra las gráficas de t_{eff} vs μ_{eff} para las estructuras $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$, respectivamente. Para recordar, el factor de tolerancia, t_{eff} , debe estar entre el intervalo de $0.81 < t_{\text{eff}} < 1.11$; mientras que el factor octaédrico, μ_{eff} , entre los valores de $0.41 < \mu_{\text{eff}} < 0.90$. Estos intervalos están delimitados por la región gris en cada uno de los gráficos de la **Figura 25**. Solo para confirmar el método e intervalos empleados, se realizó el mismo procedimiento para las perovskitas ya sintetizadas de cobre y manganeso.

Inicialmente, se tienen 60 combinaciones de estructuras de perovskitas posibles; en donde se observa que, para los elementos de la primera serie de transición, solo las perovskitas de cloro, a excepción de Ni^{2+} , cumplen con ambos factores de selección. El único elemento que permite la incorporación de un halógeno más grande como es el bromo, es el cadmio al aumentar su radio iónico a comparación de la primera fila de transición.

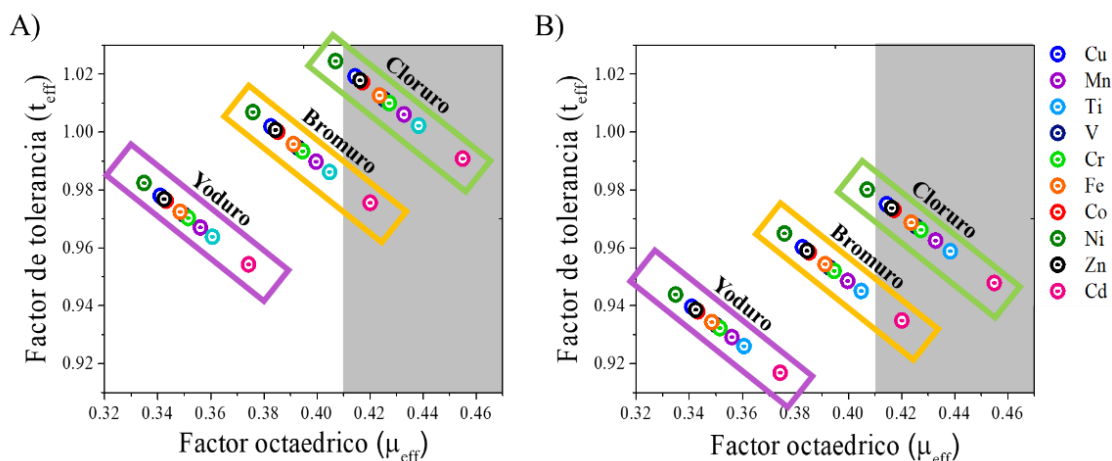


Figura 25. Gráfica de t_{eff} vs μ_{eff} de las perovskitas con forma $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$ (A) y $\text{Rb}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{X}_{12}$ (B). En donde se indican por recuadros los halógenos respectivos de cloro (verde), bromo (amarillo) y yodo (morado). El recuadro gris indica la región donde ambos factores de selección están dentro de los intervalos $0.81 < t_{\text{eff}} < 1.11$ y $0.41 < \mu_{\text{eff}} < 0.90$.

5.3.2 Estabilidad termodinámica

Con el criterio de selección de empaquetamiento iónico, al ser un método sencillo para discernir entre estructuras quedando 20 estructuras posibles, considerando las perovskitas ya sintetizadas. Para encontrar la energía de estabilidad de los compuestos, se necesita considerar el costo energético requerido para la descomposición de los compuestos. En todos los casos, se realizó la relajación con el funcional PBEsol, con una energía de corte de 330 eV para todos los compuestos, tanto la perovskita propuesta como de los reactivos. Para el análisis de estas estructuras, se realizó al igual que la perovskita de cobre y manganeso, la validación de los parámetros, ver *Anexo 8*.

Para llevar a cabo este estudio, se calcularon las entalpías de descomposición (ΔH_{des}) de las perovskitas, en donde ΔH se puede definir como la diferencia de energía entre los productos de descomposición y los compuestos de tipo perovskita. Para encontrar los posibles compuestos de descomposición, se realizó una búsqueda en *Materials Project*,^[84] siendo esta una base de datos cristalográfica que nos permite adquirir los archivos de entrada para ser utilizados en el código VASP.

Se consideraron tres caminos de descomposición, el primero, ΔH_1 , donde se utilizaron los compuestos binarios, estos se pueden considerar como los materiales precursores para la formación de la perovskita; en cambio ΔH_2 , son las rutas de descomposición considerando las sales binarias AX y MX_2 , junto con la perovskita sin el metal de transición, es decir, la perovskita $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$, en caso de la perovskita $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$,

no se encontró el archivo cristalográfico del compuesto en la literatura, por lo que se realizó, para su comparación, la optimización de su homólogo de Cs sustituyendo el catión a Rb.

$$\Delta H_1 = (E_{MX_2} + E_{4AX} + E_{2SbX_3}) - E_{A_4MSb_2X_{12}} > 0 \text{ meV/átomo} \quad \dots (13)$$

$$\Delta H_2 = (E_{A_3Sb_2X_9} + E_{AX} + E_{MX_2}) - E_{A_4MSb_2X_{12}} > 0 \text{ meV/átomo} \quad \dots (14)$$

Por último, ΔH_3 , son las rutas de descomposición de compuestos ternarios, en estos casos debido a la falta de información de todos los compuestos ternarios con metales de transición, se consideraron dos rutas de descomposición. En los compuestos donde se encontró compuestos ternarios con el metal de transición de la forma $AM^{\text{II}}X_3$, se consideró la trayectoria como:

$$\Delta H_{3.1} = (E_{AMX_3} + E_{A_3Sb_2X_9}) - E_{A_4MSb_2X_{12}} > 0 \text{ meV/átomo} \quad \dots (15)$$

En otras trayectorias se consideró los compuestos ternarios con la forma $A_2M^{\text{II}}X_4$, en estos casos al no completar la estequiometría debido al ternario utilizado se usó la sal precursora del metal de transición para completar la misma, así como muestra la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{3.2} = \left(E_{\left(\frac{1}{2}\right)A_2MX_4} + E_{\left(\frac{1}{2}\right)MX_2} + E_{A_3Sb_2X_9} \right) - E_{A_4MSb_2X_{12}} > 0 \text{ meV/átomo} \quad \dots (16)$$

Cabe mencionar que todas las estructuras al contener un metal de transición pueden ser afectadas las energías al considerar las posibles configuraciones magnéticas, por lo que se realizó la comparación tanto con una configuración NM y FM (**Figura 26A,B**, respectivamente). Donde se optimizaron todos los compuestos con ambas configuraciones, dando resultados completamente diferentes; para discernir cual configuración utilizar, nos enfocamos en la perovskita ya reportada de manganeso, donde al considerarla con una configuración NM, da valores negativos, es decir, da un compuesto inestable, mientras que considerando como un compuesto FM es considerado como un compuesto estable.

Este estudio también se realizó para las perovskitas de zinc y cadmio, pero no se encontró ningún cambio significativo al ser elementos con su capa d^{10} llena y no tener configuraciones magnéticas disponibles.

Las energías de descomposición se muestran en la tabla del **Anexo 10**, donde cambia considerablemente al considerar la configuración magnética para cada una de las especies, en donde en algunos casos esta diferencia de energía es la suficiente como para considerar que la especie es estable o inestable termodinámicamente. También se muestran las energías de otros compuestos similares encontrados en la literatura.

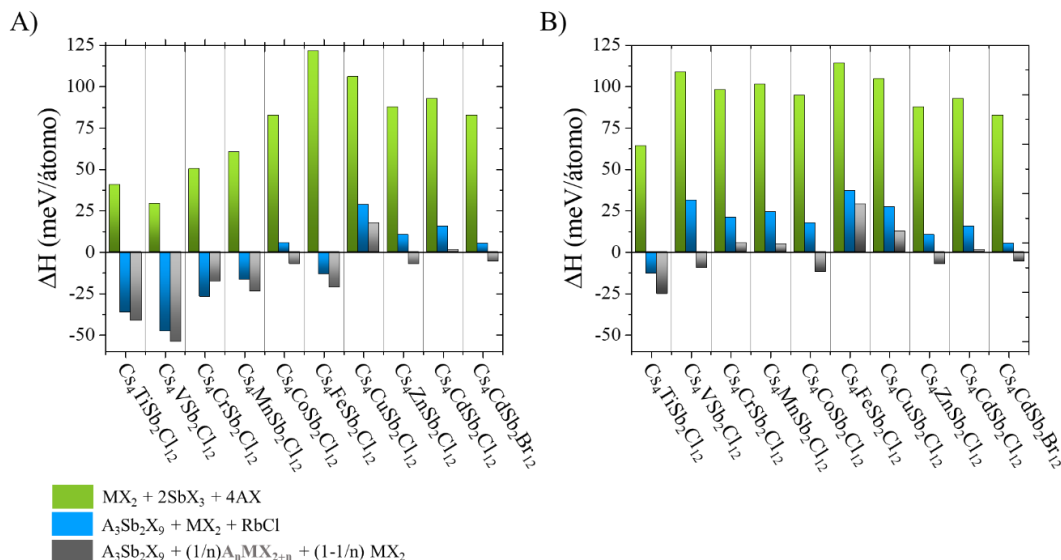


Figura 26. Rutas de descomposición obtenidas con el funcional PBEsol para las posibles perovskitas de Cs considerando la configuración magnética. A) configuración NM y B) configuración FM.

Para las perovskitas con Cs (**Figura 27A**), todas las rutas de descomposición utilizando compuesto binarios (color verde) se tuvieron energías positivas, es decir, se requiere energía para su descomposición, caso similar para las perovskitas con Rb (**Figura 27B**).

Posteriormente se comparó con los compuestos binarios y la perovskita doble $\text{A}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$, como el compuesto ternario (color azul). En caso de las perovskitas con cesio como catión A, la única que no cumple con este criterio es la perovskita con Ti^{2+} , mientras que con las perovskitas con rubidio se descartan las estructuras de tipo perovskitas con los metales Ti^{2+} y Cd^{2+} , esta última estructura es la perovskita con bromo.

Por último, se realizó la diferencia de energía entre la perovskita y los compuestos ternarios, donde los compuestos ternarios para comparación están indicados en la **Figura 27**. En esta diferencia de energía, sin considerar las ya descartadas con las otras rutas de descomposición, en caso de las perovskitas con el catión monovalente, cesio, se descartan las perovskitas con metales de transición de V^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y la perovskita de Cd^{2+} con bromo. Por el otro lado, las perovskitas de rubidio, las únicas que satisfacen el criterio termodinámico son las perovskitas de Cu^{2+} , Mn^{2+} y Cr^{2+} .

A partir de estos criterios de selección, se llegó a un total de seis nuevos compuestos estables más los otros dos ya reportados, que de acuerdo a estos cálculos también son estables, lo que es un indicador de la validez de nuestro método. Otro hecho que apoya la validez de nuestro método es que las cuatro perovskitas de Zn^{2+} y Co^{2+} , resultan energéticamente desfavorables, lo que coincide con el hecho de que las perovskitas de haluro son extremadamente escasas en la literatura, en gran medida debido a la preferencia de estos metales

por ambientes tetraédricos. De esta manera, podemos proponer que los seis nuevos compuestos predichos por nuestro método son razonablemente estables y, por lo tanto, es probable que sea posibles sintetizarlos.

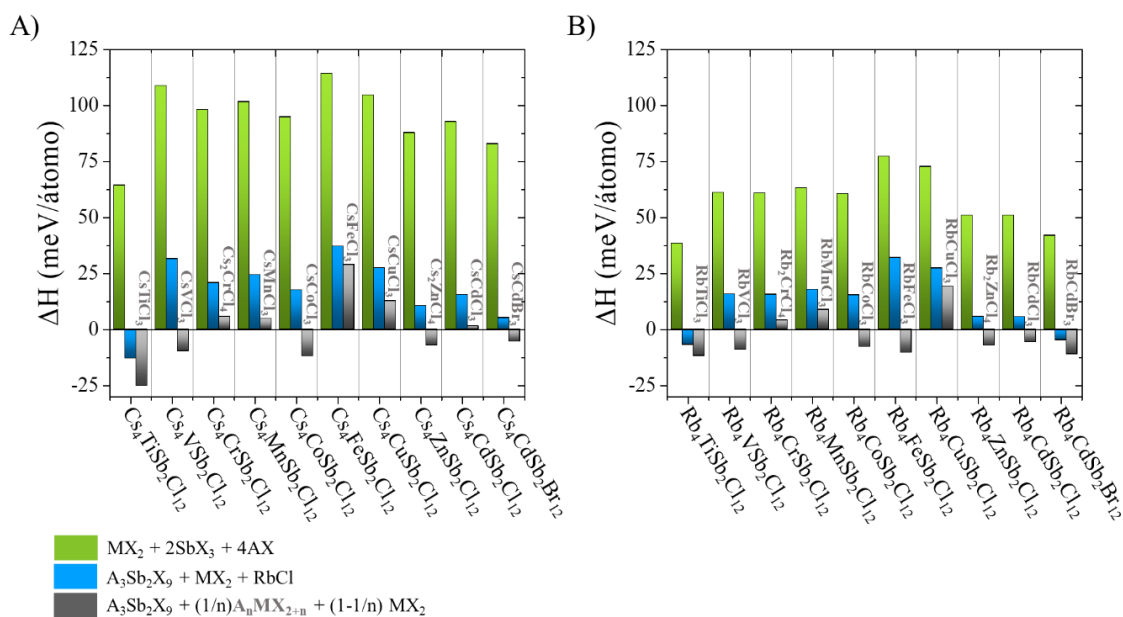


Figura 27. Rutas de descomposición obtenidas con el funcional PBEsol utilizando una configuración FM para todos los compuestos con metal de transición de las estructuras propuestas de tipo perovskita $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (A) y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (B).

5.3.3 Estructura de bandas y densidad de estados

Una vez seleccionados los compuestos estables, se procedió al estudio de la estructura electrónica de dichos materiales, para así poder evaluar si alguno de estos materiales serían buenos candidatos para su uso en fotovoltaica. Para la predicción de las propiedades que poseen los nuevos compuestos, considerando que ya se estudiaron las perovskitas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, se procedió a la obtención de la estructura de bandas y densidad de estados de los seis compuestos restantes. Todas las estructuras de bandas y DOS se obtuvieron con el funcional HSE06, con las estructuras previamente optimizadas con el mismo funcional.

Siendo la única perovskita con orbitales d llenos, la perovskita $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, (**Figura 28D**), tiene una banda prohibida indirecta con un valor de 3.23 eV, mientras que la banda prohibida directa, está en el punto de alta simetría L_2 , con un valor de 3.40 eV, con una diferencia entre transiciones de 170 meV.

En el estudio de pDOS, la VBM predomina la contribución de los orbitales p del Cl, y en menor intensidad los orbitales s del Sb y d del cadmio, en cambio la CBM predomina el carácter p de Sb y s del cadmio, esta contribución del orbital s , no se observa en las perovskitas de cobre y manganeso, al tener la capa de los orbitales d llena. De acuerdo a esto, es probable que la perovskita $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$ se comporte como un

semiconductor de banda ancha, mostrando un comportamiento semejante a lo mostrado por $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ó $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$; y por lo tanto no consideramos que este compuesto sea adecuado para su uso en celdas solares.

Los otros compuestos elegidos por este criterio de selección de tipo perovskita, son aquellos que contienen metales de transición y, por lo tanto, electrones de los orbitales d desocupados. Debido a la presencia de electrones desapareados, una vez más, fue necesario considerar la configuración magnética de los distintos compuestos. Para esto, se estudiaron las configuraciones NM, FM y AFM III, esta última se eligió al ser la configuración más estable para los casos de Mn y Cu; con la finalidad de reducir el tiempo y el número de cálculos realizados.

Los resultados de los cálculos muestran que cuatro de las cinco perovskitas calculadas: $\text{Cs}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{FeSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ presentan comportamiento AFM III, siendo la única excepción la perovskita $\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, que presenta un comportamiento FM. La diferencia de energías entre las configuraciones magnéticas para todos los compuestos se presenta en la **Tabla 5**.

De estos estudios se puede observar que en las perovskitas donde solo cambia el catión A, es decir, en las perovskitas de cesio-cromo y rubidio-cromo (**Figura 28A,D**), manganeso (**Figura 28E** y **Figura 13B**) y cobre (**Figura 28F** y **Figura 13A**), no existe una diferencia significativa entre el comportamiento en la estructura de bandas, la densidad de estados, incluso el valor de la banda prohibida disminuye poco entre compuestos de cesio o rubidio.

Esto nos lleva a la conclusión que el cambio del catión “A” en este tipo de materiales no resulta en perturbaciones significativas en las propiedades electrónicas de estos materiales, en cambio, el catión “A” tendrán una mayor influencia en otras propiedades, tales como la solubilidad, estabilidad y cristalinidad de los materiales. Esto es consistente con lo observado en perovskitas 3D, las cuales muestran un comportamiento semejante.

De manera análoga a lo observado en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, las perovskitas $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$ también presentan distorsión Jahn-Teller. Esta distorsión se ve reflejada en la formación de un estado intermedio de los orbitales d de cromo tanto en la perovskita con cesio (**Figura 28A**), como en la de rubidio (**Figura 28D**), similar a lo obtenido para la perovskita individual de cobre ($\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, **Figura 13A**).

Pero dicho estado intermedio no disminuye considerablemente la banda prohibida de estos compuestos, como en el caso de cobre, y las bandas de estos compuestos fueron estimadas en aproximadamente 2.8 eV debido a que este estado se encuentra desplazado hacia las otras bandas superiores de conducción. Respecto a estos compuestos podemos decir que se espera que el compuesto $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ tenga un comportamiento

electrónico muy similar a su homólogo de cesio ($\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$); y, por lo tanto, consideramos que $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ tiene potencial como absorbente en celdas solares. Por otro lado, los compuestos con cromo, con cesio y rubidio, aunque parecen ser razonablemente estables, nuestros cálculos indican que tendrán una banda prohibida relativamente grande, así como una banda de valencia y conducción muy planas, es decir, se tienen bandas muy poco dispersas. Lo anterior, aunado a la toxicidad y falta de estabilidad del Cr^{2+} , nos hace concluir que estos materiales son malos candidatos para su potencial uso en celdas solares.

Por su parte de la perovskita $\text{Cs}_4\text{FeSb}_2\text{Cl}_{12}$, (**Figura 28B**), presenta un ancho de banda indirecto de 3.551 eV, ubicada en el punto de alta simetría A, con una diferencia mínima con la transición directa, ubicada en Γ . En la estructura de bandas muestra bandas poco dispersas en la banda de valencia, y con una contribución de orbitales d de Fe. En caso de la CBM se observa una contribución similar a la perovskita de cobre y manganeso, donde contribuye los orbitales p de Sb y de cloro, pero a niveles mayores de energía de la CBM, se observa una gran contribución de los orbitales de antienlace d de Fe. De acuerdo a esto, se consideraría que el compuesto de Fe, es mal candidato para celdas solares al tener bandas poco dispersas en la VBM, incluso estas bandas poco dispersas se observan en cualquiera de sus configuraciones magnéticas (*Anexo II*). Un posible bajo rendimiento en celdas solares, se le atribuiría al tener un ancho de banda prohibida muy grande, (> 3 eV), en conjunto con la baja estabilidad de los compuestos con Fe^{2+} .

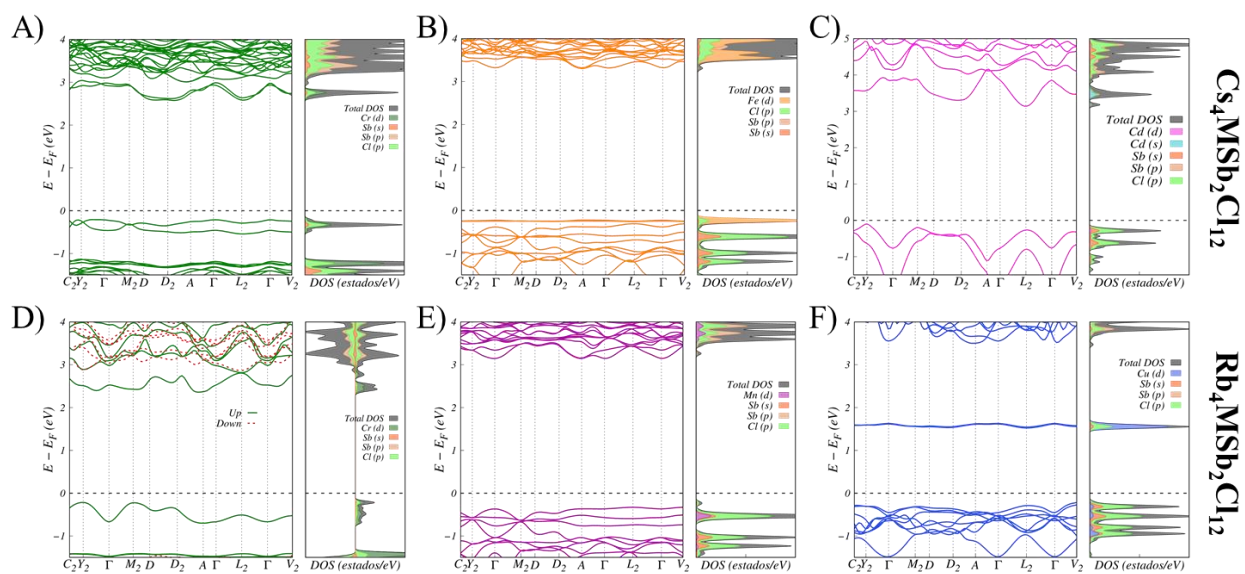


Figura 28. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas con el funcional HSE06 para las configuraciones magnéticas más estables de estructuras de perovskitas $\text{Cs}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$ con configuración AFM III (A), $\text{Cs}_4\text{FeSb}_2\text{Cl}_{12}$ configuración magnética AFM III (B), $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$ (C), $\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$ configuración magnética FM (D) $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ configuración magnética AFM III (E) y $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ configuración magnética AFM III (F).

Tabla 5. Configuración magnética, banda prohibida indirecta y directa (eV), momento magnético local (μ_B) y energía relativa por átomo (meV/átomo) de las perovskitas de $Rb_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ y $Cs_4M^{II}Sb_2Cl_{12}$ obtenidas con el funcional HSE06. La estructura de bandas y densidad de estados para cada configuración magnética que corresponde a cada compuesto se localiza en el *Anexo II*.

Componente		Configuración	Banda Prohibida (eV)		Momento magnético local (μ_B)	Energía relativa por átomo (meV/átomo)	
			Indirecta	Directa			
A ⁺	M ^{II}						
Cs	Cr	NM	2.391	2.429	0	0	
		FM	2.592	2.678	3.632	-161.153	
		AFM III	2.784	2.874	3.632	-161.269	
	Fe	NM	3.602	3.658	0	0	
		FM	3.349	3.407	3.589	-107.739	
		AFM III	3.551	3.552	3.617	-111.081	
	Cd	NM	3.237	3.404	0	N.A.	
	Rb	Cr	NM	2.417	2.431	0	0
			FM	2.575	2.652	3.628	-156.577
AFM III			2.725	2.788	3.628	-156.549	
Mn		NM	0	0	0	0	
		FM	-	3.297	4.507	-243.111	
		AFM III	-	3.512	4.506	-243.432	
Cu		NM	0	0	0	0	
		FM	1.389	1.889	0.606	-24.856	
		AFM III	1.742	1.774	0.588	-25.741	

Capítulo 6. Conclusiones

Para la primera parte del proyecto se puede concluir que:

- El funcional que mejor describe a las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ es el funcional híbrido HSE06, ya que los funcionales GGA tienen problemas para describir los materiales magnéticos y subestiman fuertemente el ancho de la banda prohibida.
- Se demostró que, por medio de comparaciones con resultados experimentales, se puede realizar una metodología computacional para describir las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de compuestos de tipo perovskita con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$.
- La configuración magnética es esencial para una descripción y modelado de la familia de perovskita $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 1.0$); donde predomina una configuración donde los espines se encuentran alternados (AFM o FiM).
- Gracias a la generación de una banda intermedia en CBM debido a los orbitales d de antienlace del átomo de cobre, se puede modular la brecha de banda prohibida al ir incrementando la concentración de cobre en la muestra. Incluso dopando el material de manganeso con cobre, resulta en materiales prometedores para su uso en celdas solares, al disminuir considerablemente su estrecho de banda, y poder modular las propiedades ópticas de estos compuestos para una aplicación en específico.
- Los resultados de nuestro estudio computacional de la evolución de estructura electrónica de materiales con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, fueron comparados con diversos resultados experimentales, tales como estudios de susceptibilidad magnética, espectros de absorción UV-Vis-NIR, VB-XPS, XAS y XES. Todos estos estudios experimentales concuerdan con los resultados obtenidos computacionalmente, lo que permite concluir que nuestra metodología describe correctamente la estructura electrónica de esta familia de materiales, y por lo tanto, nos da certidumbre para que el método desarrollado en este proyecto pueda ser utilizado posteriormente para la predicción de las propiedades de nuevos posibles materiales.

Para la segunda parte del proyecto se puede concluir que:

- Con una combinación de criterios de selección, se identificaron seis nuevos compuestos de perovskita de los 60 propuestos inicialmente, los cuales son: $\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{FeSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$.
- Todos estos nuevos posibles compuestos presentan una configuración antiferromagnética, a excepción de la perovskita $\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, que presenta una configuración ferromagnética. Las bandas prohibidas de todos estos compuestos son mayores a 2 eV, a excepción de la perovskita de cobre ($\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$), que tuvo un valor de banda prohibida similar a su homólogo de cesio.

- El catión A, no influye significativamente en la estructura electrónica de los materiales, así como en la energía de la brecha de banda prohibida. Solo influye en los parámetros de red, además de tener una mayor influencia en propiedades, tal como solubilidad y estabilidad de los materiales.
- En general, cinco de las seis perovskitas encontradas, ($\text{Rb}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CrSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{FeSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$) muestran anchos de banda muy grandes, los cuales los haría malos candidatos para su uso en celdas solares, pero como en otras perovskitas laminares $\langle 111 \rangle$, se puede explorar sus aplicaciones en optoelectrónica, como en el uso de sensores así como de fotodetectores; incluso en aplicaciones magneto-ópticas.
- De las seis perovskitas encontradas, la perovskita de cobre ($\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$), es la única con potencial para su aplicación en celdas solares, al mostrar una banda prohibida adecuada para su uso como absorbente en el área de fotovoltaica.

Anexos

Anexo 1. Ajuste de parámetros con los funcionales PBEsol y HSE06

Los cálculos DFT se llevan a cabo en códigos basados en conjunto de bases de ondas planas con la capacidad de tratar condiciones de frontera periódicas, por lo que usualmente se reporta, a parte del funcional, la energía de corte de la función de onda (E_{cut}), así como la malla de puntos k utilizados, con la finalidad de que los resultados obtenidos sean reproducibles.

En la mayoría de los casos, se puede utilizar un valor de E_{cut} predeterminado, este valor se asigna por el valor más grande de E_{cut} de los elementos involucrados en el sistema de estudio, el cual está indicado en el pseudopotencial para cada átomo. Esta aproximación puede inducir un error sistemático en la diferencia de las energías calculadas, y no en todos los sistemas es aplicable, por esta razón se deben ajustar ciertos parámetros para disminuir el error con la finalidad de definir la metodología a emplear en el proyecto.

Cuando se estudia el E_{cut} , se analizan principalmente tres variables, que son: la energía (eV) y la presión (kB) total del sistema, así como el tensor de estrés (ΔF), este último se define como la interacción de un cuerpo con fuerzas externas de un cuerpo vecino, donde esta fuerza es proporcional al área de superficie del elemento. La finalidad de este análisis es encontrar a partir de qué punto simple de diferente E_{cut} , los valores de las variables mencionadas anteriormente permanezcan constantes o que entre cada punto simple estén dentro de un intervalo de variación mínimo.

El primer estudio que se realizó fue la elección del funcional, donde se propusieron los funcionales PBE y PBEsol (**Figura 29**), este último es una revisión del funcional PBE, específicamente ajustado para sólidos. Para este análisis se llevó a cabo realizando varios puntos simples en un intervalo de E_{cut} de 200 eV hasta 800 eV, como sistema de estudio se utilizó la celda primitiva de la perovskita de cobre y una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$, este último valor se asignó al ser el utilizado por Wang *et al.*^[67] para el estudio de la perovskita individual de cobre.

En el estudio del funcional, tanto PBE como en PBEsol, a partir de un E_{cut} mayor a 300 eV en la energía total del sistema, (**Figura 29A**), la variación de los valores de energía entre cada punto simple no supera los 10 meV. En el caso de la presión total del sistema, (**Figura 29B**), esta variación con ambos funcionales es menor a 1 kB, a partir de un $E_{cut} > 300$ eV; por último, el tensor de estrés no varía más de 0.01 F entre cada punto simple con ambos funcionales. Por lo tanto, se puede decir que a partir un $E_{cut} > 300$ eV los resultados serán muy similares entre ellos.

Ya que la tendencia en ambos funcionales es muy similar para las tres variables a estudiar, se eligió aquel funcional en donde la energía total del sistema (**Figura 29A**) es menor en cada punto simple, mientras que,

en las dos variables restantes, es decir, la presión total del sistema (**Figura 29B**) y el tensor de estrés (**Figura 29C**), se eligió el funcional donde los valores sean más cercanos a cero. Por lo tanto, se prefirió elegir el funcional PBEsol, al ser el funcional con menor energía, así como con una presión y tensor de estrés cercano a cero; esto al comparar los resultados con los obtenidos con el funcional PBE. En el caso del tiempo total de cálculo (**Figura 29D**), es ligeramente mayor en cada punto simple obtenido por PBEsol, por lo tanto, el tiempo de cálculo con el uso de cualquier funcional no aumentaría considerablemente.

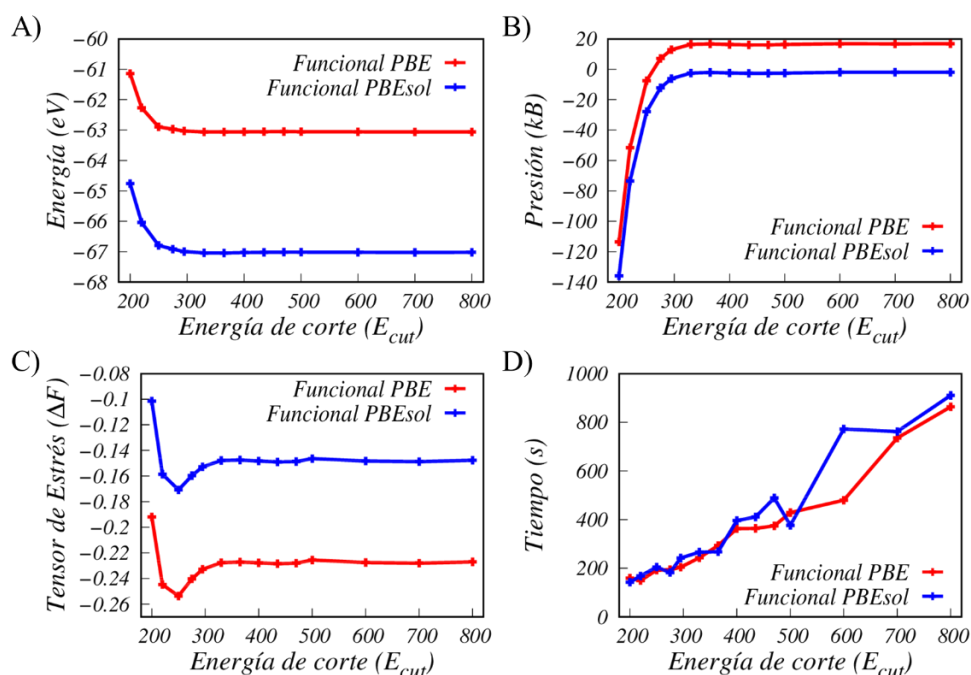


Figura 29. Validación de parámetros en un intervalo de E_{cut} desde 200 hasta 800 eV, con los funcionales PBE (rojo) y PBEsol (azul), con una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$ y como sistema de estudio la celda primitiva de la perovskita de cobre. Energía total del sistema (A), presión total del sistema (B), tensor de estrés en un átomo (C) y tiempo total de cálculo (D).

Al definir el funcional a utilizar, se procedió el estudio de la densidad de la malla puntos k , (**Figura 30**), para confirmar si estos parámetros varían o se modifican conforme aumenta o disminuye la densidad de la malla de puntos k . Para este estudio, se utilizó la perovskita de cobre, junto con el funcional PBEsol, eligiendo tres mallas diferentes de puntos k , las cuales son: $6 \times 6 \times 3$, $4 \times 4 \times 2$ y $3 \times 3 \times 2$.

En caso de la energía, (**Figura 30A**), y presión total del sistema, (**Figura 30B**), no existe una variación significativa en los tres casos en un intervalo de E_{cut} de 200 a 800 eV. En donde si existe un cambio es en la variable de tensor de estrés (**Figura 30C**), donde se obtienen valores menores al utilizar una malla más densa, es decir, la malla de puntos k de $6 \times 6 \times 3$, con una diferencia mínima al comprar con los resultados de la malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$.

Ya que los resultados son muy similares, entre las mallas de puntos k , $6 \times 6 \times 3$ y $4 \times 4 \times 2$, se decidió utilizar el valor de $4 \times 4 \times 2$, pues esto disminuye considerablemente el tiempo de cálculo y los resultados no varían significativamente entre ambas mallas de puntos k (**Figura 30D**).

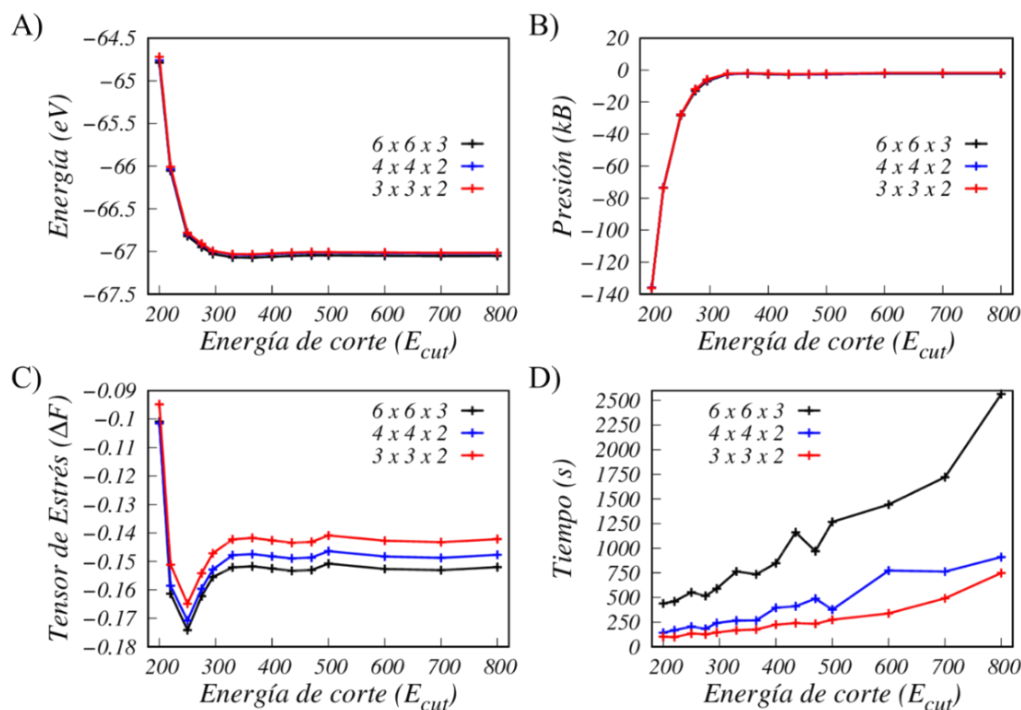


Figura 30. Validación de parámetros utilizando el funcional PBEsol en un intervalo de E_{cut} desde 200 hasta 800 eV, utilizando diferentes mallas de puntos k , $6 \times 6 \times 3$ (negro), $4 \times 4 \times 2$ (azul) y $3 \times 3 \times 2$ (rojo) y como sistema de estudio la celda primitiva de la perovskita de individual de cobre. Energía total del sistema (A), presión total del sistema (B), tensor de estrés en un átomo (C) y tiempo total de cálculo (D).

Una vez definido el funcional, y la malla de puntos k , esta validación debe ser aplicable en todos los sistemas a estudiar con la finalidad de que los resultados sean comparables entre ellos. Para llevar a cabo este estudio, se usó la celda primitiva de las perovskitas de cobre y manganeso (**Figura 31I**) en un intervalo de E_{cut} desde 200 hasta 800 eV; realizando un punto simple para cada energía con el funcional PBEsol junto con una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$.

Las dos perovskitas, en su celda primitiva tienen un comportamiento similar, que al superar los puntos simples de E_{cut} de 300 eV, ambas estructuras cumplen con las variaciones anteriormente definidas, y para nuestro estudio se aumentó 10% este valor de E_{cut} para evitar algún error sistemático en los cálculos realizados.

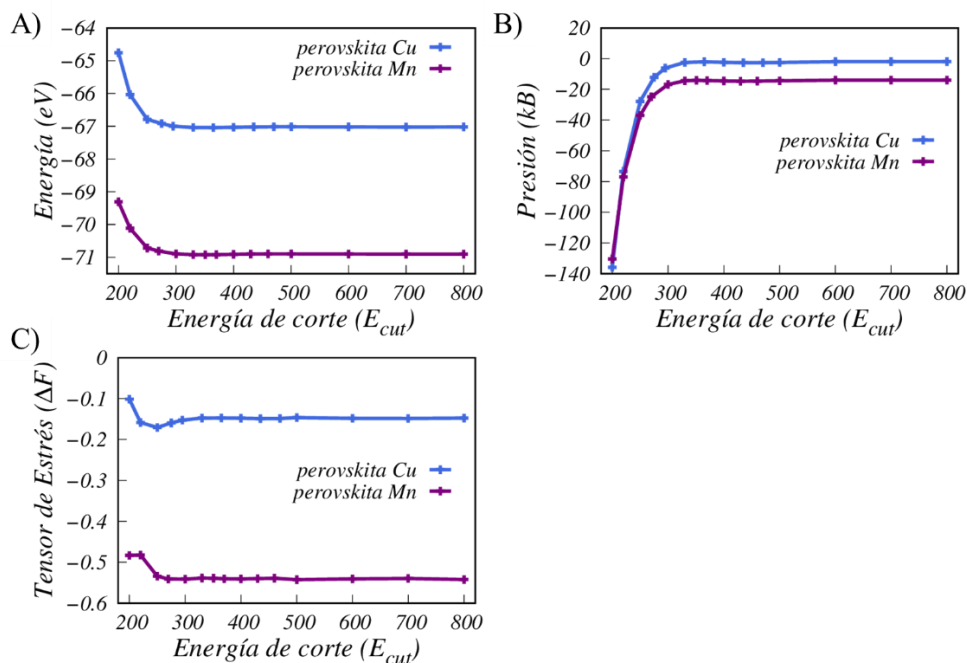


Figura 31. Comparación de los parámetros utilizando el funcional PBEsol, una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$ y un intervalo de E_{cut} desde 200 hasta 800 eV, para las celdas primitivas de las perovskitas de cobre (azul) y manganeso (morado). Energía total del sistema (A), presión total del sistema (B) y tensor de estrés en un átomo (C).

Al igual que el ajuste de parámetros con PBEsol, también se debe realizar con el funcional HSE06 (**Figura 32**), realizando varios puntos simples con diferente E_{cut} usando los mismos parámetros que PBEsol. En este análisis, se observa que tanto la energía y presión total del sistema (**Figura 32A,32B**, respectivamente) se mantienen constantes a partir de un E_{cut} de 300 eV. El tensor de estrés (**Figura 32C**), en el caso de la perovskita de cobre, se mantiene constante a partir de la misma energía, en cambio, la perovskita de manganeso, muestra un salto entre 460 eV y 500 eV, pero este cambio está dentro del intervalo anteriormente mencionado (< 0.01 F), por lo tanto, HSE06, puede usar los mismos parámetros que el funcional PBEsol.

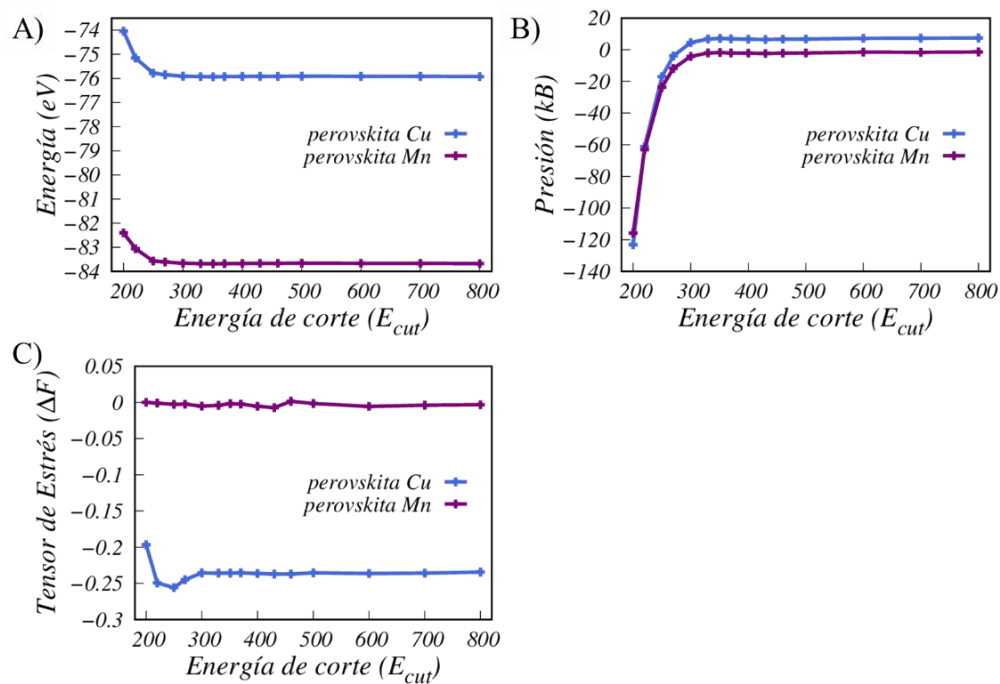


Figura 32. Comparación de los parámetros utilizando el funcional HSE06, una malla de puntos k de $4 \times 4 \times 2$ y un intervalo de E_{cut} desde 200 hasta 800 eV, para las celdas primitivas de las perovskitas de cobre (azul) y manganeso (morado). Energía total del sistema (A), presión total del sistema (B) y tensor de estrés en un átomo (C).

Anexo 2. Parámetros de red de las perovskitas de cobre y manganeso

Los parámetros cristalográficos y las coordenadas para los átomos de las estructuras de cobre y manganeso se presentan en la *Tabla 6* y *Tabla 7*, respectivamente.

Tabla 6. Datos cristalográficos y posición de los átomos de la estructura de perovskita de cobre $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.^[15]

Fórmula empírica			$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$		
Peso molecular			1264.08		
Sistema cristalino			Monoclínico		
Grupo espacial			$C2/m$		
Dimensiones			$a = 13.0257 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
			$b = 7.3267 \text{ \AA}$	$\beta = 111.982$	
			$c = 13.0060 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen			1151.00 \AA^3		
Posición de los átomos					
No.	Átomo	Etiqueta	x	y	z
1	Cs	Cs1	0.62406	0.00000	0.087005
2	Cs	Cs2	0.374430	0.500000	0.620210
3	Sb	Sb1	0.251980	0.000000	0.759030
4	Cu	Cu1	0.500000	0.000000	0.500000
5	Cl	Cl1	0.61240	0.221660	0.611060
6	Cl	Cl2	0.374640	0.000000	0.634840
7	Cl	Cl3	0.370020	0.238380	0.634840
8	Cl	Cl4	0.133730	0.000000	0.877950

Tabla 7. Datos cristalográficos y posición de los átomos de la estructura de perovskita de manganeso $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.^[63]

Fórmula empírica			$\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$		
Peso molecular			1264.08		
Sistema cristalino			Trigonal		
Grupo espacial			$R\bar{3}m$		
Dimensiones			$a = 7.477 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
			$b = 7.477 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
			$c = 36.302$	$\gamma = 120^\circ$	
Volumen			1752.4 \AA^3		
Posición de los átomos					
No.	Átomo	Etiqueta	x	y	z
1	Cs	Cs1	0.666667	0.333333	0.460190
2	Cs	Cs2	0.000000	0.000000	0.622930
3	Sb	Sb1	0.666667	0.333333	0.587600
4	Mn	Mn1	0.000000	0.000000	0.500000
5	Cl	Cl1	0.315950	0.157970	0.540610
6	Cl	Cl2	0.982390	0.491200	0.625590

Anexo 3. Distancia de enlaces

Con las estructuras ya optimizadas con ambos funcionales para todas las configuraciones magnéticas, se procedió a realizar un análisis de los parámetros de red y de la longitud de enlace entre el metal de transición con el cloro (M – Cl), al igual que el volumen de cada estructura; los valores de distancia de enlace M – Cl y volumen están reportadas en la **Tabla 8** y **Tabla 9**, para la perovskita de cobre y manganeso, respectivamente. Como se puede observar, en las optimizaciones con PBEsol y HSE06, para las configuraciones magnéticas FM y AFM, el volumen no cambia entre estructuras, al igual que la distancia entre M – Cl.

En la **Figura 33** está representado la numeración de los cloruros para la perovskita primitiva de ambas estructuras. En la perovskita de Cu, se tienen cuatro distancias diferentes de cloro, debido a que el octaedro [CuCl₆] presenta distorsión Jahn-Teller, que no permite tener un octaedro con longitudes de enlace iguales. Mientras que la perovskita de Mn, presenta solo dos distancias diferentes entre Mn – Cl. Donde Cl₁ y Cl₂, Cl₃ y Cl₄ son iguales, ya que este elemento no presenta esta distorsión de los octaedros.

La optimización con PBEsol disminuye el volumen a comparación del volumen experimental, tomando en cuenta solo las configuraciones FM y AFM; aproximadamente 3% y 1.3% para las perovskitas de Cu y Mn, respectivamente; mientras que la optimización con HSE06, sobreestima el valor por 8% y 7%, respectivamente.

Tabla 8. Tabla comparativa de los parámetros de red, y la distancia entre enlace M – Cl de la perovskita individual de cobre, entre los funcionales PBEsol y HSE06, así como sus diferentes configuraciones magnéticas.

Funct.	Conf.	Parámetros de red de la perovskita de Cu						V _{opt} / V _{exp}	Distancia de enlace M – Cl (Å)	
		a = b	c	α	β	γ	Volumen (Å ³)		1	2
Exp.		7.472	13.006	70.959	109.041	121.286	575.50	-	2.2988	2.8082
PBEsol	NM	7.387	12.834	71.460	108.541	121.197	557.80	0.969	2.3359	2.6709
	FM	7.377	12.814	71.481	108.519	121.179	555.490	0.965	2.3337	2.6646
	AFM I	7.393	25.691	71.353	108.648	121.229	1116.89	0.97	2.3328	2.6790
	AFM II	14.786	12.848	71.326	108.674	121.224	2234.03	0.97	2.3329	2.6815
	AFM III	14.813	12.877	71.089	108.823	121.286	2237.80	0.972	2.3230	2.7085
HSE06	NM	7.631	13.318	69.837	110.164	122.153	603.59	1.049	2.3362	2.9769
	FM	7.711	13.426	70.068	109.933	121.920	623.880	1.084	2.3025	3.0150
	AFM I	7.715	26.865	69.996	109.998	121.946	1248.93	1.085	2.3009	3.0226
	AFM II	15.424	13.424	69.994	110.006	121.956	2493.48	1.083	2.3022	3.0150
	AFM III	15.425	13.419	69.893	110.106	121.944	2491.27	1.082	2.3023	3.0150

Tabla 9. Tabla comparativa de los parámetros de red, y la distancia entre enlace M – Cl de la perovskita individual de manganeso, entre los funcionales PBEsol y HSE06, así como sus diferentes configuraciones magnéticas.

Funct.	Conf.	Parámetros de red de la perovskita de Mn						V_{opt} / V_{exp}	Distancia de enlace M – Cl (Å)
		a = b	c	α	β	γ	Volumen (Å ³)		
Exp.		7.477	12.848	73.084	106.916	120.000	585.80	-	2.5216
PBEsol	NM	7.323	12.598	73.096	106.903	119.999	551.10	0.941	2.3291
	FM	7.438	12.808	73.120	106.871	119.995	578.20	0.987	2.4008
	AFM I	7.435	25.591	73.115	106.885	119.992	1154.15	0.985	2.4714
	AFM III	14.876	12.806	73.112	106.869	120.006	2312.53	0.987	2.4712
HSE06	NM	7.548	12.911	72.950	107.058	119.898	599.96	1.024	2.4071
	FM	7.658	13.088	73.012	106.991	119.997	625.85	1.068	2.4848
	AFM I	7.671	26.165	72.914	107.092	120.036	1253.68	1.070	2.5426
	AFM III	15.358	13.062	72.877	107.124	120.040	2508.31	1.070	2.5429

La distancia entre Sb – Cl_{3,4} no se muestran, al igual que los ángulos de los octaedros; ya que no se modifican significativamente entre el método utilizado y la configuración magnética.

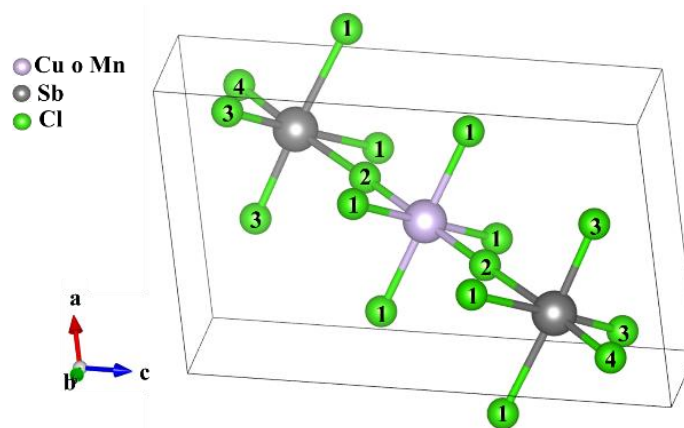


Figura 33. Numeración de los cloros en la celda primitiva de la perovskita $Cs_4M^{III}Sb_2Cl_{12}$. Los átomos de cesio se removieron para una mejor visualización

Anexo 4. Resultados utilizando el funcional PBEsol

La desventaja de los funcionales GGA es que tratan el estado del espín desapareado como un estado degenerado como es el caso del átomo de cobre, por lo tanto, este funcional no logra romper esta degeneración de los orbitales d del Cu y como consecuencia, los resultados tienden a dar compuestos con naturaleza metálica, es decir, no se logra obtener un valor de banda prohibida. Dicha observación es consistente con nuestros resultados para el compuesto de cobre con el funcional PBEsol (**Tabla 10**); donde el único material que abre una brecha de banda fue la estructura con configuración magnética AFM III (**Figura 28A**), con un valor de banda prohibida con transición indirecta de 0.1 eV, muy por debajo del valor experimental (1 eV).^[15] Estos resultados coinciden con los obtenidos por Wang *et al.*, al obtener en la configuración AFM III una brecha de banda prohibida con un valor similar de 0.13 eV.^[67]

A pesar de que los funcionales de GGA, tiene limitaciones en describir los materiales magnéticos; la perovskita de manganeso, logra abrir una banda prohibida en todas las configuraciones magnéticas a excepción de la configuración NM, donde en todos los casos los valores de banda prohibida están muy por debajo del valor experimental (3.0 eV). Además se obtuvo un momento magnético local de los orbitales d de Mn de 4.26 μ_B , 0.32 μ_B por debajo del valor reportado para el MnO (4.58 μ_B).^[74]

Para definir la configuración magnética más estable, en el caso de la perovskita de manganeso, al ser el compuesto donde la mayoría de sus configuraciones abre una brecha de banda prohibida, se eligió aquella configuración con la menor energía, considerando la configuración NM, con un valor de energía igual a cero (), mostrando una diferencia de menor energía en la configuración AFM III, y al tener una energía menor se consideró como la configuración magnética más estable (**Figura 34B**). El valor obtenido para la configuración más estable de banda prohibida es de 1.73 eV siendo este valor el de una banda con transición indirecta; con una diferencia de 39.9 meV de la banda con transición directa.

La densidad de estados parcial (pDOS), muestra en caso de la perovskita de manganeso, que el máximo de la banda de valencia (VBM) tiene principalmente carácter p de cloro, y en menor proporción, carácter d y s de manganeso y antimonio, respectivamente. El mínimo de la banda de conducción (CBM) es mayormente de carácter d de antienlace de Mn y en menor proporción carácter p del Cl.

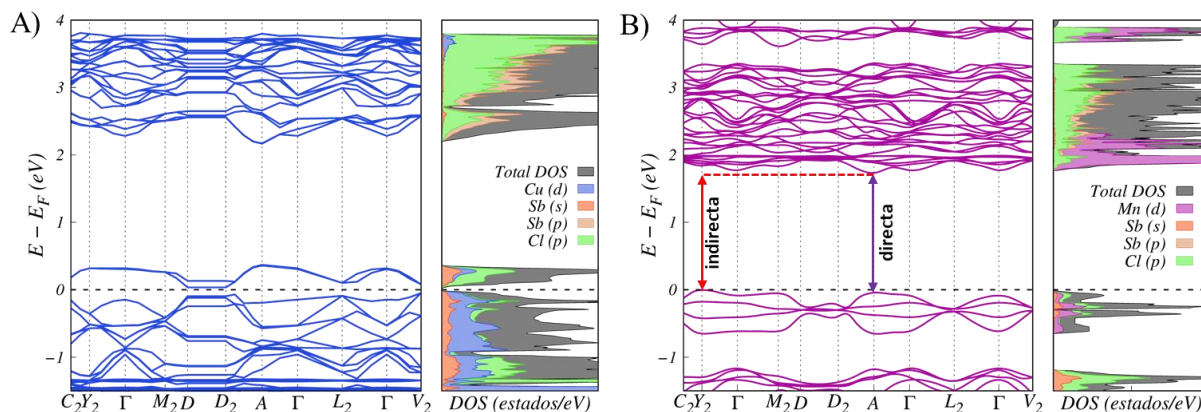


Figura 34. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas con el funcional PBEsol para las configuraciones AFM III de las perovskitas cobre (A) y manganeso (B).

En la **Tabla 10**, se muestran los resultados obtenidos de banda prohibida, momento magnético local de los orbitales d de cada metal (cobre o manganeso), y la energía relativa por átomo para todas las configuraciones magnéticas de las perovskitas de individuales de cobre y manganeso; para su comparación con las demás configuraciones magnéticas, la energía relativa para la configuración NM es cero. En la **Figura 35** se muestra las estructuras de bandas y densidad de estado correspondientes para cada metal de transición junto con cada una de las configuraciones magnéticas correspondientes.

Tabla 10. Valores de banda prohibida (eV), momento magnético local (μ_B) y energía relativa por átomo de todas las configuraciones magnéticas para las perovskitas individuales de cobre y manganeso, utilizando el funcional PBEsol.

Configuración	Banda prohibida (eV)		Momento magnético local (μ_B)		Energía relativa por átomo (meV)	
	Cu	Mn	Cu	Mn	Cu	Mn
NM	0	0	0	0	0	0
FM	0	1.79	0.002	4.265	0.068	-127.936
AFM I	0	1.71	0.064	4.264	-0.012	-127.926
AFM II	0	-	0.164	-	-0.165	-
AFM III	0.1	1.73	0.165	4.26	-0.363	-128.242
Experimental	1.0 ^[15]	3.0	0.68 ^[73]	4.58 ^[74]	-	-

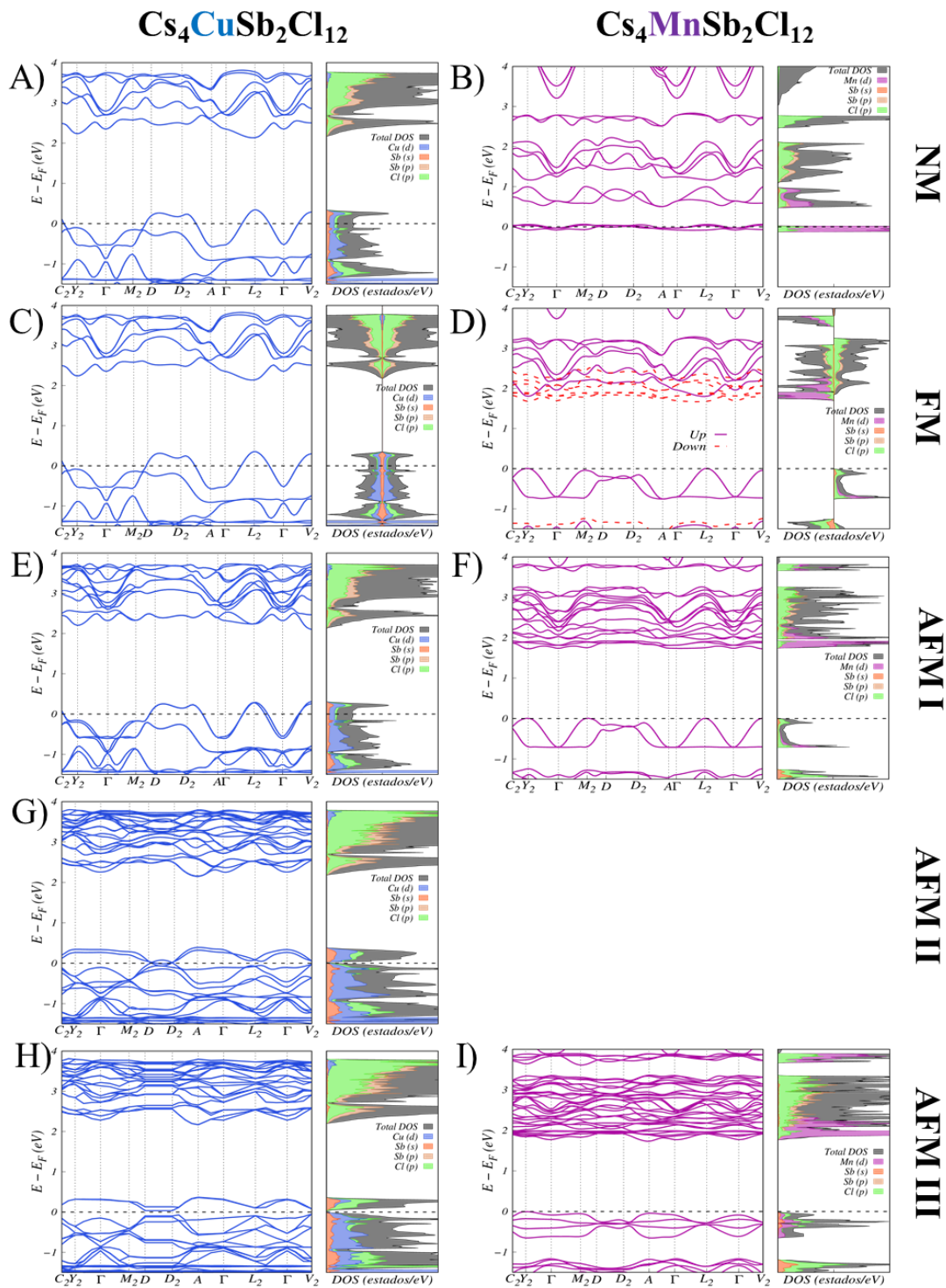


Figura 35. Estructura de bandas y pDOS para las perovskitas Cs₄CuSb₂Cl₁₂ (izquierda) y Cs₄MnSb₂Cl₁₂ (derecha) obtenidas con el funcional PBEsol para las diferentes configuraciones magnéticas A-B) NM, C-D) FM, E-F) AFM I, G) AFM II (aplica solo para la perovskita de Cu) y H-I) AFM III.

Anexo 5. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidos con el funcional HSE06

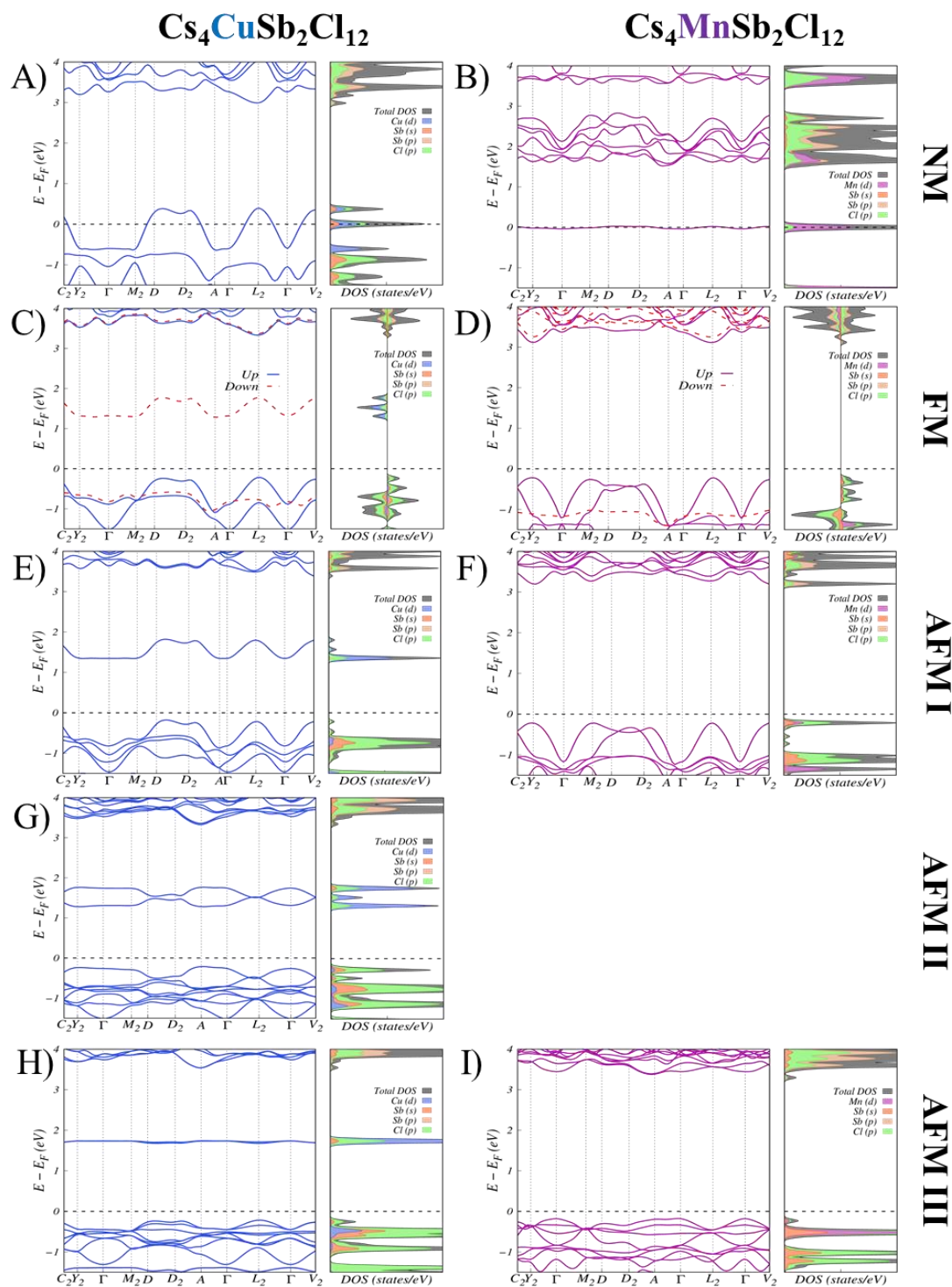


Figura 36. Estructura de bandas y pDOS para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (izquierda) y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ (derecha) obtenidas con el funcional HSE06 para las diferentes configuraciones magnéticas A-B) NM, C-D) FM, E-F) AFM I, G) AFM II (aplica solo para la perovskita de Cu) y H-I) AFM III.

Anexo 6. Estructura de bandas y densidad de estados para la perovskita $\text{Cs}_4\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$) obtenidos con el funcional HSE06

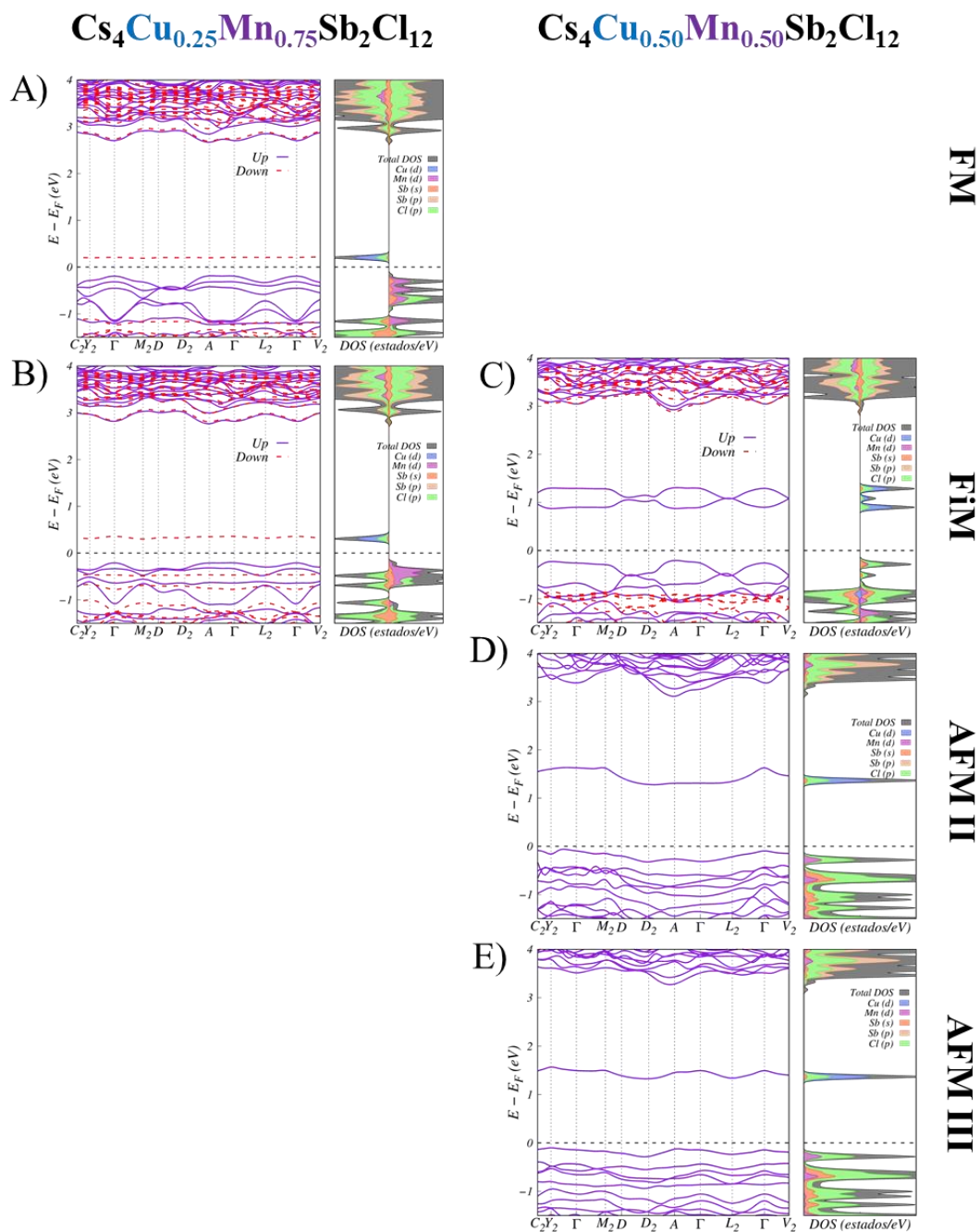


Figura 37. Estructura de bandas y pDOS para las perovskitas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50$) obtenidas con el funcional HSE06 para las diferentes configuraciones magnéticas A) FM, B-C) FiM, D) AFM II y E) AFM III.

Anexo 7. Resultados experimentales

Análisis de Rietveld

Tabla 11. Detalles experimentales del análisis realizado de las perovskitas mixtas con fórmula $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$), para los datos de difracción de rayos X.^[63]

x	0.0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
Celda unitaria							
Fase trigonal							
Grupo espacial	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$		
Parámetros de red	a (Å)	7.5461	7.5323	7.5204	7.5118	7.5157	
	c (Å)	36.5583	36.5418	36.629	36.547	36.603	
Volumen (Å³)	1802.88	1795.44	1794.1	1786.0	1790.6		
Fase monoclinica							
Grupo espacial			$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
Parámetros de red	a (Å)		13.1194	13.0513	13.0523	13.1073	13.1406
	b (Å)		7.4289	7.4275	7.4132	7.3965	7.3584
	c (Å)		13.0607	13.0932	13.1307	13.0945	12.9811
	β (°)		110.622	110.409	110.795	111.778	111.774
Volumen (Å³)			1191.3	1189.6	1187.76	1178.88	1165.65

Espectroscopía de Absorción y Emisión de Rayos X

Para entender la evolución de la estructura electrónica, se analizarán los espectros XAS y XES para las perovskitas con $x = 0.0, 0.50$ y 1.0 . En los espectros XAS para el átomo de manganeso en las muestras con $x = 0.0$ y 0.50 para los estados no ocupados $L_{2,3}$, (**Figura 38A**). Estas señales están centradas en 633 eV y en 643 eV que corresponden a L_3 y L_2 , respectivamente. Estas señales indican los estados no ocupados de Mn $3d$ provenientes de las transiciones electrónicas desde los niveles electrónicos interiores, es decir, transiciones de los niveles $2p_{3/2}$ (L_3) y $2p_{1/2}$ (L_2) a los niveles $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

En estos espectros de ambas concentraciones son casi idénticas, y al comparar con la obtenida por cálculos de campo cristalino de multiplicación atómica para Mn^{2+} (línea punteada azul), donde se confirma que este elemento se encuentra en un ambiente casi octaédrico dentro de la estructura, con una simetría O_h . Y como se discutió anteriormente, la optimización de las estructuras, con $x = 0.0$, los átomos de manganeso prefieren un ambiente octaédrico, en el caso de la perovskita individual, mientras que para $x = 0.50$ se mantiene un octaedro con distancias de enlace M – X similares, a pesar del incremento de la concentración del cobre en la estructura.

Los espectros XES para átomo de manganeso en las muestras $x = 0.0$ y 0.50 , se analizó el borde $L_{\alpha,\beta}$, (**Figura 38B**), éstas corresponden a la emisión de rayos X después de las transiciones del estado $3d,4s$ del manganeso a los huecos generados después de la absorción de rayos X a los niveles interiores $2p$. Las líneas $L_{\alpha,\beta}$ son proporcionales a la pDOS calculados para manganeso. En este espectro se observa un comportamiento asimétrico entre las muestras, donde un hombro de menor energía está a un costado de uno de mayor energía.

Mientras que los estados desocupados $3d$ de Mn no muestra cambios con el incremento de Cu (XAS), los estados ocupados $3d,4s$ de Mn muestran características espectrales asimétricas en la línea L_{α} en ambas concentraciones (XES), es decir, sí afecta a los estados ocupados de Mn $3d,4s$, que implica un enlace adicional con los estados de Cu $3d4s$, pero sin afectar a la unidad de $[\text{MnCl}_6]$.

La **Figura 38C,D** muestra los espectros XAS para el átomo de cobre en el borde $L_{2,3}$ en las muestras con una composición de $x = 0.50$ y 1.0 , respectivamente. En estos espectros se observan diferencias significativas entre ellas. Las líneas sólidas y la línea punteada corresponden a las lecturas de TEY y TFY, respectivamente. Cuando se tiene la muestra individual de cobre ($x = 1.0$), el espectro presenta un pico en 931 eV, el cual le sigue un aumento en la intensidad considerablemente grande en 933 eV, posteriormente le siguen dos picos consecutivos en 952 eV y en 955 eV. Se encontró para esta muestra que estas líneas en $L_{2,3}$ corresponden a las señales de Cu^{2+} en 931 eV y 952 eV, mismas señales se muestran en la muestra con $x = 0.5$. Los picos restantes corresponden a Cu_2O y a un estado metálico Cu^0 .

Los picos de Cu^{2+} en la muestra $x = 0.5$, se compararon con el ambiente casi octaédrico de CuO , por medio de cálculos de campo cristalino de multiplicación atómica, teniendo una simetría casi octaédrica (D_{4h}) en el átomo de cobre, esto concuerda con lo obtenido al presentar una disminución en las distancias de enlace en el átomo de cobre.

En el caso de los espectros XES para el átomo de cobre en el borde $L_{\alpha,\beta}$, (**Figura 38E**), de las muestras $x = 0.5$ y 1.0 , muestran un comportamiento bastante diferente. En donde el espectro para $L_{\alpha,\beta}$ Cu para la muestra $x = 0.5$ muestra que la línea L_{α} tiene un desplazamiento a mayor energía que la muestra $x = 1.0$. Y para la muestra $x = 0.5$ tiene una intensidad inusual a bajas energías en la línea L_{β} , y para $x = 1.0$ muestra un comportamiento similar al de cobre metálico. Investigaciones previas en el radio de variación que contiene Cu L_{α}/L_{β} , generalmente L_{α}/L_{β} , decrece conforme el estado de oxidación de cobre incrementa. Para los radios L_{α}/L_{β} calculados para las muestras fueron de 6.2 (Cu metálico) > 3.4 ($x = 1$) > 1.5 ($x = 0.5$), esto es consistente a los resultados XAS donde la muestra $x = 0.5$ es mayormente Cu^{2+} , mientras que la de solo cobre muestra una composición mixta de Cu^{2+} y carácter metálico.

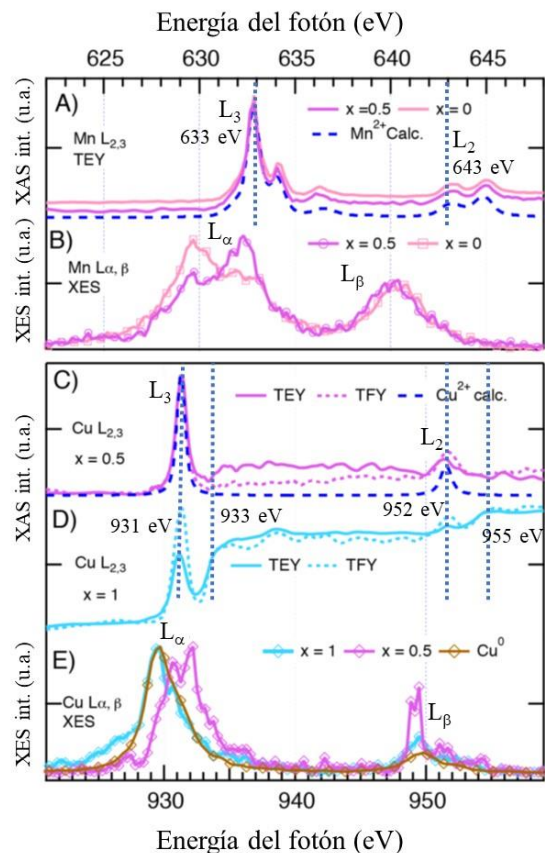


Figura 38. En el panel superior se muestran los espectros experimentales de Mn XAS $L_{2,3}$ (A) y XES (B) para las perovskitas con $x = 0.0$ y 0.5 . En el panel inferior muestra los espectros de Cu XAS $L_{2,3}$ en los modos de TEY (líneas sólidas) y TFY (líneas punteadas) para $x = 0.5$ (C) y 1.0 (D) y espectro XES $L_{\alpha, \beta}$ para $x = 0.5$ y 1.0 (E). La línea punteada azul oscuro en las figuras (A) y (C) indican los espectros XAS $L_{2,3}$ calculados teóricamente para estructuras octaédricas de los metales correspondientes, y la línea café de la figura (E) es el espectro experimental XES $L_{\alpha, \beta}$ para una lámina de Cu.^[63]

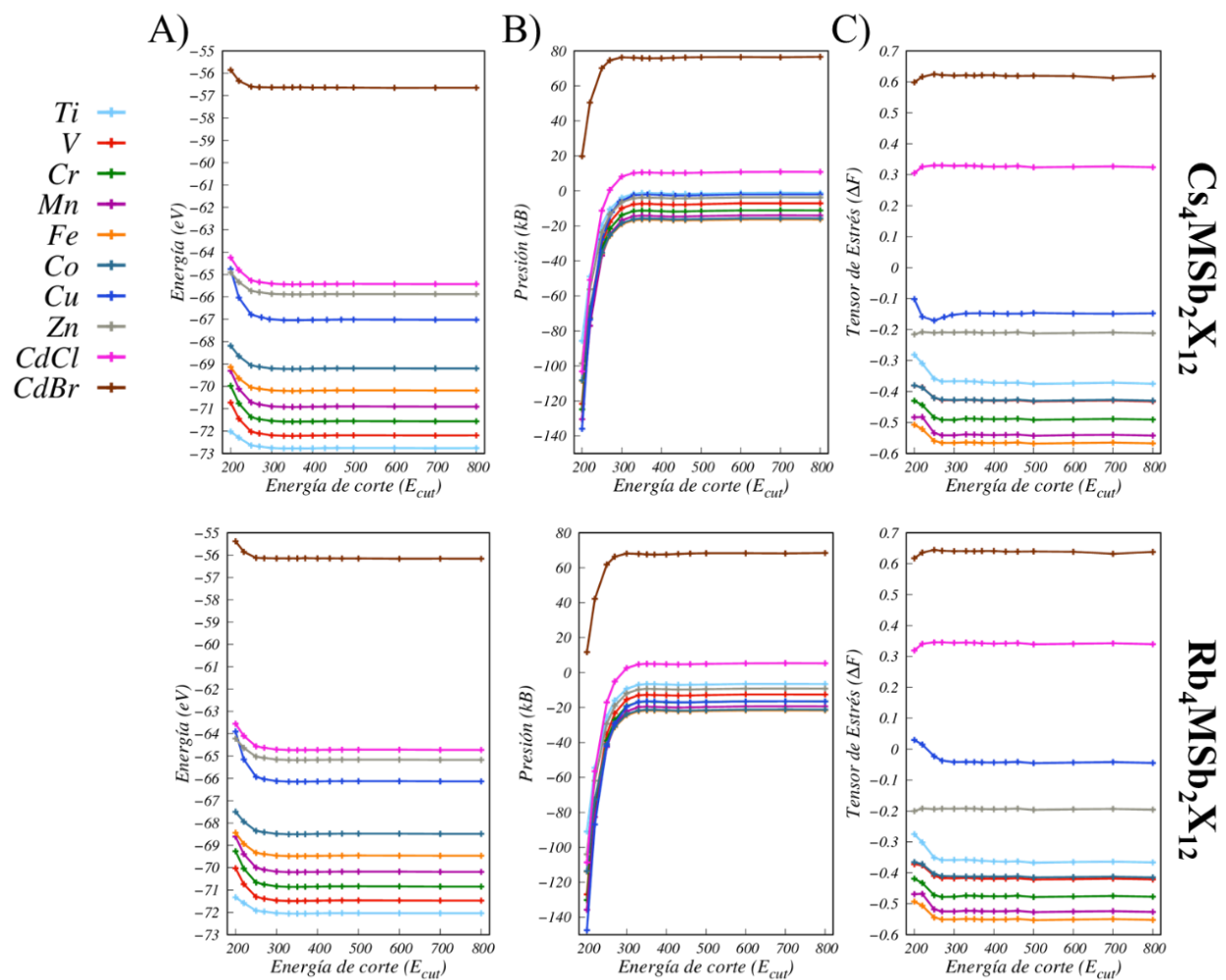
Anexo 8. Validación de parámetros para las perovskitas $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$ 

Figura 39. Validación de los parámetros a utilizar para las perovskitas de $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (arriba) y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$ (abajo). A) Energía total del sistema, B) presión total del sistema y C) tensor de estrés.

Anexo 9. Parámetros de red de las perovskitas con el funcional PBEsol y HSE06**Tabla 12.** Parámetros de red calculados para la celda primitiva de todos los materiales tipo perovskita con el funcional PBEsol.

Componente			Parámetros de red de la celda primitiva (PBEsol)						Distancia enlace M - X		
A ⁺	X ⁻	M ^{II}	a = b	c	α	β	γ	Volumen	M - X1	M - X2	
Cs	Cl	Ti NM	7.431	12.837	73.194	106.809	120.040	578.42	2.428		
		Ti FM	7.438	12.849	73.198	106.788	120.064	579.95	2.470	2.475	
		V NM	7.385	12.738	73.176	106.833	120.044	566.63	2.390		
		V FM	7.412	12.755	73.109	106.892	120.008	571.65	2.442		
		Cr NM	7.354	12.658	73.001	106.999	120.169	557.13	2.356		
		Cr FM	7.422	12.743	73.008	106.992	120.048	571.95	2.432		
		Fe NM	7.301	12.569	73.109	106.891	119.999	546.57	2.306		
		Fe FM	7.394	12.746	73.104	106.896	119.880	569.15	2.430		
		Co NM	7.308	12.547	73.049	106.951	119.992	546.44	2.316		
		Co FM	7.365	12.691	73.208	106.793	120.034	561.93	2.340		
		Zn	7.422	12.755	73.077	106.923	120.006	573.07	2.448		
		Cd	7.524	12.942	73.106	106.894	120.007	597.57	2.596		
	Br	Cd	7.853	13.581	73.197	106.803	119.999	667.12	2.736		
			Ti NM	7.308	12.773	73.395	106.608	120.806	557.26	2.419	
			Ti FM	7.296	12.682	74.594	105.254	120.664	553.26	2.450	2.476
			V NM	7.275	12.596	73.228	106.770	120.077	543.96	2.377	
			V FM	7.301	12.607	73.181	106.818	120.004	548.44	2.427	
			Cr NM	7.239	12.496	73.158	106.842	119.999	534.50	2.345	
			Cr FM	7.317	12.574	73.083	106.917	120.009	548.99	2.418	
			Mn NM	7.202	12.445	73.176	106.824	120.014	526.85	2.314	
			Mn FM	7.327	12.657	73.177	106.823	120.000	554.53	2.457	
			Fe NM	7.175	12.392	73.168	106.832	120.011	520.71	2.291	
Fe FM			7.285	12.592	73.108	106.892	119.885	545.84	2.412		
Co NM	7.199	12.367	73.046	106.953	120.010	522.53	2.301				

		Co FM	7.265	12.518	73.132	106.869	120.003	539.04	2.383	
		Cu NM	7.218	12.462	73.202	106.798	119.974	530.16	2.406	2.405
		Cu FM	7.206	12.443	73.382	106.618	119.869	528.92	2.415	2.388
		Zn	7.323	12.580	73.081	106.919	120.002	550.25	2.432	
		Cd	7.442	12.815	73.090	106.910	120.035	578.81	2.584	
	Br	Cd	7.786	13.478	73.213	106.787	120.007	683.68	2.725	

Tabla 13. Parámetros de red calculados utilizando el funcional HSE06 y con configuración NM y FM de los compuestos tipo perovskita que pasaron el tercer criterio de selección.

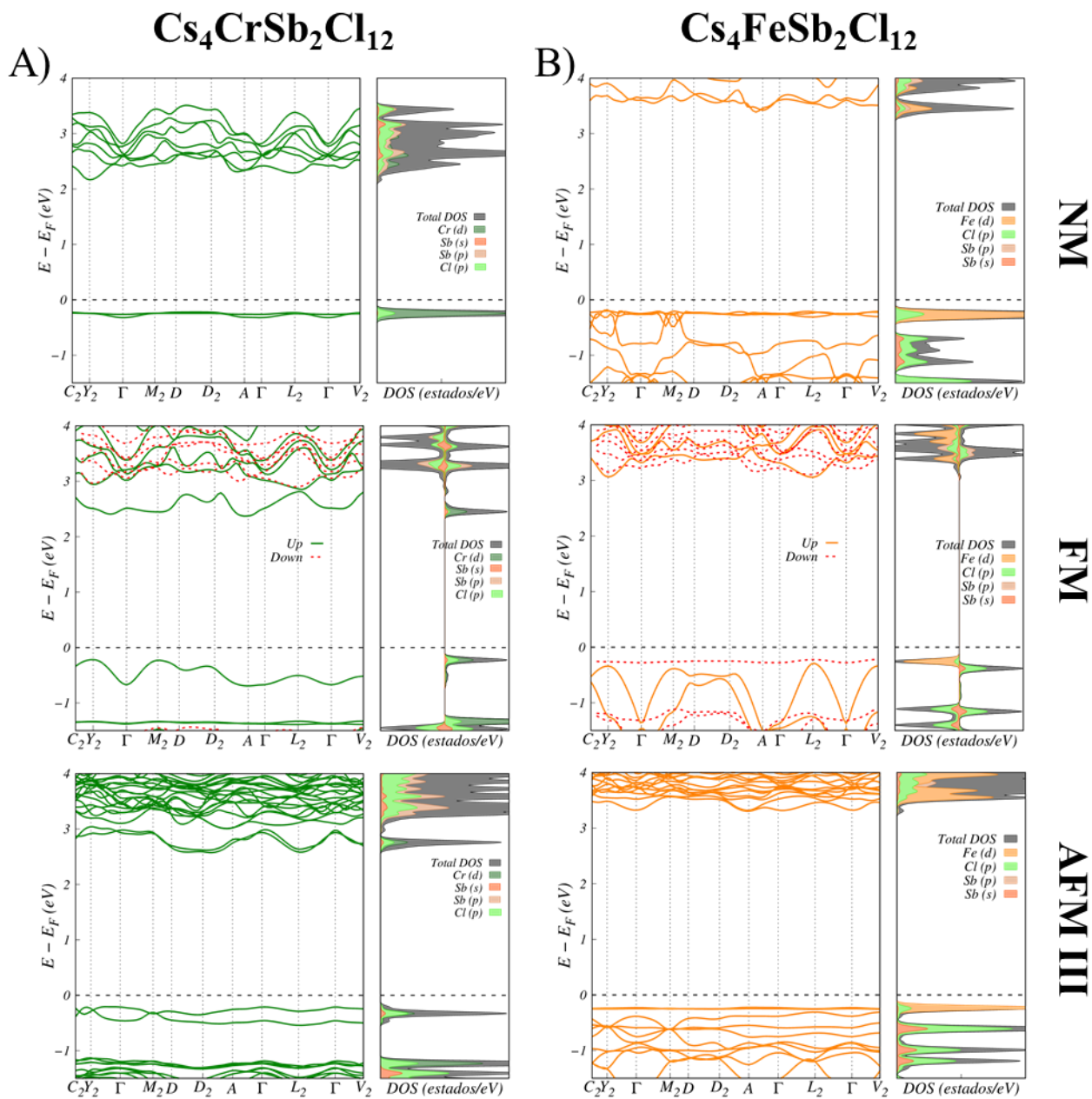
Material			Parámetros de red de la celda primitiva (HSE06)					Distancia enlace M - X		
A ⁺	X ⁻	M ^{II}	a = b	c	α	β	γ	Volumen	M - X1	M - X2
Cs	Cl	Cr NM	7.594	12.963	73.018	107.086	120.109	607.09	2.456	
		Cr FM	7.708	13.325	71.274	108.729	120.998	631.05	2.399	2.871
		Fe NM	7.526	12.887	72.998	107.005	120.014	594.84	2.384	
		Fe FM	7.579	12.968	72.999	107.034	120.027	607.25	2.447	
		Cd	7.727	13.140	72.899	107.099	120.022	638.94	2.634	
Rb	Cl	Cr NM	7.447	12.798	73.013	106.987	119.886	579.22	2.440	
		Cr FM	7.557	13.253	70.881	109.119	121.285	599.46	2.394	2.818
		Mn NM	7.401	12.724	73.016	106.984	119.903	568.75	2.385	
		Mn FM	7.550	12.900	72.960	107.038	119.992	599.37	2.523	
		Cu NM	7.326	12.559	74.776	105.230	118.914	562.02	2.585	2.289
		Cu FM	7.428	12.791	76.158	106.392	118.731	589.05	2.908	2.298

Anexo 10. Otras rutas de descomposición

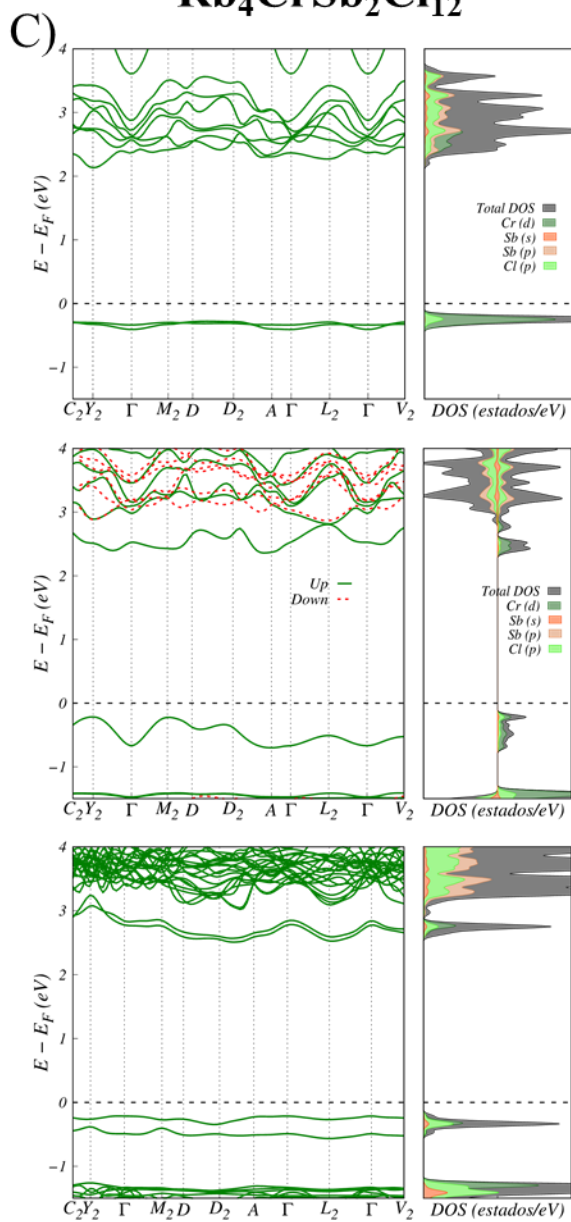
Tabla 14. Rutas de descomposición para las perovskitas $Cs_4M^{II}Sb_2X_{12}$ y $Rb_4M^{II}Sb_2X_{12}$ considerando las energías con configuración NM y FM.

Perovskita	Ruta de descomposición	ΔH_{des} (meV/átomo)	
		NM	FM
$Cs_4CuSb_2Cl_{12}$	$CsCuCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	17.644	12.670
	$\frac{1}{2} Cs_2CuCl_4 + \frac{1}{2} CuCl_2 + Cs_3Sb_2Cl_9$	22.644	18.863
	$CuCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	28.740	27.350
	$Cs_2CuCl_4 + 2 SbCl_3 + 2 CsCl$	93.829	87.657
	$CsCuCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	94.926	89.952
	$CuCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	106.021	104.641
$Cs_4MnSb_2Cl_{12}$	$CsMnCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-23.863	4.712
	$MnCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	-16.689	24.293
	$\frac{1}{2} Cs_3MnCl_5 + \frac{1}{2} MnCl_2 + \frac{1}{2} Cs_3Sb_2Cl_9 + SbCl_3 + CsCl$	51.076	49.639
	$Cs_3MnCl_5 + CsCl + 2 SbCl_3$	118.84	74.985
	$CsMnCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	53.418	81.993
	$MnCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	60.592	101.575
$Cs_4TiSb_2Cl_{12}$	$CsTiCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-41.658	-25.276
	$TiCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	-36.446	-13.021
	$CsTiCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	35.623	52.005
	$TiCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	40.836	64.261
$Cs_4VSb_2Cl_{12}$	$CsVCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-54.079	-9.761
	$VCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	-47.863	31.421
	$CsVCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	23.023	67.521
	$VCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	29.418	108.703
$Cs_4CrSb_2Cl_{12}$	$\frac{1}{2} Cs_2CrCl_4 + \frac{1}{2} CrCl_2 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-17.572	5.600
	$CrCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	-26.987	20.799
	$Cs_2CrCl_4 + 2 SbCl_3 + 2 CsCl$	69.123	67.683
	$\frac{1}{2} Cs_2CrCl_4 + \frac{1}{2} CrCl_2 + 2 SbCl_3 + 3 CsCl$	59.709	82.882
	$CrCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	50.294	98.080
$Cs_4CoSb_2Cl_{12}$	$CsCoCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-7.153	-12.020
	$CoCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	5.489	17.506
	$CsCoCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	70.127	65.260
	$CoCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	82.770	94.787
$Cs_4FeSb_2Cl_{12}$	$CsFeCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-21.411	28.886
	$\frac{1}{2} CsFeCl_3 + \frac{1}{2} FeCl_2 + Cs_3Sb_2Cl_9 + \frac{1}{2} CsCl$	-17.356	32.942
	$FeCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	-13.300	36.997
	$CsFeCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	55.870	106.167
	$FeCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	121.564	114.277
$Cs_4ZnSb_2Cl_{12}$	$\frac{1}{2} Cs_2ZnCl_4 + \frac{1}{2} ZnCl_2 + Cs_3Sb_2Cl_9$	-7.191	
	$ZnCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	10.397	
	$Cs_2ZnCl_4 + 2 SbCl_3 + 2 CsCl$	52.503	
	$ZnCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	87.678	
$Cs_4CdSb_2Cl_{12}$	$CsCdCl_3 + Cs_3Sb_2Cl_9$	1.395	
	$CdCl_2 + CsCl + Cs_3Sb_2Cl_9$	15.376	
	$CsCdCl_3 + 3 CsCl + 2 SbCl_3$	78.677	
	$CdCl_2 + 2 SbCl_3 + 4 CsCl$	92.658	
$Cs_4CdSb_2Br_{12}$	$CsCdBr_3 + Cs_3Sb_2Br_9$	-5.513	
	$CdBr_2 + CsBr + Cs_3Sb_2Br_9$	5.152	
	$CsCdBr_3 + 3 CsBr + 2 SbBr_3$	72.112	

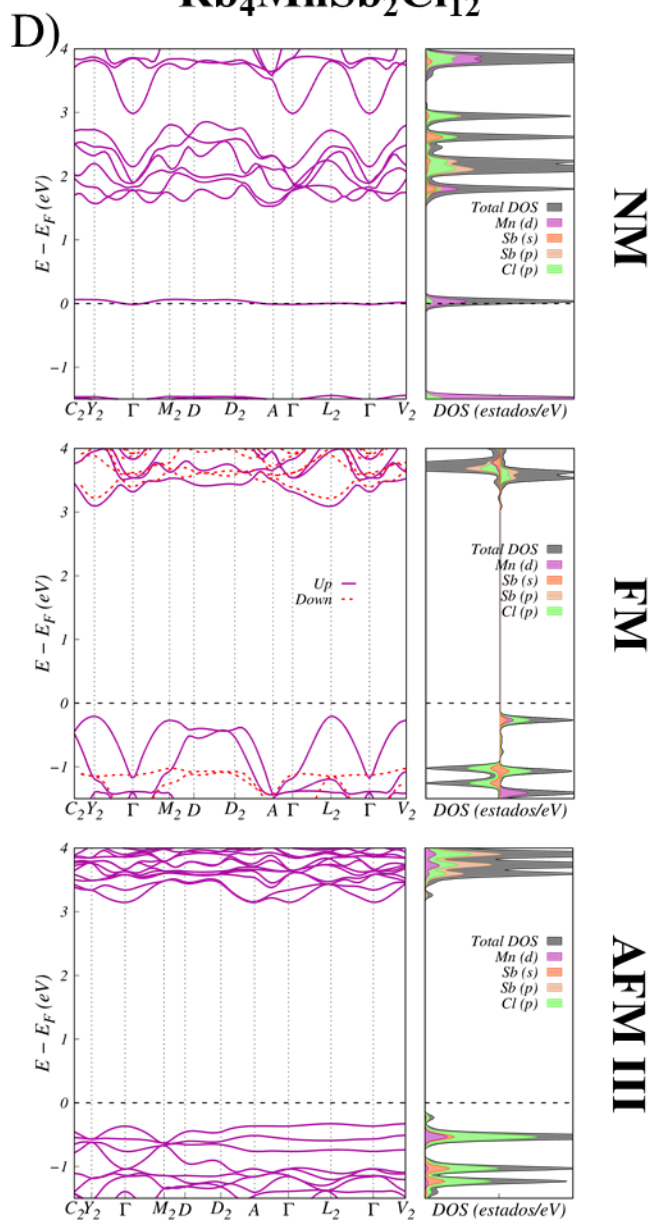
	$\text{CdBr}_2 + 2 \text{SbBr}_3 + 4 \text{CsBr}$	82.777	
Rb₄CuSb₂Cl₁₂	$\text{RbCuCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	23.137	18.993
	$\frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{CuCl}_4 + \frac{1}{2} \text{CuCl}_2 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	21.213	20.211
	$\text{CuCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	27.276	27.275
	$\frac{1}{2} \text{Rb}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 + \frac{1}{2} \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9 + \text{SbCl}_3 + \text{RbCl}$	31.225	31.314
	$\text{Rb}_2\text{CuCl}_4 + 2 \text{SbCl}_3 + 2 \text{RbCl}$	60.691	58.466
	$\text{RbCuCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	68.458	64.314
	$\text{CuCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	72.596	72.596
	$\frac{1}{2} \text{Rb}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_7 + 2 \text{SbCl}_3 + 2.5 \text{RbCl}$	107.769	107.949
Rb₄MnSb₂Cl₁₂	$\text{RbMnCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-2.798	8.803
	$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4 + \text{MnCl}_2 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-7.179	9.852
	$\text{MnCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-16.263	17.751
	$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4 + 2 \text{SbCl}_3 + 2 \text{RbCl}$	47.225	47.274
	$\text{RbMnCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	42.522	54.123
	$\text{MnCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	29.057	63.071
Rb₄TiSb₂Cl₁₂	$\text{RbTiCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-40.902	-11.880
	$\text{TiCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-42.752	-6.955
	$\text{RbTiCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	4.418	33.440
	$\text{TiCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	2.568	38.365
Rb₄VSb₂Cl₁₂	$\text{RbVCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-53.087	-9.136
	$\text{VCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-51.602	26.401
	$\text{RbVCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	-7.767	26.184
	$\text{VCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	-6.282	71.722
Rb₄CrSb₂Cl₁₂	$\frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{CrCl}_4 + \frac{1}{2} \text{CrCl}_2 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-19.998	4.109
	$\text{RbCrCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-67.253	10.841
	$\text{CrCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-28.604	15.481
	$\text{Rb}_2\text{CrCl}_4 + 2 \text{SbCl}_3 + 2 \text{RbCl}$	33.928	38.057
	$\text{RbCrCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	-21.933	56.161
	$\text{CrCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	16.716	60.802
Rb₄CoSb₂Cl₁₂	$\text{RbCoCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-0.553	-7.828
	$\text{CoCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	7.812	15.233
	$\frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{CoCl}_4 + \frac{1}{2} \text{CoCl}_2 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	25.002	18.391
	$\text{RbCoCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	44.768	37.492
	$\text{CoCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	53.133	60.554
	$\text{Rb}_2\text{CoCl}_4 + 2 \text{SbCl}_3 + 2 \text{RbCl}$	87.613	66.869
Rb₄FeSb₂Cl₁₂	$\text{RbFeCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-13.848	-10.359
	$\text{FeCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-11.172	31.919
	$\text{RbFeCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	31.472	34.961
	$\text{FeCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	34.148	77.240
Rb₄ZnSb₂Cl₁₂	$\frac{1}{2} \text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 + \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-7.294	
	$\text{ZnCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	5.587	
	$\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 + 2 \text{SbCl}_3 + 2 \text{RbCl}$	25.145	
	$\text{ZnCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	50.907	
Rb₄CdSb₂Cl₁₂	$\text{RbCdCl}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	-5.700	
	$\text{CdCl}_2 + \text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$	5.569	
	$\text{Rb}_4\text{CdCl}_6 + 2 \text{SbCl}_3$	28.839	
	$\text{RbCdCl}_3 + 2 \text{SbCl}_3 + 3 \text{RbCl}$	39.620	
	$\text{CdCl}_2 + 2 \text{SbCl}_3 + 4 \text{RbCl}$	50.890	
Rb₄CdSb₂Br₁₂	$\text{RbCdBr}_3 + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	-11.117	
	$\text{CdBr}_2 + \text{RbBr} + \text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$	-4.761	
	$\text{RbCdBr}_3 + 2 \text{SbBr}_3 + 3 \text{RbBr}$	35.498	
	$\text{CdBr}_2 + 2 \text{SbBr}_3 + 4 \text{RbBr}$	41.854	

Anexo 11. Estructura de bandas para los compuestos de perovskita con forma $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$ 

Rb₄CrSb₂Cl₁₂



Rb₄MnSb₂Cl₁₂



NM

FM

AFM III

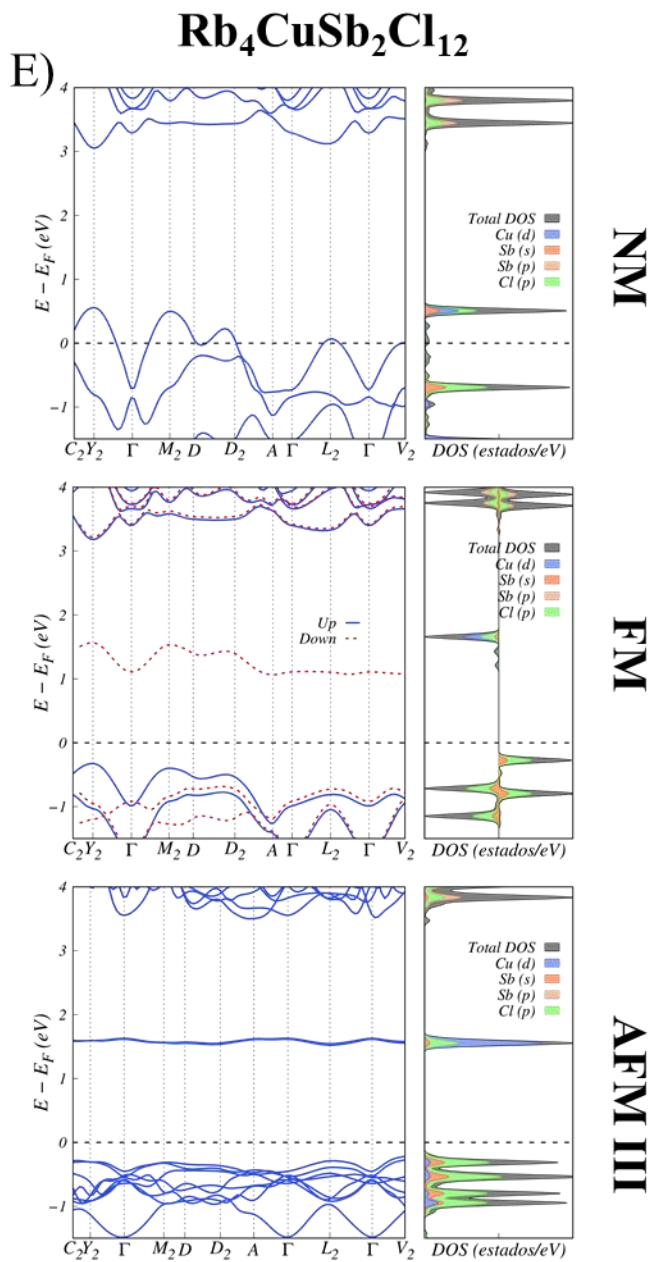


Figura 40. Estructura de bandas y densidad de estados obtenidas con el funcional HSE06 para las configuraciones magnéticas NM, FM y AFM III de las estructuras de perovskitas Cs₄CrSb₂Cl₁₂ (A), Cs₄FeSb₂Cl₁₂ (B), Rb₄CrSb₂Cl₁₂ (C), Rb₄MnSb₂Cl₁₂ (D) y Rb₄CuSb₂Cl₁₂ (E).

Bibliografía

- (1) International Energy Agency <https://www.iea.org/> (accessed Sep 8, 2018).
- (2) Assadi, M. K.; Bakhoda, S.; Saidur, R.; Hanaei, H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *81*, 2812–2822.
- (3) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *147*, 255–275.
- (4) Ansari, M. I. H.; Qurashi, A.; Nazeeruddin, M. K. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 1–24.
- (5) Rajagopal, A.; Yao, K.; Jen, A. K.-Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800455.
- (6) Ramanujam, J.; Singh, U. P. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1306–1319.
- (7) Green, M. A.; Ho-Baillie, A. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 822–830.
- (8) Ye, M.; Hong, X.; Zhang, F.; Liu, X. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6755–6771.
- (9) NREL Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf> (accessed Sep 26, 2018).
- (10) Chen, H.; Xiang, S.; Li, W.; Liu, H.; Zhu, L.; Yang, S. *Sol. RRL* **2018**, *6*, 1700188.
- (11) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8970–8980.
- (12) Chakraborty, S.; Xie, W.; Mathews, N.; Sherburne, M.; Ahuja, R.; Asta, M.; Mhaisalkar, S. G. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 837–845.
- (13) Gao, W.; Ran, C.; Xi, J.; Jiao, B.; Zhang, W.; Wu, M.; Hou, X.; Wu, Z. *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1696–1700.
- (14) Tang, G.; Xiao, Z.; Hosono, H.; Kamiya, T.; Fang, D.; Hong, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 43–48.
- (15) Vargas, B.; Ramos, E.; Pérez-Gutiérrez, E.; Alonso, J. C.; Solis-Ibarra, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9116–9119.
- (16) Li, W.; Wang, Z.; Deschler, F.; Gao, S.; Friend, R. H.; Cheetham, A. K. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16099.
- (17) Saparov, B.; Mitzi, D. B. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4558–4596.
- (18) Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 1190–1212.

- (19) Yang, W. S.; Park, B.-W.; Jung, E. H.; Jeon, N. J. *Science*. **2017**, *356*, 1376–1379.
- (20) Ma, C.; Leng, C.; Ji, Y.; Wei, X.; Sun, K.; Tang, L.; Yang, J.; Luo, W.; Li, C.; Deng, Y.; Feng, S.; Shen, J.; Lu, S.; Du, C.; Shi, H. *Nanoscale* **2016**, *8*, 18309–18314.
- (21) Jesper Jacobsson, T.; Correa-Baena, J.-P.; Pazoki, M.; Saliba, M.; Schenk, K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1706–1724.
- (22) Bakr, Z. H.; Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T. M.; Jose, R. *Nano Energy* **2017**, *34*, 271–305.
- (23) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 391–402.
- (24) Yang, X.; Zhang, X.; Deng, J.; Chu, Z.; Jiang, Q.; Meng, J.; Wang, P.; Zhang, L.; Yin, Z.; You, J. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2–9.
- (25) Zhao, Y.; Zhu, K. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 655–689.
- (26) Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 636–642.
- (27) Dou, L.; Yang, Y. M.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W. H.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–6.
- (28) Liang, L.; Gao, P. *Adv. Sci.* **2017**, *5*, 1700331.
- (29) Abate, A. *Joule* **2017**, *1*, 659–664.
- (30) Albero, J.; Asiri, A. M.; García, H. J. *Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 4353–4364.
- (31) Pareja-Rivera, C.; Solis-Camero, A. L.; Sánchez-Torres, M. N.; Lima, E.; Solis-Ibarra, D. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2366–2367.
- (32) Kamminga, M. E.; Fang, H. H.; Filip, M. R.; Giustino, F.; Baas, J.; Blake, G. R.; Loi, M. A.; Palstra, T. T. M. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4554–4562.
- (33) Giustino, F.; Snaith, H. J. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1233–1240.
- (34) Liu, M.; Quah, H. S.; Wen, S.; Wang, J.; Kumar, P. S.; Eda, G.; Vittal, J. J.; Ji, W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2936–2941.
- (35) Zhao, Y. Q.; Wang, X.; Liu, B.; Yu, Z. L.; He, P. B.; Wan, Q.; Cai, M. Q.; Yu, H. L. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2018**, *53*, 50–56.
- (36) Connor, B. A.; Leppert, L.; Smith, M. D.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5235–5240.

- (37) Cao, D. H.; Stoumpos, C. C.; Yokoyama, T.; Logsdon, J. L.; Song, T.-B.; Farha, O. K.; Wasielewski, M. R.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 982–990.
- (38) Filip, M. R.; Giustino, F. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 166–173.
- (39) Körbel, S.; Marques, M. A. L.; Botti, S. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3157–3167.
- (40) Qiu, L.; Ono, L. K.; Qi, Y. *Mater. Today Energy* **2018**, *7*, 169–189.
- (41) Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1044–1052.
- (42) Li, X.; Li, B.; Chang, J.; Ding, B.; Zheng, S.; Wu, Y.; Yang, J.; Yang, G.; Zhong, X.; Wang, J. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 2709–2716.
- (43) Xiao, Z.; Yan, Y. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1–20.
- (44) Zhang, Q.; Ting, H.; Wei, S.; Huang, D.; Wu, C.; Sun, W.; Qu, B.; Wang, S.; Chen, Z.; Xiao, L. **2018**, *8*, 157–165.
- (45) Ju, M. G.; Chen, M.; Zhou, Y.; Garces, H. F.; Dai, J.; Ma, L.; Padture, N. P.; Zeng, X. C. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 297–304.
- (46) Sakai, N.; Haghighirad, A. A.; Filip, M. R.; Nayak, P. K.; Nayak, S.; Ramadan, A.; Wang, Z.; Giustino, F.; Snaith, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6030–6033.
- (47) Ju, M. G.; Dai, J.; Ma, L.; Zhou, Y.; Zeng, X. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10456–10463.
- (48) Du, K. Z.; Meng, W.; Wang, X.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 8158–8162.
- (49) Filip, M. R.; Hillman, S.; Haghighirad, A. A.; Snaith, H. J.; Giustino, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2579–2585.
- (50) Slavney, A. H.; Leppert, L.; Bartesaghi, D.; Gold-Parker, A.; Toney, M. F.; Savenije, T. J.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5015–5018.
- (51) Singhal, N.; Chakraborty, R.; Ghosh, P.; Nag, A. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 2085–2092.
- (52) Xu, J.; Liu, J.-B.; Wang, J.; Liu, B.; Huang, B. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800332.
- (53) Butler, K. T.; Frost, J. M.; Skelton, J. M.; Svane, K. L.; Walsh, A. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6138–6146.
- (54) Zhou, X.; Jankowska, J.; Dong, H.; Prezhdo, O. V. *J. Energy Chem.* **2017**, *27*, 637–649.

- (55) Montero-Alejo, A. L.; Menéndez-Proupin, E.; Hidalgo-Rojas, D.; Palacios, P.; Wahnón, P.; Conesa, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7976–7986.
- (56) Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253–1266.
- (57) Scholl, D.; Steckel, J. *Density functional theory: a practical introduction*, 1st editio.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2009.
- (58) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (59) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 219906.
- (60) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- (61) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (62) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. **2009**, *100*, 136406.
- (63) Krukau, A. V.; Vydrov, O. A.; Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106.
- (64) Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- (65) Vargas, B.; Torres-Cadena, R.; Rodríguez-Hernández, J.; Gembicky, M.; Xie, H.; Jiménez-Mier, J.; Liu, Y. S.; Menéndez-Proupin, E.; Dunbar, K. R.; Lopez, N.; Olalde-Velasco, P.; Solis-Ibarra, D. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5315–5321.
- (66) Hinuma, Y.; Pizzi, G.; Kumagai, Y.; Oba, F.; Tanaka, I. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *128*, 140–184.
- (67) Wang, X.; Meng, W.; Xiao, Z.; Wang, J.; Mitzi, D.; Yan, Y. *arXiv e-Print* **2017**, *1* (d), arXiv:1707.09539 [cond-mtrl-sci].
- (68) Grau-Crespo, R.; Hamad, S.; Catlow, C. R. A.; De Leeuw, N. H. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 256201.
- (69) Sato, T.; Takagi, S.; Deledda, S.; Hauback, B. C.; Orimo, S. I. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–10.
- (70) Shannon, B. Y. R. D.; H, M.; Baur, N. H.; Gibbs, O. H.; Eu, M.; Cu, V. *Acta Cryst.* **1976**, *32*, 751–767.
- (71) Zhao, X. G.; Yang, D.; Sun, Y.; Li, T.; Zhang, L.; Yu, L.; Zunger, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6718–6725.
- (72) Li, W.; Walther, C. F. J.; Kuc, A.; Heine, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2950–2958.
- (73) Heinemann, M.; Eifert, B.; Heiliger, C. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 3–7.

- (74) Franchini, C.; Podloucky, R.; Paier, J.; Marsman, M.; Kresse, G. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 1–11.
- (75) Slavney, A. H.; Leppert, L.; Saldivar Valdes, A.; Bartesaghi, D.; Savenije, T. J.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 12947–12952.
- (76) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2791–2802.
- (77) Ghobadi, N. *Int. Nano Lett.* **2013**, *3*, 2.
- (78) Bergmann, U.; Glatzel, P. *Photosynth. Res.* **2009**, *102*, 255–266.
- (79) Olalde-Velasco, P.; Jiménez-Mier, J.; Denlinger, J. D.; Hussain, Z.; Yang, W. L. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 1–4.
- (80) Fantauzzi, M.; Rigoldi, A.; Elsener, B.; Atzei, D.; Rossi, A. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2014**, *193*, 6–15.
- (81) Endres, J.; Egger, D. A.; Kulbak, M.; Kerner, R. A.; Zhao, L.; Silver, S. H.; Hodes, G.; Rand, B. P.; Cahen, D.; Kronik, L.; Kahn, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2722–2729.
- (82) Lavrentyev, A. A.; Gabrelian, B. V.; Vu, V. T.; Shkumat, P. N.; Myronchuk, G. L.; Khvyshchun, M.; Fedorchuk, A. O.; Parasyuk, O. V.; Khyzhun, O. Y. *Opt. Mater. (Amst)*. **2015**, *42*, 351–360.
- (83) Koga, K.; Suzuki, K.; Fukamoto, M.; Anno, H.; Tanaka, T.; Yamamoto, S. *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1427–1432.
- (84) Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; Persson, K. A. *APL Mater.* **2013**, *1*, 011002.