



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de la diversidad química de
perovskitas dobles libres de plomo
de tipo $A_4Cu^{II}Sb_2^{III}Cl_{12}$**

TESIS

Que para obtener el título de

Química

P R E S E N T A

Reyes Castillo Diana Tonantzin

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

VOCAL Dr. Marcos Flores Álamo

SECRETARIO Dr. Diego Solís Ibarra

1er. SUPLENTE Dra. Tania Ariadna García Mejía

2do SUPLENTE Dr. Sergio Santiago Rozenel Domenella

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Asesor del tema:

Dr. Diego Solís Ibarra

Supervisor técnico:

M. en C. Brenda Casandra Vargas Rocha

Sustentante:

Reyes Castillo Diana Tonantzin

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Diego Solís Ibarra por la oportunidad de trabajar bajo su cargo, por su guía, apoyo y consejos a lo largo de la realización de este proyecto.

A la M. en C. Brenda Vargas Rocha por tener mucha paciencia, su asesoría y todo su apoyo.

A los miembros del jurado Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, Dr. Marcos Flores Álamo y Dr. Diego Solís Ibarra por su ayuda y el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

También quiero agradecer a los técnicos académicos que laboran en el instituto de Investigaciones En Materiales IIM; a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la asesoría en el manejo de equipos de Difracción de Rayos X, a la Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales por su apoyo en la caracterización mediante análisis termogravimétricos (TGA) y al Q. Miguel Canseco por la asesoría en la obtención de espectros de UV-vis.

Al proyecto PAPIIT 1A202418 por el financiamiento otorgado para el desarrollo del presente trabajo.

Índice

Resumen	3
Abstract	4
Capítulo 1. Introducción	5
Capítulo 2. Antecedentes	9
2.1. Estructura Perovskita	9
2.1.1 Factor de Goldschmidt	9
2.1.2. Componentes de la estructura perovskita	10
2.2. Perovskitas de haluro de plomo	10
2.2.1. Perovskitas para optoelectrónica	11
2.3. Perovskitas de haluros libres de Plomo	12
2.3.1. Perovskitas Sn(II) y Ge(II)	13
2.3.2. Perovskitas dobles	13
2.3.3. Perovskitas de menor dimensión	14
2.3.4. Perovskitas $A_2M_2X_9$	15
2.3.5. Perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$	15
2.3.6. Perovskitas dobles laminares con metales di- y trivalentes $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$	16
2.3.7. Factor de tolerancia para perovskitas con formula $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$	17
Capítulo 3. Objetivos e hipótesis	19
Objetivo general	19
Objetivos específicos	19
Hipótesis	19
Capítulo 4. Metodología	20
Capítulo 5. Análisis de resultados	23
5.1 Análisis estructural	24
5.2 Propiedades térmicas	34
5.3 Propiedades ópticas	36
Capítulo 6. Conclusiones	41

Anexos	43
Referencias	46

Lista de Figuras

Figura 1. Récords de eficiencia en distintas tecnologías de celdas solares. El círculo punteado marca el avance de celdas solares de tipo perovskita. ^[6]	7
Figura 2. Estructura de perovskita 3D con formula general ABX_3 . ^[5]	9
Figura 3. Perovskita de haluro de plomo $MAPbI_3$. ^[18]	11
Figura 4. Estructura del perovskita ABX_3 y perovskita doble $A_2B^+B^{3+}X_6$. ^[27]	14
Figura 5. Representación esquemática de perovskitas con menores dimensiones derivadas de ABX_3 , con orientación $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. ^[26]	15
Figura 6. Estructura doble laminar de perovskita con fórmula $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$. ^[12]	17
Figura 7. Gráfica t_{eff} vs μ_{eff} la región gris indica donde ambos factores de selección están dentro del intervalo de $0.81 < t_{eff} < 1.11$ y $0.41 < \mu_{eff} < 0.9$.	23
Figura 8. Muestra de las perovskitas (A) $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, (B) $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$, (C) $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$, 24 horas expuesta al ambiente.	25
Figura 9. Patrón de difracción obtenido para $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ sintetizado por estado sólido y en disolución y patrón de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$. Donde las letras A, B, C, D, E, F, G, H, I indican el desplazamiento del ángulo de difracción (2θ) de los picos de difracción.	27
Figura 10. Muestra de las perovskitas (A) $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, (B) $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$, (C) $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$, 2 horas expuesta al ambiente.	28
Figura 11. Patrón de difracción obtenido para $(NH_4)_4CuSb_2Cl_{12}$ y patrón de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$.	29
Figura 12. Patrón de difracción de $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$ medido a distintos tiempos, para ver la progresión de la descomposición.	30
Figura 13. Espectro de infrarrojo de $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$	31
Figura 14. Patrón de difracción obtenido al intentar la perovskita $(CH_3NH_3)_2Cs_2Sb_2CuCl_{12}$.	32
Figura 15. Espectro de infrarrojo de $(CH_3NH_3)_2Cs_2Sb_2CuCl_{12}$	33
Figura 16. Termograma de $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$	34
Figura 17. Termograma de $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$	35
Figura 18. Límite de Shockley-Queisser. ^[37]	36
Figura 19. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda directa.	37
Figura 20. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda indirecta.	38

Figura 21. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda directa. 39

Figura 22. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda indirecta. 39

Resumen

El presente trabajo de investigación aborda la síntesis, caracterización estructural y evaluación de las propiedades térmicas y ópticas de perovskitas dobles orientadas $\langle 111 \rangle$ con fórmula $A_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$, con $A = \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{CH}_3\text{NH}_3^+$.

Al discutir sobre la síntesis y la caracterización de los compuestos antes mencionados, se concluye que se obtuvieron exitosamente dos de los materiales propuestos (con $A = \text{Rb}^+$ y NH_4^+). Dichos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos y espectroscopia infrarroja.

La evaluación de las propiedades térmicas de los materiales se realizó mediante la técnica de análisis termogravimétrico, a partir de los datos se determinó que estos compuestos presentan una descomposición de 167°C para rubidio y 123°C para amonio.

Para finalizar, se realizó la evaluación de las propiedades ópticas midiendo la absorbancia de los materiales y posteriormente obteniendo el bandgap, se determinó su idoneidad como absorbentes en celdas solares.

Las propiedades observadas en los compuestos sugieren que al modificar el catión A en la estructura, no se modifican las propiedades ópticas, sin embargo, la estabilidad sí se modifica, ésta disminuye conforme el tamaño del catión A decrece.

Abstract

The present research is on the synthesis, structural characterization and evaluation of the thermal and optical properties of double <111>-oriented perovskites with formula $A_4Cu^{II}Sb_2^{III}Cl_{12}$, with $A=Rb^+$, NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$.

We discuss our attempts to synthesize and characterize the previously mentioned compounds. Out of the four target compounds, two of them were successfully obtained (with $A= Rb^+$ and NH_4^+). These materials were characterized by powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

The evaluation of the thermal properties of the materials was carried out by thermogravimetric analysis. From these studies, it was determined that these compounds have decomposition of $167^\circ C$ for rubidium and $122^\circ C$ for ammonium.

Finally, the evaluation of the optical properties of the materials in was carried out by measuring the absorbance of the materials and subsequently calculating their bandgap, which determined that both have appropriate bandgaps for their implementation as absorbents in solar cells.

The properties observed in the compounds suggest that by modifying the cation A in the structure, the optical properties are not modified, however, the stability is modified, generally speaking, the stability decreases as the radii of cation A decreases.

Capítulo 1. Introducción

Actualmente la principal fuente de energía a nivel mundial se basa en la quema de combustibles fósiles como el petróleo, carbón o gas natural. El uso de estas ha contribuido al aumento acelerado de la temperatura del planeta debido al aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, particularmente del CO₂.^[1] Asimismo, el aumento exponencial de la población ha provocado el aumento en la demanda de recursos y en un futuro provocará la escasez de estos.

En 2016, la producción mundial de electricidad fue un 2.9% mayor que en el 2015 y año con año ha ido en aumento.^[2] El incremento en la demanda energética y la contaminación ambiental han llevado a la búsqueda de fuentes de energía alternas como la eólica, geotérmica, solar, entre otras. Se prevé que para el año 2040, las energías renovables como fuente de energía eléctrica hayan crecido en un 31%.^[3] De estas fuentes de energía renovables, el aprovechamiento de la radiación electromagnética del sol como fuente de energía resulta muy atractiva. Esta radiación solar se puede absorber por medio de celdas fotovoltaicas que la convierten en energía eléctrica de manera directa.

Desde hace algunos años se han realizado investigaciones en la creación de nuevos compuestos aplicados en el diseño y producción de celdas solares. La mayor parte de las celdas solares comerciales se componen de silicio, estas celdas cuentan con una eficiencia de conversión de energía máxima del 26.1%.^[6] Las celdas solares de silicio cristalino y policristalino, las celdas de capa fina de silicio y las de arseniuro de galio tienen como ventaja fabricarse a partir de materiales abundantes, una alta estabilidad, alta eficiencia, entre otras propiedades. Sin embargo, la dificultad de su producción y los costos elevados del material absorbente han limitado su implementación en el mercado y en la sociedad.^[4]

Para sustituir los altos costos de producción de las celdas de silicio se implementó la utilización de películas delgadas, llamadas así porque sus capas activas tienen sólo unos micrómetros de espesor. Estos dispositivos lograron abaratar los costos de conversión de energía solar a electricidad, mediante el uso de materiales de menor costo y su sencillo proceso de fabricación.^[5]

Con el avance en la tecnología fotovoltaica llegaron las celdas solares basadas en telururo de cadmio (CdTe), que actualmente representan la mayor producción de celdas solares comerciales de películas delgadas del mundo con una eficiencia de conversión energética del 22.1%.^[6] Otro material destacado son las celdas solares de CIGS (CuInGaSe₂), las cuales proporcionan una alternativa para celdas solares de película delgada. Estas destacan por tener uniformidad en el proceso de depósito y reproducibilidad en área grande, además de alta eficiencia. Pese a que este material tiene una eficiencia de conversión de energía del 23.2% no puede ser fabricada a gran escala al igual que las celdas de CdTe, pues el indio es un elemento costoso y poco abundante, al igual que el Galio y Telurio.^[7]

Desde hace algunos años, se han convertido en el centro de atención de investigaciones las perovskitas de haluro, las cuales exhiben una amplia variedad de propiedades que pueden ser utilizadas en la creación de dispositivos optoelectrónicos. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas, emisoras de luz, entre otras.^[7] Esta abundancia de propiedades las convierte en excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas diversas, entre las que se encuentran celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LED), fotodetectores, láseres y más.^[8]

Las investigaciones acerca de las celdas solares de perovskita han avanzado rápidamente. El material absorbente en estas celdas, la perovskita CH₃NH₃PbI₃ ha sido el más utilizado en dispositivos fotovoltaicos. En sus inicios, los dispositivos que incorporaron dicho material mostraron una eficiencia de 3.8%^[4] y con algunas modificaciones ha llegado hasta 25.2 % en la actualidad, igualando o superando a otras tecnologías fotovoltaicas que se han investigado desde hace décadas (figura 1).^[6] Esta perovskita llamó la atención debido a que tiene un alto coeficiente de absorción óptico, es un semiconductor de banda directa y muestra excelentes propiedades de difusión de portadores de carga.^[9]

Sin embargo, las perovskitas de haluros de plomo presentan desventajas que no han permitido su viabilidad comercial, y es el hecho de que son inestables en condiciones ambientales. La humedad del ambiente, la presencia de oxígeno e incluso la exposición prolongada a la luz pueden ser motivo para la degradación de la perovskita.^[10]

Best Research-Cell Efficiencies

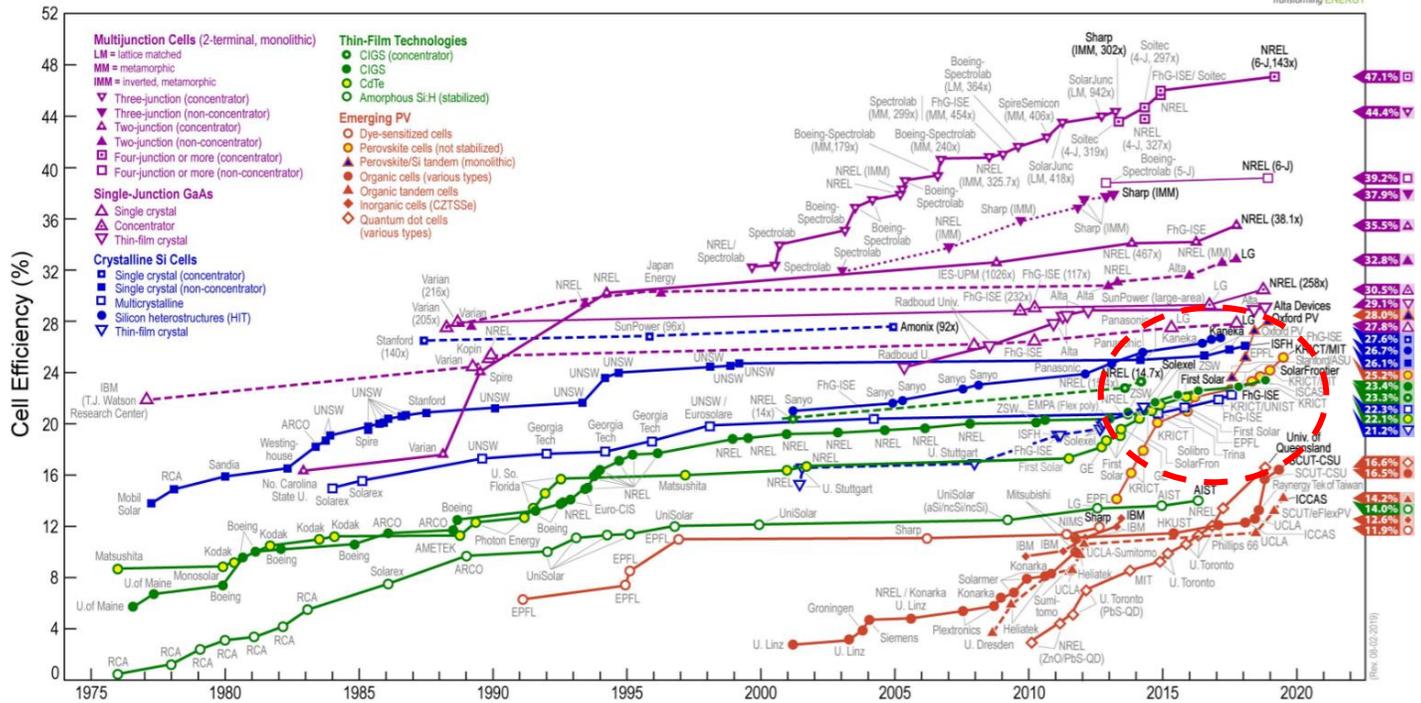


Figura 1. Récords de eficiencia en distintas tecnologías de celdas solares. El círculo punteado marca el avance de celdas solares de tipo perovskita.^[6]

Encontrar un material que cumpla con las mismas características que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sin que contenga plomo es todo un desafío. Se han hecho varias propuestas para sustituirlo empezando por perovskitas que incorporen cationes como Sn^{2+} y Ge^{2+} pero la su inestabilidad ha dificultado la reproducibilidad de las celdas. También se han propuesto perovskitas con fórmula general $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$, las cuales incorporan un metal con estado de oxidación superior al del plomo. La principal alternativa son los elementos antimonio (Sb^{3+}) y bismuto (Bi^{3+}), pero no han demostrado igualar las propiedades del haluro de plomo.^[11]

Recientemente se reportó la síntesis de una perovskita que incorpora cationes con estados de oxidación 2+ y 3+ con fórmula $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Dicho material está conformado por elementos abundantes y no tóxicos, tiene un band gap de 1.0 eV, una conductividad de un orden de magnitud mayor que la de MAPbI_3 y una alta estabilidad, lo que lo hace candidato para su uso en celdas solares^[12].

El descubrimiento de este nuevo tipo de materiales amplía las posibilidades para seguir explorando esta familia de perovskitas que combinan metales con estados de oxidación 2+ y 3+ y que cumplan con las características necesarias para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Aquí se busca la obtención de las condiciones de síntesis de nuevas perovskitas con fórmula general $A_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$, con $A=\text{Rb}^+$, NH_4^+ , CH_3NH_3^+ así como también su caracterización físico - química.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Estructura Perovskita

El termino perovskita se refiere al mineral de fórmula química CaTiO_3 , descubierto por el alemán Gustav Rose y nombrado en honor al mineralógico ruso Lev Perovski. Inicialmente se estudiaron óxidos que adoptaron la estructura de perovskita con fórmula ABO_3 , debido a sus funciones en la naturaleza, pero estudios posteriores revelaron que con un ajuste adecuado de la composición generan una amplia variedad de aplicaciones.^[5] Los compuestos con fórmula química general ABX_3 , también reciben el nombre de perovskita,^[13] donde A es un catión monovalente, B es un catión divalente y X es un anión monovalente. El catión A se coordina con seis aniones X, formando un octaedro $[\text{BX}_6]$ que comparte los vértices con seis octaedros $[\text{BX}_6]$ vecinos, formando una red tridimensional. El espacio entre octaedros lo ocupa el catión A para conservar la electroneutralidad de la estructura (figura 2).^[8]

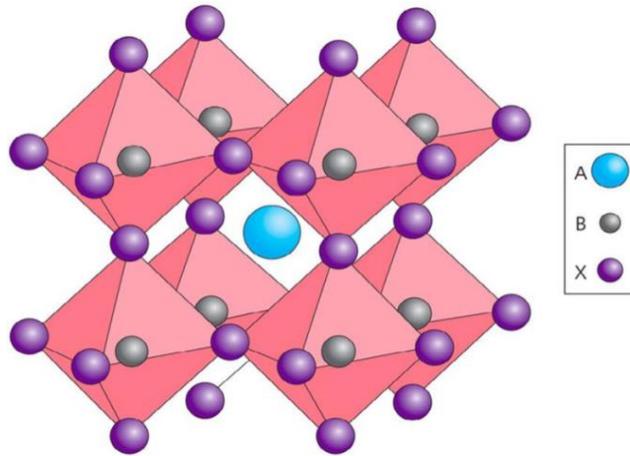


Figura 2. Estructura de perovskita 3D con formula general ABX_3 .^[5]

2.1.1 Factor de Goldschmidt

El factor de tolerancia de Goldschmidt fue propuesto por Víctor Moritz Goldschmidt en 1926 y es un indicador de la estabilidad y distorsión de estructuras cristalinas. En materiales con fórmula general ABX_3 , la composición puede adoptar diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la interacción del catión A, al compartir la esquina con el octaedro BX_6 . El factor de tolerancia de Goldschmidt (t) es un índice empírico confiable que ayuda a predecir

la estructura cristalina formada. Este factor de tolerancia se calcula a partir de los radios iónicos de los átomos que conforman la estructura con la, siguiente expresión:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

Donde r_A es el radio del catión A, r_B es radió del catión B y r_X es el radio del anión. Si el valor de t está dentro del intervalo 0.8 a 1.0 el resultado es una perovskita híbrida de haluro.^[14] Cuando $t < 0.8$ se forma una estructura ortorrómbica, una estructura cúbica cuando $0.8 < t < 1$, y estructura hexagonal cuando $t > 1$. Generalmente se encuentra más de una estructura para un material de perovskita con una composición química dada, dependiendo de la temperatura y los métodos de preparación.^[15]

2.1.2. Componentes de la estructura perovskita

Cada uno de los componentes en la estructura de la perovskita (A, B, X) contribuye a la modificación de sus propiedades. Por ejemplo, el ancho de banda prohibida depende de la composición, pues diferentes elementos generan diferentes características y energías de orbital.^[16] El tamaño del catión A influye en la dimensionalidad y distorsión de la estructura y también es responsable de la expansión o contracción de los parámetros de red, influyendo en las propiedades optoelectrónicas. El catión B, al formar octaedros con el anión X, contribuye al ancho de la banda prohibida, también definiendo el tipo de transición, directa o indirecta ^[8]. Al sustituir el componente B, se pueden modular las propiedades de banda prohibida y ajustarlas para aplicaciones determinadas. El anión X en la estructura de perovskita usualmente es un halógeno. La sustitución del halógeno afecta la estructura, pues distorsiona la banda prohibida y sus propiedades de transporte de carga.^[16]

2.2. Perovskitas de haluro de plomo

En la búsqueda de nuevos materiales, se han desarrollado perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, que han permitido un gran avance en cuanto a la aplicación en dispositivos. El

material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (figura 3) fue la primera perovskita híbrida en ser utilizada en un celda solar y ha alcanzado una eficiencia de 25.2 % en la actualidad.^[17] Esta perovskita llamó la atención debido a sus propiedades optoelectrónicas ya que, tiene un alto coeficiente de absorción óptica ($\alpha = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), es semiconductor de banda directa con un bandgap de 1.6 eV y muestra excelentes propiedades de difusión de portadores de carga.^[18]

Posteriormente se desarrollaron nuevas propuestas de perovskitas para implementarlas en celdas solares como las perovskitas FAPbI_3 (FA= CN_2H_5^+) y MAPbBr_3 .^[9] Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la inestabilidad de las perovskitas de haluro de plomo frente a condiciones ambientales como la humedad, la presencia de oxígeno y la exposición a la luz, dificultan su producción a gran escala.^[10] Además al degradarse el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ se genera PbX_2 , que puede tener efectos nocivos en el ambiente y en los seres vivos, por tal motivo es necesario la búsqueda de otras alternativas.

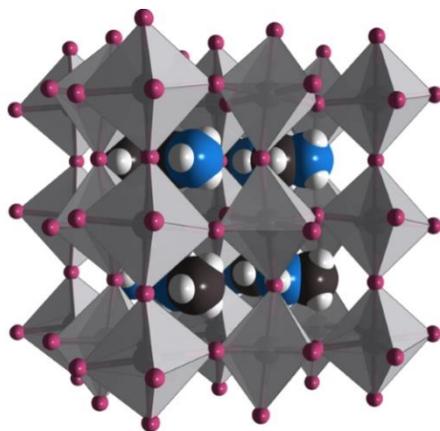


Figura 3. Perovskita de haluro de plomo MAPbI_3 .^[18]

2.2.1. Perovskitas para optoelectrónica

La versatilidad de la composición de los materiales en combinación con sus favorables propiedades ópticas y electrónicas abre nuevas posibilidades para la aplicación de perovskitas de haluro en dispositivos optoelectrónicos.

Celdas solares: Las perovskitas mostraron potencial como semiconductores parecidos a los semiconductores inorgánicos utilizados en dispositivos fotovoltaicos, como el GaAs o el

Si.^[19] Se han creado con éxito dispositivos fotovoltaicos utilizando la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Diodos emisores de luz (LEDs): Las primeras perovskitas utilizadas en dispositivos LEDs solo mostraban propiedades de electroluminiscencia a muy bajas temperaturas. Las perovskitas 3D del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ o $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ muestran una fuerte emisión a temperatura ambiente, el cual varía de acuerdo con la cantidad de halógeno en la muestra.^[19]

Láseres: Las perovskitas del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X= Cl, Br, I) que mostraron potencial en la energía fotovoltaica también tienen una ganancia óptica, que los hace prometedores semiconductores de láser. Se pueden utilizar dichos compuestos para obtener láseres a temperatura ambiente a distintas longitudes de onda.^[20]

Fotodetectores: Las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ han sido utilizadas para fotodetectores con resultados comparables a los dispositivos fabricados con materiales inorgánicos.^[21] También se han reportado algunos intentos de implementar FAPbI_3 en fotodetectores, pero estos no han sido muy viables puesto que el material presenta dos fases.^[22]

2.3. Perovskitas de haluros libres de Plomo

Las perovskitas de haluro de plomo pese, a tener muchas propiedades que las hacen aptas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, muestran una inestabilidad a la exposición al medio ambiente; aunado a esto, la toxicidad del plomo impide su implementación a gran escala. Por tal motivo, es de suma importancia encontrar materiales que tengan las mismas propiedades optoelectrónicas que el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Estudios teóricos han demostrado que las propiedades fotovoltaicas de perovskitas de haluro de plomo podrían atribuirse al par solitario de electrones $6s^2$ y al orbital inactivo $6p$.^[23] Es por esto que los cationes como Sn^{2+} , Ge^{2+} , Bi^{3+} y Sb^{3+} que son tipo ns^2 se han empleado para reemplazar Pb^{2+} para formar perovskitas de haluro libres de plomo.^[24]

2.3.1. Perovskitas Sn(II) y Ge(II)

Como ya se ha mencionado, el uso de Sn^{2+} representa una alternativa al plomo ya que estas perovskitas presentan un ancho de banda cercano al de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. El material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ posee un intervalo de banda óptico de 1.20-1.35 eV y una movilidad de portadores de carga alta^[9] y al ser incorporado en celdas solares muestra una eficiencia de 9%.^[16] El uso de FA representa una alternativa para el catión MA en las perovskitas con Sn, ya que las perovskitas con este catión, tienen una brecha de banda prohibida ligeramente mayor a su análoga con MA (1.41 eV),^[24] lo que lo hace un mejor absorbente de luz para su aplicación en celdas solares.

Sin embargo, la inestabilidad del Sn^{2+} ante la atmósfera de aire, genera el catión Sn^{4+} provocando una mala reproducibilidad de dispositivos con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$.

Las perovskitas de haluro de Ge^{2+} , también han sido examinadas como materiales absorbentes de dispositivos fotovoltaicos. El material, AGeI_3 ($A = \text{MA}, \text{FA}, \text{etc.}$) tiene intervalos de banda que van desde 1.63 a 2.8 eV, dependiendo del catión A.^[18] Estos intervalos de banda son mucho más grandes que los de sus análogos de Sn y son incluso más grandes que algunos análogos de Pb. Sin embargo, hasta ahora, las perovskitas de haluro de germanio no han producido buenas eficiencias de conversión de energía.^[16]

2.3.2. Perovskitas dobles

La sustitución catiónica de la estructura de perovskita simple ABX_3 , incrementa el número de combinaciones de átomos, originando estructuras más complejas. A estas estructuras se les puede llamar perovskitas dobles si se realiza la sustitución del catión B, por dos cationes distintos. Las perovskitas dobles tiene una formula general $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, donde B' es un catión 1+ y B un catión 3+ generalmente antimonio y bismuto (figura 4). Las perovskitas dobles de haluro han mostrado atractivas propiedades como buena estabilidad o anchos de banda adecuados.^[25] Se ha informado que compuestos del tipo CsBiAgCl_6 , tienen una buena estabilidad frente al aire y la temperatura. Algunos ejemplos son CsBiAgCl_6 , CsBiAgBr_6 las cuales presentan una banda prohibida de 2.2-2.8 eV y 1.8-2.2 eV respectivamente.^[26]

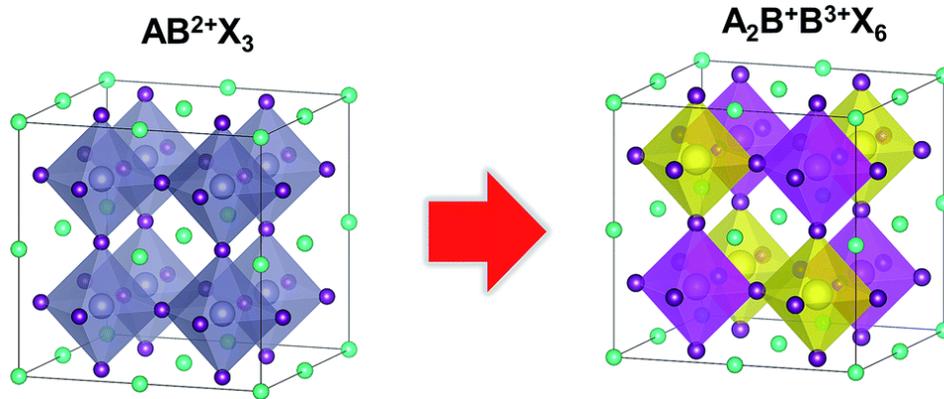


Figura 4. Estructura del perovskita ABX_3 y perovskita doble $A_2B^+B^{3+}X_6$.^[27]

2.3.3. Perovskitas de menor dimensión

Las estructuras perovskita no siempre presentan la estructura tridimensional (3D) de ABX_3 , sino que a veces se forman perovskitas de dimensiones inferiores, esto sucede cuando se sustituye el catión A por uno de mayor tamaño. Con el catión de mayor tamaño las perovskitas se separan en láminas de octaedros de halogenuros separados por el catión A de gran tamaño.^[13] Un ejemplo son las perovskitas laminares 2D derivadas de la estructura 3D ABX_3 , estas se clasifican de acuerdo con su orientación según las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (Figura 5).^[26]

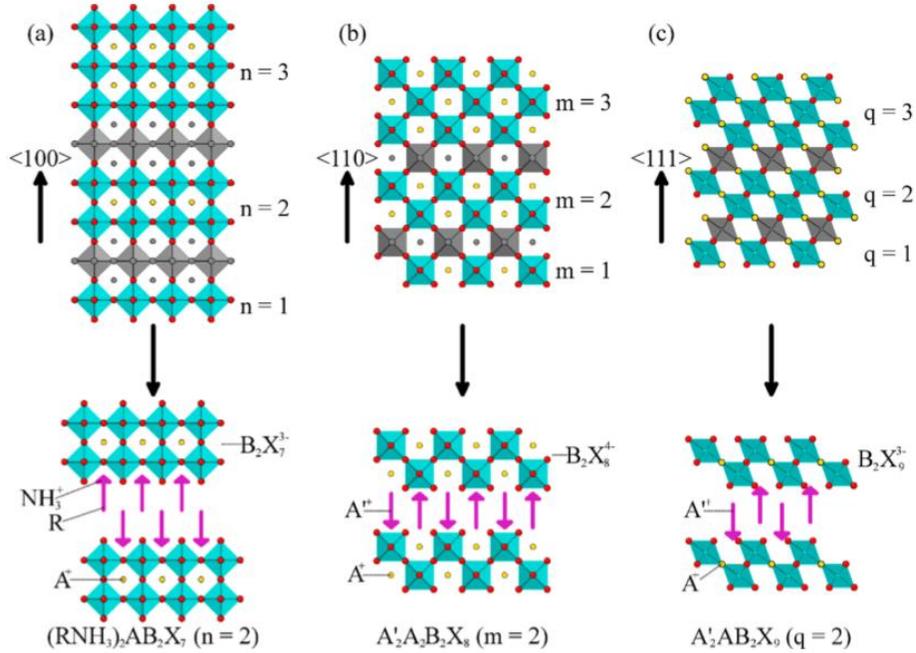


Figura 5. Representación esquemática de perovskitas con menores dimensiones derivadas de ABX_3 , con orientación $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.^[26]

2.3.4. Perovskitas $A_2M_2X_9$

Otra alternativa para la síntesis de perovskitas libres de plomo es la sustitución del catión divalente B, por un catión trivalente, como el Bi^{3+} y Sb^{3+} , ya que también presentan estados ns^2 de pares solitarios.^[10] La fórmula en estos materiales se modifica de la canónica, ABX_3 , para obtener estructuras laminares con fórmula general $A_2M_2X_9$ para conservar la electroneutralidad de la estructura y pueden ser vistas como perovskitas $AM_{2/3}X_3$, donde uno de tres sitios octaédricos M^{3+} son una vacancia, es decir que el lugar que debería ocupar un M^{3+} se encuentra vacío.^[18] Las perovskitas en capas tienen intervalos de banda prohibida de 2 eV,^[16] ejemplos de estos compuestos son Cs_3BiI_9 y Rb_3SbI_9 .^[34]

2.3.5. Perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$

Las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ tienen la fórmula $A_{n+1}B_nX_{3n+3}$, donde n es igual al número de átomos que se incorporan en la estructura.

Se conocen varias estructuras con $n = 1$ y algunas con $n = 2$. La mayoría de las $n = 1$ tiene cationes relativamente pequeños. En el caso de $n = 2$, también existen ejemplos con cationes orgánicos pequeños, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ e inorgánicos, que cristalizan en el tipo de estructura $\alpha\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$,^[26] Un ejemplo es la perovskita $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ que ya ha sido examinado como una posible perovskita sin Pb para su uso en dispositivos fotovoltaicos.^[34] Esto se debe no solamente a su fuerte absorción de luz en el espectro visible, sino también al carácter tipo p de la banda de valencia y los bordes de la banda de conducción, masas efectivas relativamente pequeñas para electrones y agujeros. Una característica interesante de la estructura de bandas de este material es que las bandas parecen ser razonablemente dispersas tanto paralelas como perpendiculares al plano de las capas de perovskita, lo que indica que la naturaleza en capas de estos sistemas no impediría su uso en dispositivos fotovoltaicos 3D.

Sin embargo, hasta recientemente, no se conocían perovskitas orientadas en dirección $\langle 111 \rangle$ con $n > 2$.^[12] Esto debido a que como lo indica su fórmula general, para valores mayores de $n > 2$, el estado de oxidación en el sitio B debe ser fraccional o una mezcla de diferentes cationes B. Esto contrasta agudamente con otras familias de perovskita estratificadas, a saber, las perovskitas orientadas en dirección $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, para las cuales se conserva el estado de oxidación de B dentro de una familia independientemente del grosor de las capas inorgánicas.

2.3.6. Perovskitas dobles laminares con metales di- y trivalentes $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{12}$

Recientemente se reportó la síntesis de una perovskita con un $n = 3$ orientada en la dirección $\langle 111 \rangle$ que incorpora cationes con valencia $2+$ y $3+$. Dicha perovskita cuya fórmula es $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (figura 6), posee vacancias, formando estructuras laminares y con la ventaja de poder incorporar dos metales de diferente valencia. Este compuesto presenta una banda prohibida de 1 eV y una alta estabilidad a la temperatura y a la humedad, lo que la convierte en un posible candidato para su uso en celdas solares.^[12]

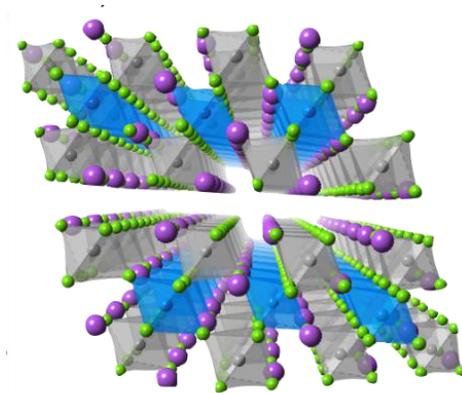


Figura 6. Estructura doble laminar de perovskita con fórmula $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$.^[12]

Posteriormente a la obtención del compuesto $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, se logró modificar su estructura electrónica y comportamiento magnético mediante la incorporación de Manganeseo a la estructura. En estas estructuras con fórmula general $Cs_4Sb_2Mn_{1-x}Cu_xCl_{12}$ se puede modular la banda prohibida en un intervalo de 2 eV, de 3.0 a 1.0 eV, al cambiar la concentración de Cu^{2+} y Mn^{2+} También se ajustan otras propiedades relevantes como su comportamiento magnético y estructura electrónica.^[28]

2.3.7. Factor de tolerancia para perovskitas con formula $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$

El factor de tolerancia y el factor octaédrico fueron creados para perovskitas de fórmula AMX_3 . Sin embargo, Xu et al.,^[29] modificó las ecuaciones para considerar estructuras de perovskitas tipo: $A_4M^{II}M^{III}_2X_{12}$. Igual que en el factor calculado para la estructura estándar de perovskita, el cálculo está basado en los radios iónicos de los componentes de la estructura y está basado en la siguiente fórmula:

$$t_{eff} = \frac{(R_{A+}R_X)}{\sqrt{2} \left\{ \frac{R_{M^{II}} + 2R_{M^{III}}}{3} + R_X \right\}}$$

$$\mu_{eff} = \frac{(R_{M^{II}} + 2R_{M^{III}})}{3R_X}$$

Donde R_A , R_X , $R_{M^{III}}$ y $R_{M^{II}}$ son los radios iónicos de Shannon de los átomos A^+ , X^- , M^{III} y M^{II} respectivamente. El factor de tolerancia efectivo (t_{eff}) debe estar en el intervalo de 0.81 a 1.11; y el factor octaédrico efectivo (μ_{eff}) entre los valores 0.41 y 0.90.

Capítulo 3. Objetivos e hipótesis

Objetivo general

Sintetizar nuevas perovskitas con fórmula $A_4Cu^{II}Sb_2^{III}Cl_{12}$ y estudiar la influencia del catión “A” en las propiedades físicas y químicas de dichos materiales.

Objetivos específicos

- Obtener las condiciones específicas de síntesis de perovskitas con estructura $A_4Cu^{II}Sb_2^{III}Cl_{12}$ donde $A=Rb^+$, NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$.
- Caracterizar los materiales obtenidos empleando difracción de rayos X de polvos y espectroscopia infrarroja.
- Delimitar la estabilidad térmica de los compuestos por medio de análisis termogravimétrico.
- Determinar las propiedades ópticas.

Hipótesis

Es posible sustituir el catión Cs por Rb^+ , NH_4^+ ó $CH_3NH_3^+$ en $Cs_4Cu^{II}Sb_2^{III}Cl_{12}$ para formar nuevas perovskitas orientadas $\langle 111 \rangle$ que, pueden ser implementadas como absorbentes de luz en celdas solares.

Capítulo 4. Metodología

Reactivos

Los reactivos para la síntesis de los materiales fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. A continuación, se enlistan las purzas correspondientes a los distintos reactivos utilizados los cuales fueron utilizados sin purificación previa.

- Cloruro de cesio-99.9%
- Cloruro de rubidio-99.8%
- Cloruro de amonio-99.998%
- Cloruro de antimonio-(III) 99.5%
- Cloruro de cobre (II)-97%
- Cloruro de antimonio-95%
- Metanol (CH₃OH) anhidro grado HPLC

Síntesis de los materiales

- Síntesis de Rb₄Sb₂CuCl₁₂

La perovskita Rb₄Sb₂CuCl₁₂ puede ser obtenida mediante la reacción en estado sólido que se describe a continuación. Dentro de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se pesaron cantidades estequiométricas de los precursores, es decir, 96 mg de RbCl (0.8 mmol), 91 mg de SbCl₃ (0.4 mmol) y 27 mg CuCl₂ (0.2 mmol). La mezcla se molió por 10 minutos en un mortero de ágata y se transfirió a una ampolleta de vidrio de borosilicato que posteriormente se selló al vacío.

La mezcla fue sometida a diversas temperaturas de calentamiento y diferentes intervalos de tiempo, hasta determinar las mejores condiciones para la obtención del producto.

Se probaron con distintos tiempos de calentamiento de 5 horas, 6.5 horas y 8 horas, a 400 y 450 °C. Se encontró que la temperatura óptima de síntesis es de 450 °C durante 6.5 horas.

El material también puede ser obtenido mediante la síntesis en disolución, en la cual se agregan cantidades estequiométricas de los precursores en metanol, es decir, 96 mg de RbCl

(0.8mmol) en 2 mL de CH₃OH, 91 mg de SbCl₃ (0.4mmol) y 27 mg CuCl₂ (0.2mmol) en 0.5 mL de CH₃OH. Posteriormente se evapora el disolvente en vacío para finalmente obtener Rb₄Sb₂CuCl₁₂.

- Síntesis (NH₄)₄Sb₂CuCl₁₂

La perovskita (NH₄)₄Sb₂CuCl₁₂ se obtuvo mediante la mezcla de la disolución de 91 mg de SbCl₃ (0.4mmol) y 27 mg CuCl₂ (0.2mmol) en 400 μL metanol con 43 mg NH₄Cl (0.8mmol) en 5 mL de metanol, dentro de la caja de guantes. Posteriormente se sacó la disolución para evaporar el disolvente a una temperatura constante de 80 °C y finalmente obtener (NH₄)₄Sb₂CuCl₁₂.

- Intento síntesis (CH₃NH₃)₂Cs₂Sb₂CuCl₁₂

La perovskita (CH₃NH₃)₂Cs₂Sb₂CuCl₁₂ se intentó obtener mediante la mezcla de SbCl₃ (0.4mmol) y 27 mg CuCl₂ (0.2mmol) en 400 μL metanol con 27 mg CH₃NH₃Cl (0.4mmol) y 67 mg de CsCl (0.4mmol) en 5 mL de metanol, en atmosfera controlada dentro de la caja de guantes. Posteriormente se sacó la disolución para evaporar el disolvente a una temperatura constante de 80 °C y obtener el producto deseado.

Caracterización estructural

La caracterización de los productos de síntesis se realizó a partir de difracción de rayos X de polvos y espectroscopia IR.

Los patrones de Rayos X de polvos se obtuvieron en un difractómetro marca Rigaku modelo ultima IV, con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) y un detector D/tex. Se realizaron con geometría de Bragg-Brentano a temperatura ambiente. Los patrones se obtuvieron en un intervalo de 5 a 90° (2 θ) con un paso de 0.02 y una velocidad de escaneo de 2 °/ min.

También se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en polvos en un difractómetro Bruker modelo d8 Advance, con radiación de lámpara de K α Cu ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) y un detector Vantec. Los patrones se obtuvieron en un rango de 10 a 60° (2 θ) con un paso de 0.02 y una velocidad de escaneo de 1 °/ min.

Los análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) se hicieron en un espectrómetro Bruker Alpha utilizando un módulo de reflexión total atenuada (ATR), midiendo 32 barridos por muestra, de 4000 a 500 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} .

Evaluación de las propiedades térmicas y ópticas

Los termogramas de las muestras se obtuvieron en un equipo modelo TGA Q5000IR de TA Instruments usando una atmósfera de N_2 y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La caracterización por espectroscopia UV-visible se llevó a cabo con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 que tiene acoplado a una esfera de integración ISR-2600Plus. En este equipo se midió la absorbancia de los compuestos en polvo, utilizando BaSO_4 como blanco. Los espectros obtenidos fueron medidos en un intervalo de 400 a 1400 nm teniendo como variables la absorbancia y longitud de onda.

Capítulo 5. Análisis de resultados

Uno de los objetivos de este trabajo es la síntesis de perovskitas con formula general $A_4Cu^{II}Sb^{III}_2Cl_{12}$, con $A = Rb^+, NH_4^+, CH_3NH_3^+$. Como criterio de selección para los cationes se tomó en cuenta el factor de tolerancia de Goldschmidt (t_{eff}) modificado para este tipo de estructuras laminares y el factor octaédrico (μ_{eff}). Estos criterios son utilizados como una sencilla forma de identificación de posibles estructuras de perovskitas. Los cationes A se seleccionaron debido a que su radio iónico de Shannon es similar al del Cs^+ esperando que cumplan con el factor de tolerancia de Goldschmidt.

De acuerdo con los radios iónicos de los átomos en las perovskitas propuestas, el factor obtenido se encuentra en la siguiente tabla.

Catión	Radio de Shannon Å	t_{eff}	μ_{eff}
Cs^+	1.88	1.102	0.414
Rb^+	1.72	0.975	0.414
NH_4^+	1.67	0.961	0.414
$CH_3NH_3^+$	2.23	1.284	0.414

Tabla 1. Comparación del factor de tolerancia efectivo y factor octaédrico efectivo de las perovskita formada Cs^+ y las posibles perovskitas formadas con Rb^+ , NH_4^+ y $CH_3NH_4^+$.
Radio iónico $Cu^{2+} = 0.73 \text{ Å}$, radio iónico $Sb^{3+} = 0.76 \text{ Å}$ y radio iónico $Cl = 1.81 \text{ Å}$.^[30]

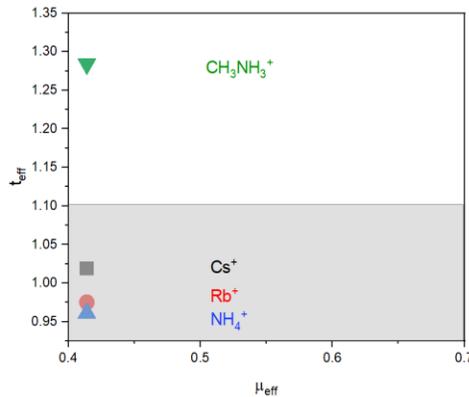


Figura 7. Gráfica t_{eff} vs μ_{eff} la región gris indica donde ambos factores de selección están dentro del intervalo de $0.81 < t_{eff} < 1.11$ y $0.41 < \mu_{eff} < 0.9$.

De acuerdo con el cálculo del factor de tolerancia empírico de Goldshmidt y el factor de empaquetamiento propuestos por Xu ^[29], indican que es posible que con los cationes rubidio (Rb^+) y amonio (NH_4^+) se forme una estructura tipo perovskita laminar de tipo $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, en el caso del catión metilamonio (CH_3NH_3^+) el factor de tolerancia obtenido no se encuentra dentro del intervalo establecido en la formación de estructuras tipo perovskitas (figura 7). El catión metilamonio cuyo radio iónico es de 2.23 Å resulta muy grande para ser incorporado en este tipo de estructura, pese a que en perovskitas del tipo ABX_3 se ha incorporado sin problema este catión en el sitio A.^[30]

También se tomó en cuenta la estructura cristalina del compuesto $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (figura 6), la cual es una perovskita laminar, donde por cada dos sitios octaédricos se encuentra una vacancia. En los sitios del cesio ubicados cerca de los planos de vacancias no se conoce ninguna restricción que impida que el catión metil amonio se incorpore en ese espacio ocupado por el cesio y de este modo se forme la estructura.

Considerando lo anterior, se realizó la síntesis con las mismas condiciones para todos los compuestos $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, $(\text{NH}_4)_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, obteniendo rendimientos mayores al 85%.

5.1 Análisis estructural

La caracterización de los productos de síntesis fue hecha a partir de difracción de rayos X de polvos y espectroscopia infrarroja.

Los polvos obtenidos en la síntesis de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, $(\text{NH}_4)_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, fueron sometidos a difracción de rayos X y los resultados se muestran en las figuras 8, 10 y 12 respectivamente.

- Perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

La primera evidencia de la formación de los materiales propuestos fue el color. El caso de la perovskita de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se puede ver como una versión extendida de la perovskita $\alpha\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ^[30] (de color blanco) con octaedros de CuCl_6 insertados entre las láminas de SbCl_6 . Esta inserción del Cu en la estructura provoca una disminución del band gap que finalmente se traduce en un drástico cambio de color a negro.^[12] Este color también se observa en el

compuesto con Rb (figura 7). El color negro, resulta entonces un buen indicador de la formación de una perovskita con cobre pues los precursores son de color blanco y hasta donde sabemos, tampoco se conoce otro compuesto de este color con los elementos presentes.

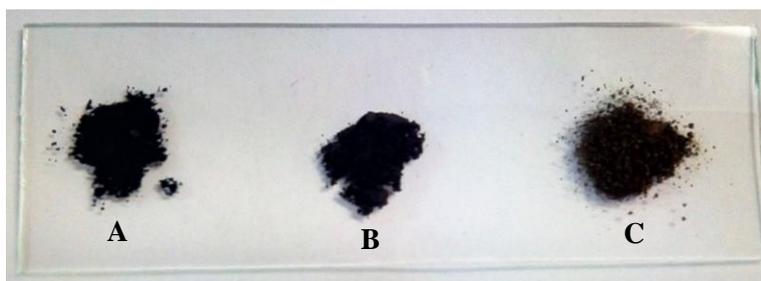


Figura 8. Muestra de las perovskitas (A) $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, (B) $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$, (C) $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$, 24 horas expuesta al ambiente.

A partir de un análisis comparativo de las señales con el patrón de difracción de su predecesor $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, se intentó determinar si se habían obtenido los compuestos deseados. Se analizaron los patrones de difracción para la síntesis de la perovskita de rubidio mediante estado sólido a diferentes condiciones y al ver los patrones se determinó que las mejores condiciones eran 6 h 30 min a $450^{\circ}C$, debido a que este patrón de difracción mostraba una mejor correlación con el patrón de difracción de la perovskita original de cesio (Anexo 1) y se observaba una menor existencia de fases secundarias. Posteriormente el patrón obtenido a las condiciones seleccionadas se comparó con el obtenido mediante la síntesis en disolución.

Se analizaron los patrones de difracción de la perovskita sintetizada por el método de estado sólido y en disolución. El patrón de difracción de la perovskita $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ obtenido por estado sólido se obtuvo de realizar la medición durante 1 hora, en un intervalo de 5 a 100 grados, mientras que el patrón de difracción del compuesto sintetizado en metanol se obtuvo de realizar la medición en un intervalo de 10 a 60 grados durante 1 hora.

Se espera que los patrones no sean muy diferentes al formarse la estructura laminar orientada $\langle 111 \rangle$, formándose los octaedros de $SbCl_6$ y $CuCl_6$ que comparten vértices, ubicando el Rb en el espacio entre los octaedros. Al comparar los patrones de Rb con el del compuesto $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ (figura 8) se pueden constatar similitudes en los picos de difracción. En el caso

de los ángulos donde aparecen estos picos, vemos que en ambos métodos de síntesis se tienen valores muy similares y con respecto al compuesto de cesio existe un ligero desplazamiento hacia la derecha para los compuestos de rubidio (tabla 2). Lo que es congruente con la contracción de la celda esperada con la incorporación de un catión de radio menor (Rb).

La diferencia en la aparición de los picos de difracción podría ser explicada, dado el menor tamaño del rubidio, cuyo radio iónico es de 1.72 Å, los octaedros de SbCl_6 y CuCl_6 se podrían distorsionar más (con respecto a la estructura con Cs donde el radio iónico es de 1.88 Å) provocando una disminución en la simetría de la estructura. Este rompimiento de la simetría podría entonces tener como consecuencia la aparición de nuevas reflexiones que se ven con la aparición de nuevos picos de difracción poco intensos apreciables particularmente en un intervalo de 15 a 22°. Estas reflexiones adicionales también se pueden explicar por la presencia de fases secundarias en cantidades menores debido a la presencia de algunos de los reactivos mezclado con el producto, especialmente por la síntesis de estado sólido.

Al ver esta comparación podemos, decir que mediante las dos síntesis se obtuvo el compuesto deseado. Cabe mencionar que, para estar más seguros de la estructura del material, podría haberse realizado una difracción de monocristal, sin embargo, no se logró obtener monocristales de este material.

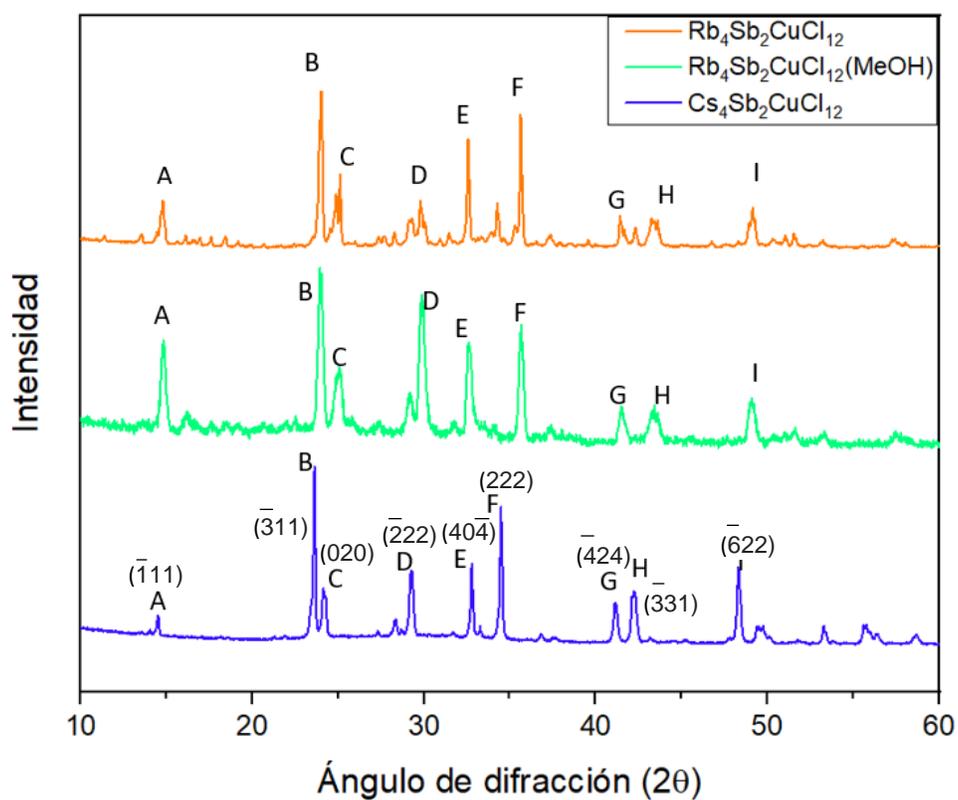


Figura 9. Patrón de difracción obtenido para $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ sintetizado por estado sólido y en disolución y patrón de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Donde las letras A, B, C, D, E, F, G, H, I indican el desplazamiento del ángulo de difracción (2θ) de los picos de difracción.

	$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ (MeOH)	$\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ (Estado sólido)
A	14.44	14.88	14.77
B	23.61	23.99	24.01
C	24.22	25.10	25.14
D	29.19	29.85	29.79
E	32.78	32.62	32.54
F	34.49	35.65	35.62
G	41.18	41.46	41.40

H	42.29	43.34	43.24
I	48.36	49.03	49.13

Tabla 2. Comparación de los ángulo de difracción que se observan en los patrones de difracción de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ sintetizados por estado sólido y en disolución con metanol y $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

Se observó que el compuesto no es muy estable al medio ambiente, pues al estar expuesto al medio ambiente, comienza a descomponerse, como se muestra en la figura 7, donde se ve que luego de 24 horas expuesto el compuesto cambia a color café, dicha inestabilidad del compuesto puede ser debido al tamaño del catión y que este no sea lo suficientemente grande para estabilizarla. Aunque se ha comprobado experimentalmente que incorporar el cesio en perovskitas resulta muy crítico para estabilizar la estructura, ya que las perovskitas con dicho catión presentan excelente estabilidad térmica, no existe nada intrínsecamente especial para que esto suceda.^[38-39]

Como en el caso del compuesto con rubidio se tomó como primera evidencia de la obtención de $(\text{NH}_4)_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ el color negro de este al igual que la perovskita original de cesio y la de rubidio (figura 9).

- Perovskita $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

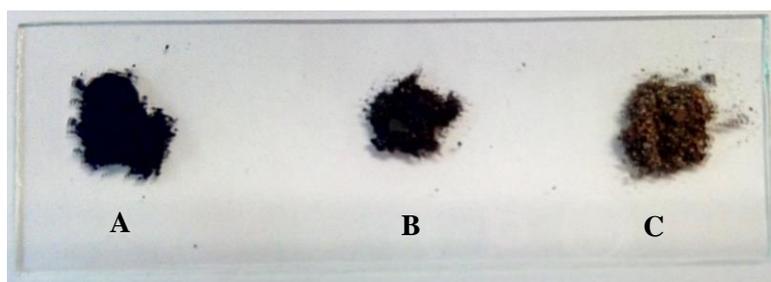


Figura 10. Muestra de las perovskitas (A) $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, (B) $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, (C) $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, 2 horas expuesta al ambiente.

El patrón de difracción para $(\text{NH}_4)_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se muestra en la figura 10, se obtuvo al realizar la medición en un rango de 5 a 80 grados y se comparó con el patrón de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Se puede ver que el patrón no coincide a la perfección con la estructura original y que se

observan algunos picos extras. Al igual que pasa con el rubidio, el catión amonio cuyo radio iónico de Shannon es de 1.67 Å de menor tamaño que el Cs (1.88 Å), podría generar una perovskita con una mayor distorsión en los octaedros de SbCl_6 y CuCl_6 generando una menor simetría que genera un mayor número de reflexiones que se ven reflejadas en la aparición de picos de difracción extra.

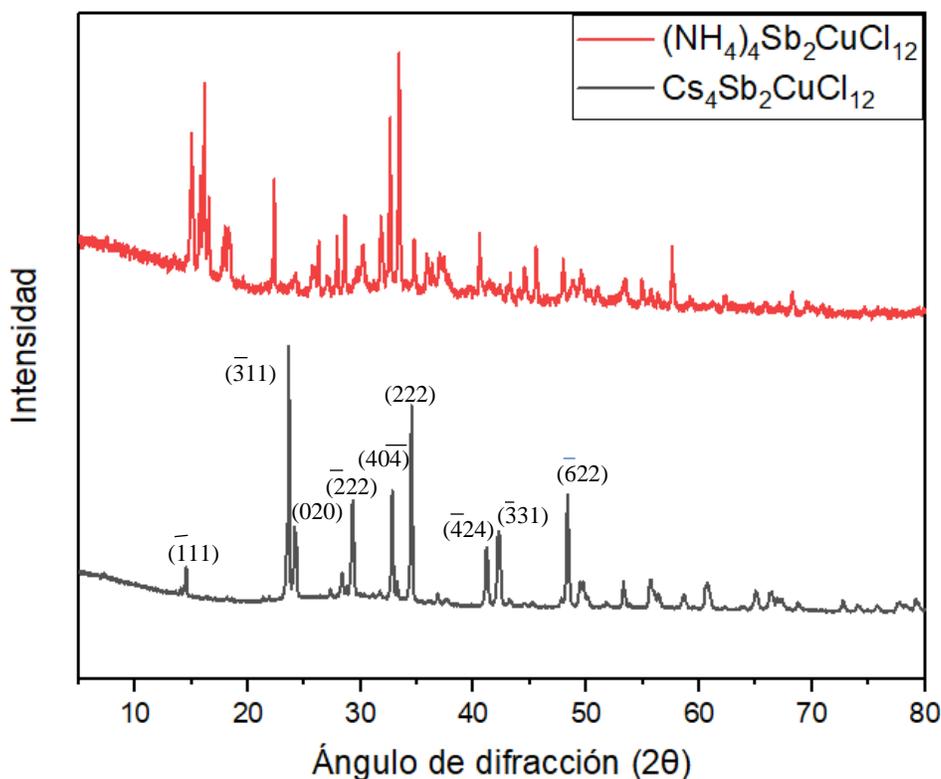


Figura 11. Patrón de difracción obtenido para $(\text{NH}_4)_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y patrón de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

Se observó que el material $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ se descompone como se ve en la figura 9, luego de unas horas al estar expuesto al medio ambiente comenzando en color café hasta quedar completamente blanco. La baja estabilidad del material puede ser atribuida al tamaño del ion amonio, el cual es menor que el catión rubidio y mucho menor que el cesio, ya que como se mencionó anteriormente el catión A tiene influencia en la distorsión y dimensionalidad de la estructura de perovskitas.^[19]

También es posible que la descomposición sea más rápida debido a que el amonio es una sustancia muy higroscópica por lo cual al estar en contacto con el medio ambiente absorbe el agua y genera la descomposición de la perovskita.

Asimismo, se observó que el compuesto $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ era inestable a la radiación de rayos X, lo que hizo difícil la obtención de un buen patrón de difracción. Se intentaron mediciones a cortos periodos de tiempo para ver el inicio de la descomposición al estar expuestos a la radiación de rayos X y como iba cambiando el patrón. En la figura 11 se ve el patrón de acuerdo con el tiempo de la medición a un tiempo de 8, 16 y 40 minutos; periodos en los cuales se ve cómo algunas señales se vuelven más intensas, aparecen nuevas y otras disminuye.

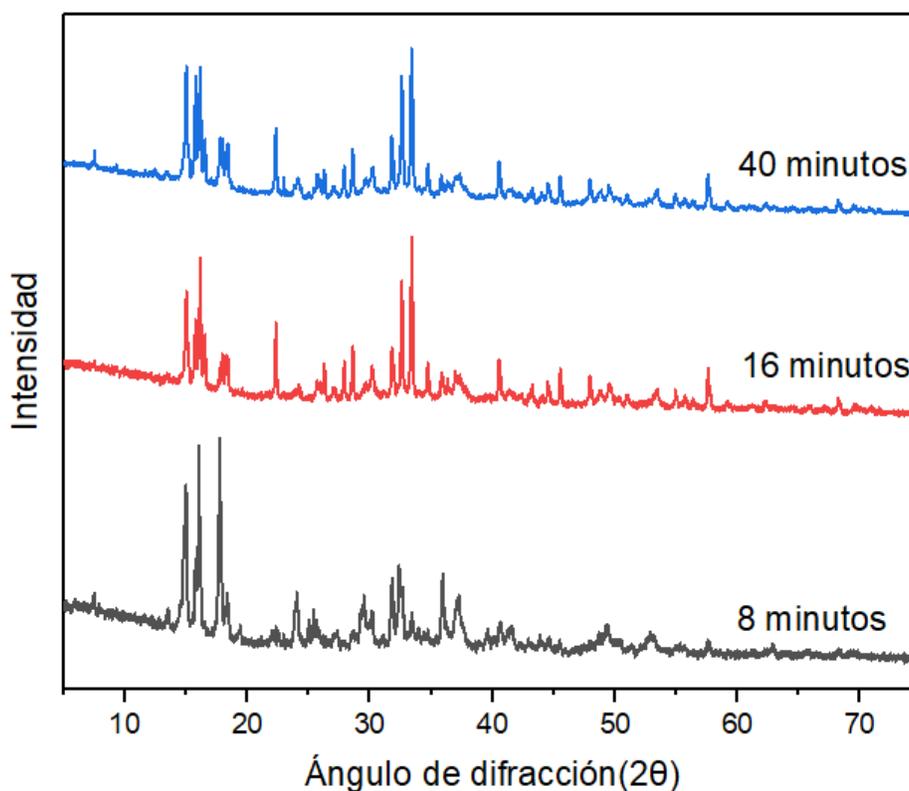


Figura 12. Patrón de difracción de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ medido a distintos tiempos, para ver la progresión de la descomposición.

Espectro IR $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

El análisis de espectroscopía Infrarroja muestra la presencia del catión amonio, se observa una banda ancha en aproximadamente 3000 cm^{-1} , esta banda corresponde al estiramiento del enlace N-H, en la literatura se reporta que esta señal aparece entre $2400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

En aprox. 1600 cm^{-1} se ve una banda intensa correspondiente a la flexión del enlace N-H, en este caso se observa la banda en aproximadamente 1400 cm^{-1} .

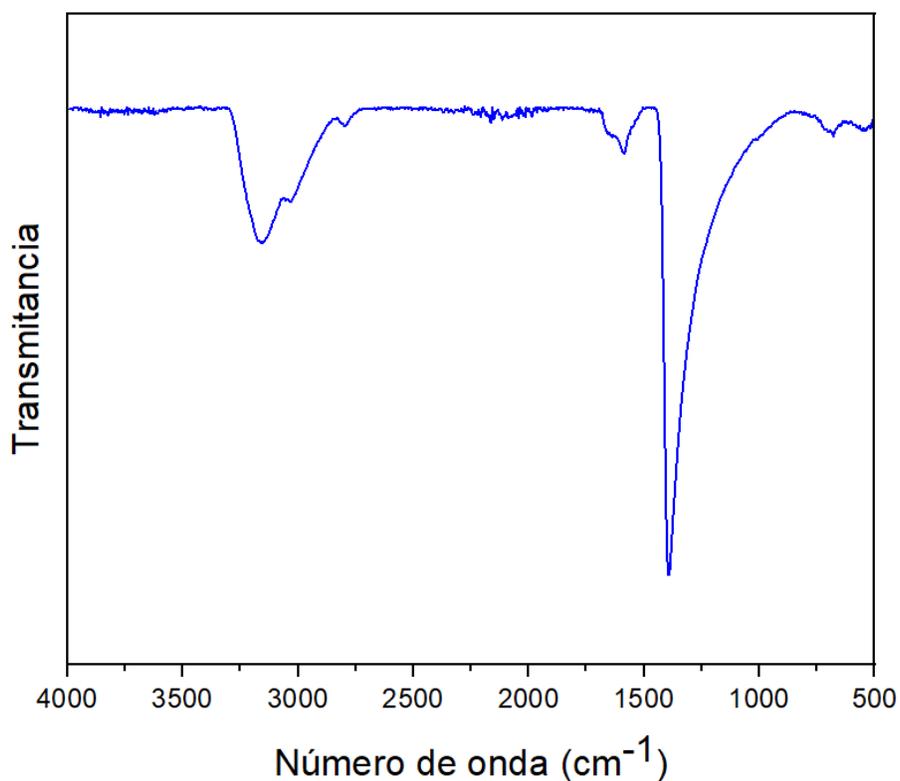


Figura 13. Espectro de infrarrojo de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

Este análisis se realizó con el fin de comprobar que realmente tuviéramos la presencia del catión NH_4^+ en el producto obtenido y como se ve en la figura 13, se ve la banda de estiramiento y flexión que se esperarían para este ión.

- Perovskita $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

Desde un inicio el factor de tolerancia indicó que la formación de la perovskita con metilamonio no se favorecía, por lo que se intentó la incorporación de solo dos moléculas de tal ión. El patrón de difracción del material $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ en el que se intentaron sustituir dos iones Cs muestra que el catión CH_3NH_3^+ no se incorpora en la estructura de la perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. En el patrón de difracción obtenido (figura 12) se identificaron dos estructuras, el primero de la perovskita de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y el de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. El tamaño del catión de metil amonio impide que este se incorpore incluso de manera parcial en la estructura, este ión es mucho mayor al del ión cesio lo que podría resultar en que se favorezca la formación de otros compuestos, tal como muestra la difracción de rayos X.

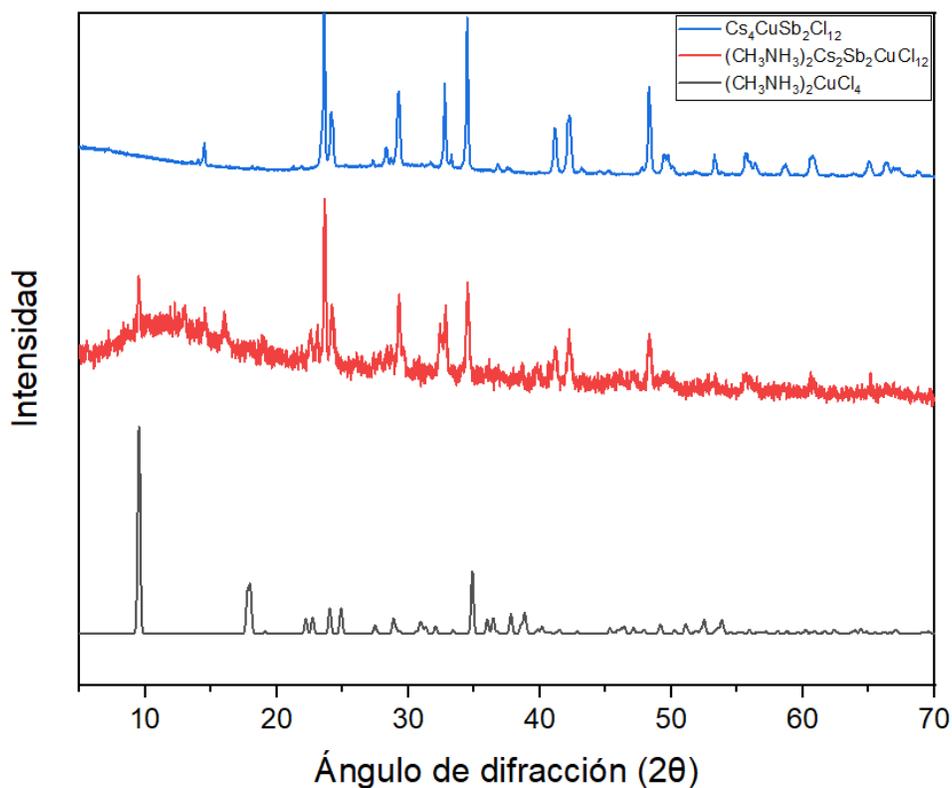


Figura 14. Patrón de difracción obtenido al intentar la perovskita $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$.

Espectro IR $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

Las aminas primarias presentan dos bandas en 3400 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , debido al estiramiento simétrico y asimétrico. Las señales de flexión de aminas también se ven en forma de dos bandas 1640 y 1560 cm^{-1} aproximadamente.

La señal de estiramiento de metilo se ven en forma de una banda en $2730\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$ y la flexión del enlace C-H entre 1380 y 1450 cm^{-1} . En la figura 14 el espectro de IR muestra una banda ancha entre 3000 y 3400 cm^{-1} , esta banda puede ser indicativo de la presencia de la amina y el metilo, la anchura de la banda puede verse modificada por las condiciones de obtención del espectro y por la estructura del compuesto. También se pueden apreciar las bandas de flexión del enlace N-H entre 1500 y 1600 cm^{-1} aproximadamente.

Este análisis se realizó con el fin de comprobar que se hubiera incorporado el catión CH_3NH_3^+ en el compuesto que deseábamos.

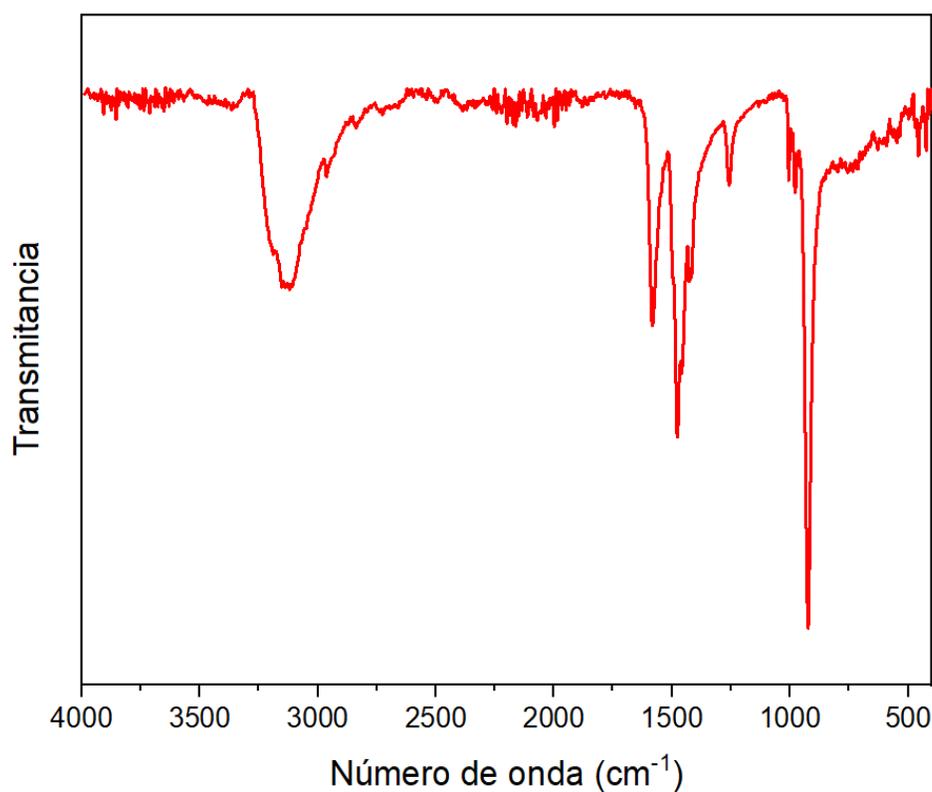


Figura 15. Espectro de infrarrojo de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

5.2 Propiedades térmicas

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA mide la masa (perdida o ganancia) de una sustancia cuando esta se somete a un programa controlado de temperatura. En el gráfico del TGA en dominio de la temperatura (desde 25 a 600°C) realizado para el compuesto de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ (figura 16), se observa que el material es estable hasta 167°C después de esto, se observa una pérdida progresiva hasta los 310°C donde se tiene la mayor pérdida de masa porcentual del material. El porcentaje de pérdida representa un 40% de la masa total y corresponde principalmente a la pérdida de RbCl . Este compuesto comienza su descomposición a menor temperatura que $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, este dato es importante para la utilidad del material, ya que una buena estabilidad térmica es necesaria para incorporarla en dispositivos.

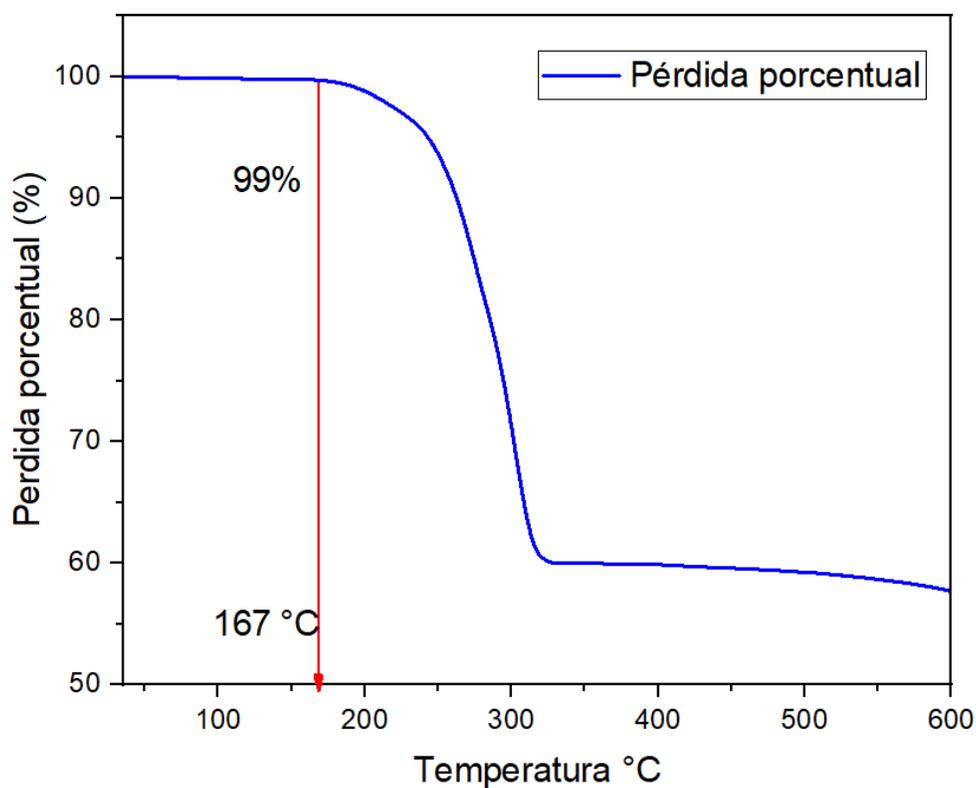


Figura 16. Termograma de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

El gráfico de TGA para $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ (figura 17) muestra que el material es estable hasta 123 °C después comienza una etapa de descomposición que se prolonga hasta aproximadamente 233° C; el porcentaje de esta pérdida representa un 82% de la masa molar total corresponde a la pérdida de NH_4Cl y SbCl_3 . Este material se descompone a una temperatura menor que el material con rubidio y por supuesto con cesio.

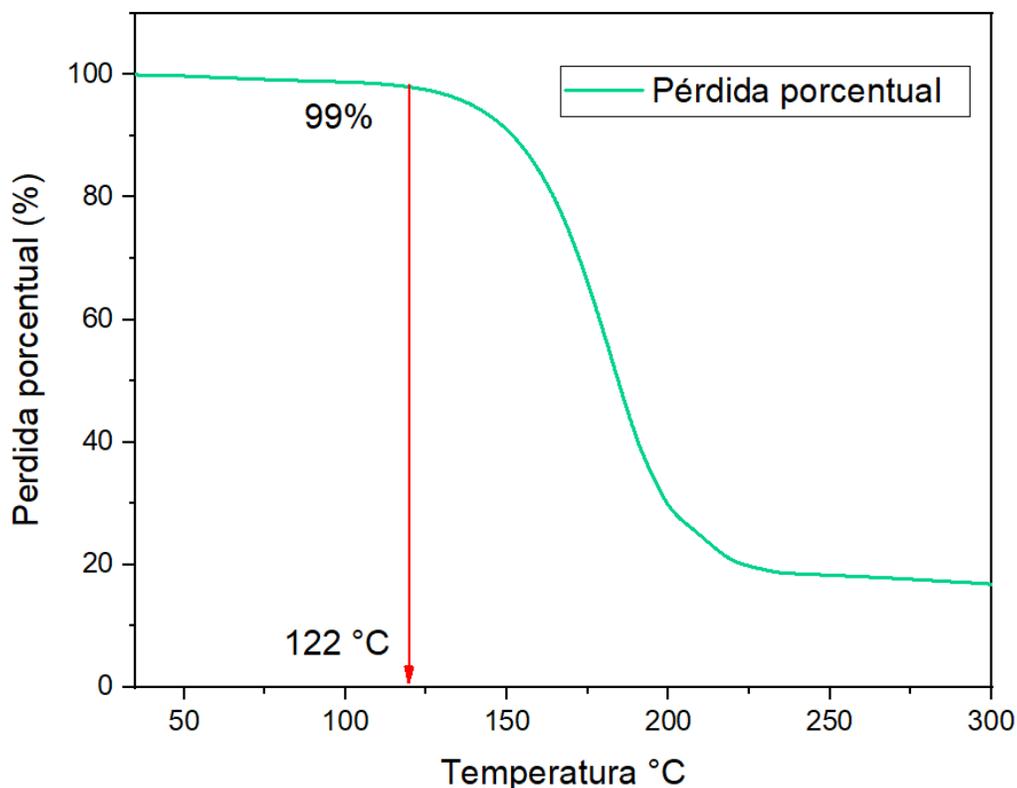


Figura 17. Termograma de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$

Gracias a los resultados obtenidos podemos ver que existe una tendencia en la que la estabilidad es menor conforme en tamaño del catión disminuye. En la perovskita original con cesio la descomposición inicia en 245°C, con rubidio en 167°C y con amonio en 123°C. También se sigue esta tendencia cuando las perovskitas están expuestas al medio ambiente. La perovskita $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ es muy estable, mientras que $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ se descompone conforme pasan los días y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ en tan solo unas horas.

5.3 Propiedades ópticas

Espectroscopia UV-Visible

Absorbancia

La medición de absorbancia (anexo 3) se realizó con el fin de evaluar la idoneidad de los materiales para aplicaciones fotovoltaicas. Para calcular el bandgap se hizo un diagrama de Tauc, el cual es un método para determinar la brecha de banda ópticas en semiconductores. La estimación de este parámetro se suele calcular a partir de la relación:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^2$$

Donde α es el coeficiente de absorción del material, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y E_g es la energía de intervalo de banda.^[35]

La energía de intervalo de banda típicamente se determina mediante la inspección de $\alpha h\nu \frac{1}{n}$ frente a $h\nu$, obteniendo una línea recta en una determinada región. La extrapolación de esta línea recta a la abscisa nos ayuda a obtener la energía del intervalo de banda óptica del material.

La eficiencia de una celda solar depende del bandgap, a esta eficiencia se le llama límite de Shockley–Queisser.^[36]

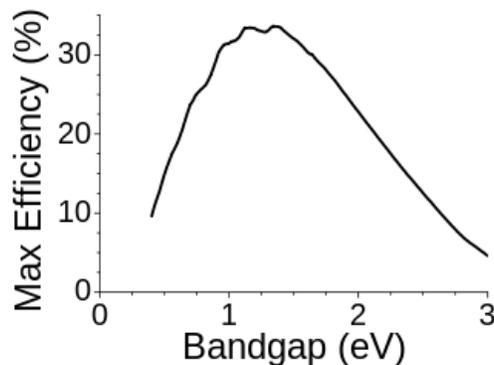


Figura 18. Límite de Shockley-Queisser.^[37]

Como se ve en la figura 18 que muestra el diagrama de Tauc de $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ se obtuvo un valor de bandgap de 1.03 eV (figura 19) si se considera una transición directa, el cual es comparable con el de la perovskita $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ que es de 1.02 eV. Mientras que se obtuvo un valor de bandgap de 0.811 eV (figura 20) si se considera una transición indirecta.

Estos anchos de banda se consideran adecuados para celdas solares con un solo absorbente con una eficiencia teórica máxima de 30.8% según el límite de Shockley-Queisser o también se podría utilizar como el absorbente de fondo de un tándem solar totalmente de perovskita.

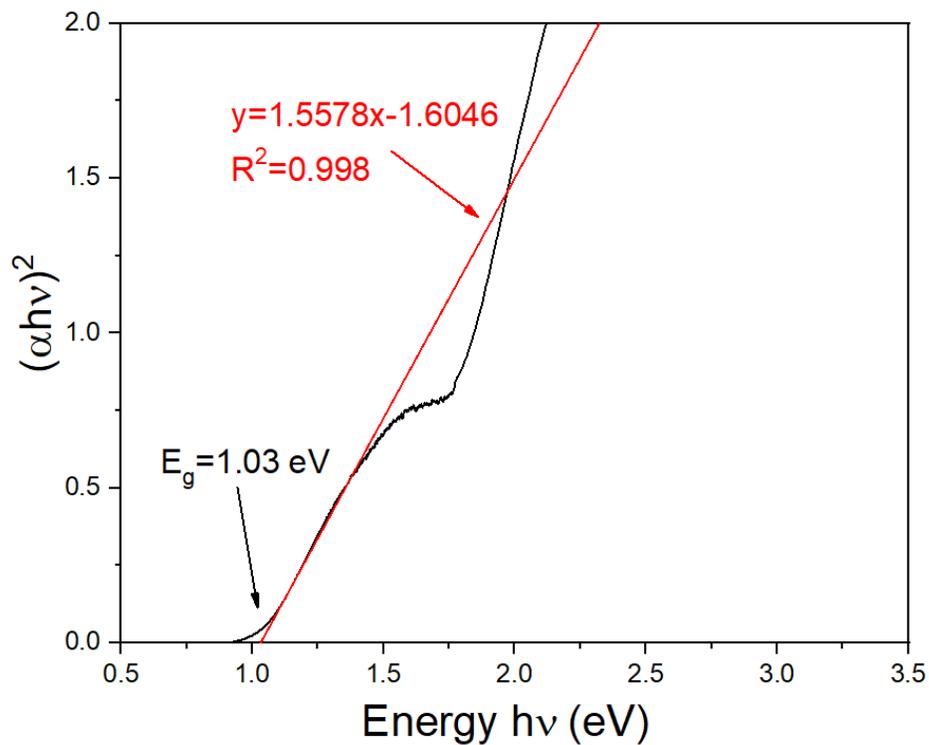


Figura 19. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda directa.

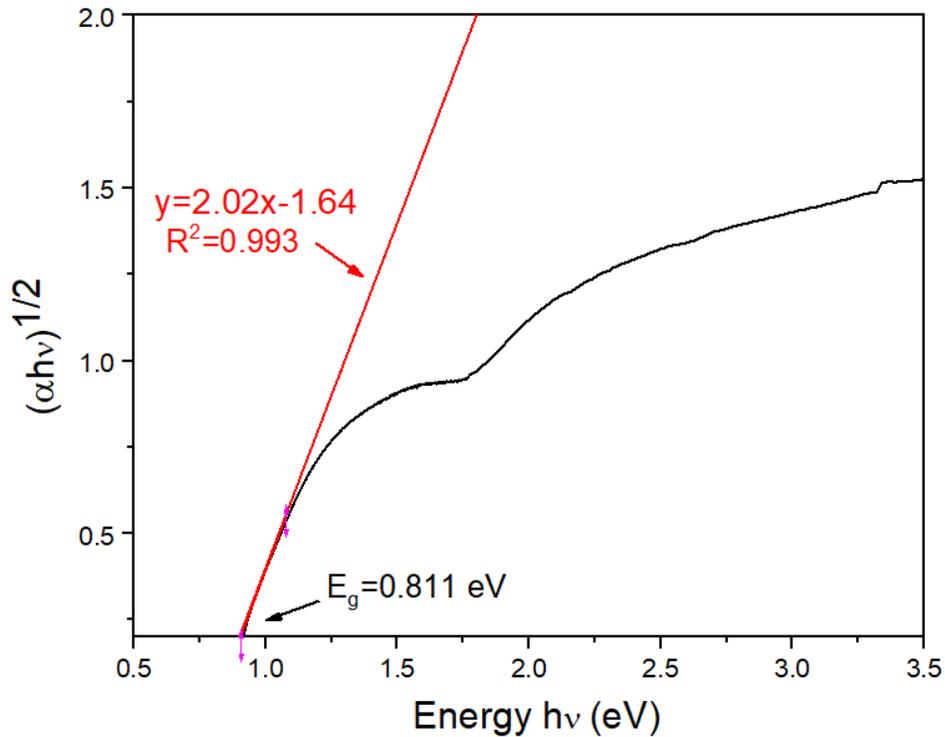


Figura 20. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda indirecta.

En el caso del compuesto de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ como se muestra en la figura 19, se intentó obtener el band gap a través del diagrama de Tauc, para una transición directa el valor obtenido es de 1.0 eV (figura 21) muy similar al de la perovskita de rubidio y cesio. Mientras el band gap obtenido para una transición indirecta es de 0.89 eV (figura 22) un poco menor a la perovskita de amonio y también menor al ancho de banda ideal que se encuentra entre 1.0 y 1.7 eV. ^[36]

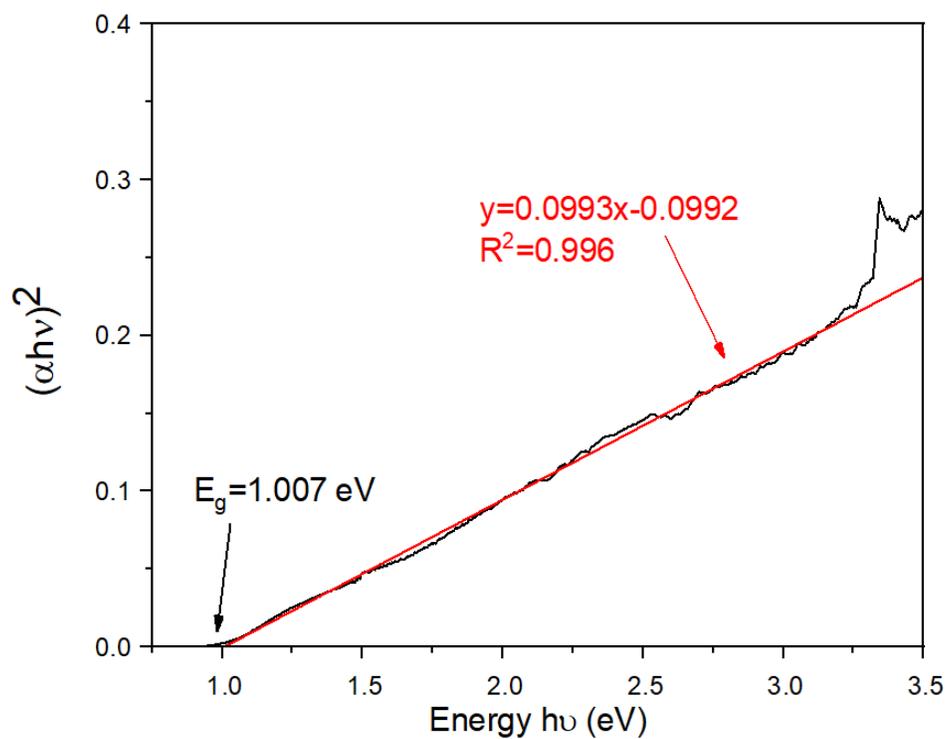


Figura 21. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda directa.

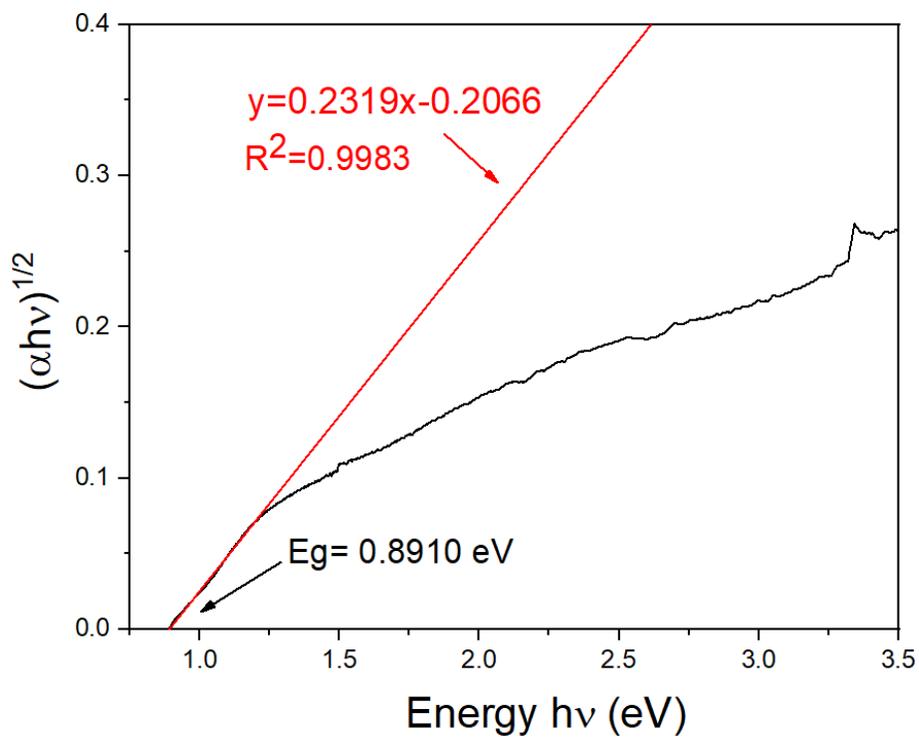


Figura 22. Diagrama de Tauc Plot para la perovskita $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ obtenido como si fuera un semiconductor de banda indirecta.

Es importante mencionar que Torres^[33] predijo en un estudio teórico sobre la finalidad de predecir la formación de perovskitas con fórmula $A_4M^{II}Sb_2X_{12}$, que, de acuerdo con varios criterios de selección, incluyendo el factor de Goldschmidt, la perovskita de $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ es candidato para ser aplicado en celdas solares. También encontró que al cambiar el catión A, el valor de la banda prohibida disminuye muy poco entre los compuestos de cesio y rubidio. En cambio, la variación en A tiene mayor influencia en otras propiedades como la estabilidad y cristalinidad.

Estas predicciones concuerdan con los resultados experimentales obtenidos, ya que el valor del bandgap no cambia casi nada en el caso del amonio y cambia un poco con el rubidio. También vemos que la estabilidad si se ve afectada con la disminución del tamaño en el catión, de acuerdo con las observaciones y también con el análisis termogravimétrico la perovskita $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$ se descompone más fácilmente que la de $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ y ambas mucho antes que la original $Cs_4Sb_2CuCl_{12}$.

Desafortunadamente, debido a la inestabilidad al medio ambiente y a los rayos X de los compuestos y $(NH_4)_4Sb_2CuCl_{12}$ $Rb_4Sb_2CuCl_{12}$ no fue posible obtener difractogramas de la calidad necesaria para refinamientos de tipo Rietveld. Sin embargo, la similitud de los patrones de difracción en conjunto con su apariencia física (color), sus propiedades ópticas (bandgap), la caracterización (IR y TGA) y los cálculos computacionales de Torres^[33] en conjunto sugieren fuertemente que los compuestos obtenidos tienen la fórmula y estructura deseada.

Capítulo 6. Conclusiones

Mediante la síntesis en estado sólido para la perovskita con rubidio y en disolución para las perovskitas de rubidio y de amonio se lograron obtener $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ al intentar cambiar el catión Cs^+ en $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ por Rb^+ y NH_4^+ .

La perovskita $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Cs}_2\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ no pudo ser sintetizada bajo las condiciones planteadas, probablemente porque el catión CH_3NH_3^+ es muy grande, lo evita que pueda ubicarse entre el espacio entre octaedros SbCl_6 y CuCl_6 y se favorece la formación de $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$.

Los patrones de difracción de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ tienen similitudes con el patrón de difracción de $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, sin embargo, los de las nuevas perovskitas mostraba fases secundarias a diferencia de la original. Aunque no fue posible, la caracterización estructural de $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$; el conjunto de evidencias experimentales y cálculos computacionales previamente reportados, sugieren fuertemente que estos materiales tienen la fórmula y estructura predicha, es decir, una estructura de tipo perovskita $\text{A}_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$.

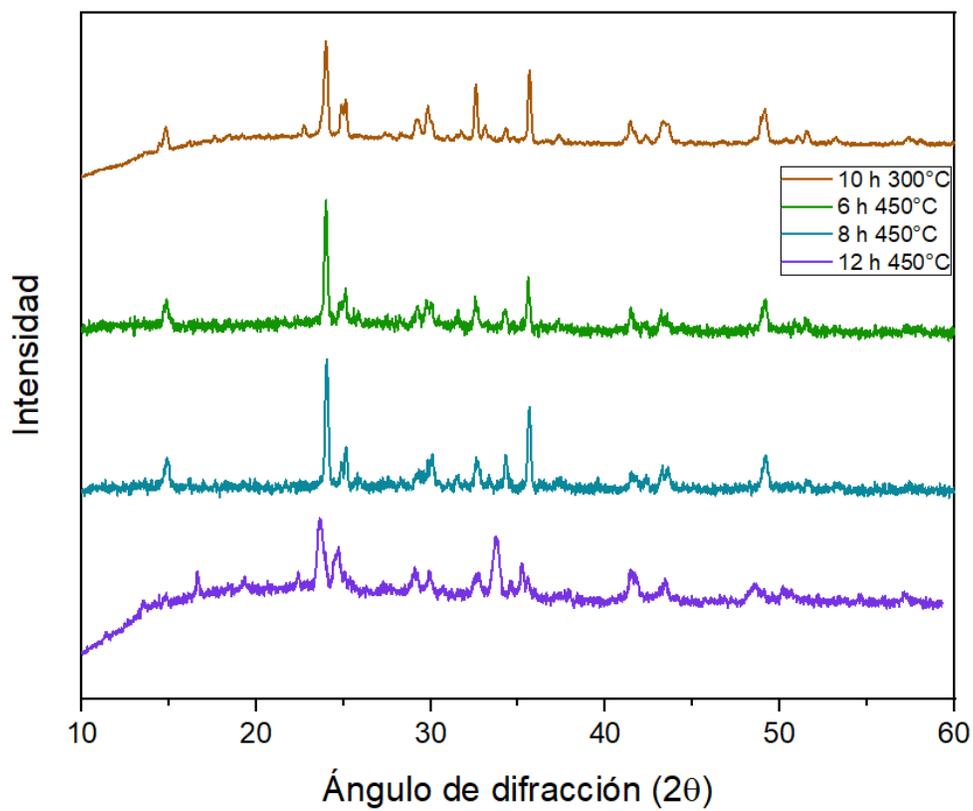
La estabilidad del material es más baja conforme el radio iónico del catión disminuye, esto queda evidenciado al ver más fases secundarias en el patrón de difracción donde se encuentra el catión amonio. También el análisis termogravimétrico muestra que la temperatura de inicio de descomposición inicia antes cuando el tamaño del catión A es menor. En la perovskita con cesio la descomposición inicia a 245 °C, en la de rubidio a los 167 °C y en la de amonio a los 122 °C.

Los valores obtenidos de band gap no difieren mucho entre sí para las nuevas perovskitas y tampoco de la perovskita de cesio, lo que significa que el cambio en el catión A en $\text{A}_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$ no modifica significativamente sus propiedades ópticas, por lo que $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, presentan un bandgap adecuado para ser incorporados como absorbentes en celdas solares. No obstante, su inestabilidad al medio ambiente dificultaría su implementación en los dispositivos fotovoltaicos.

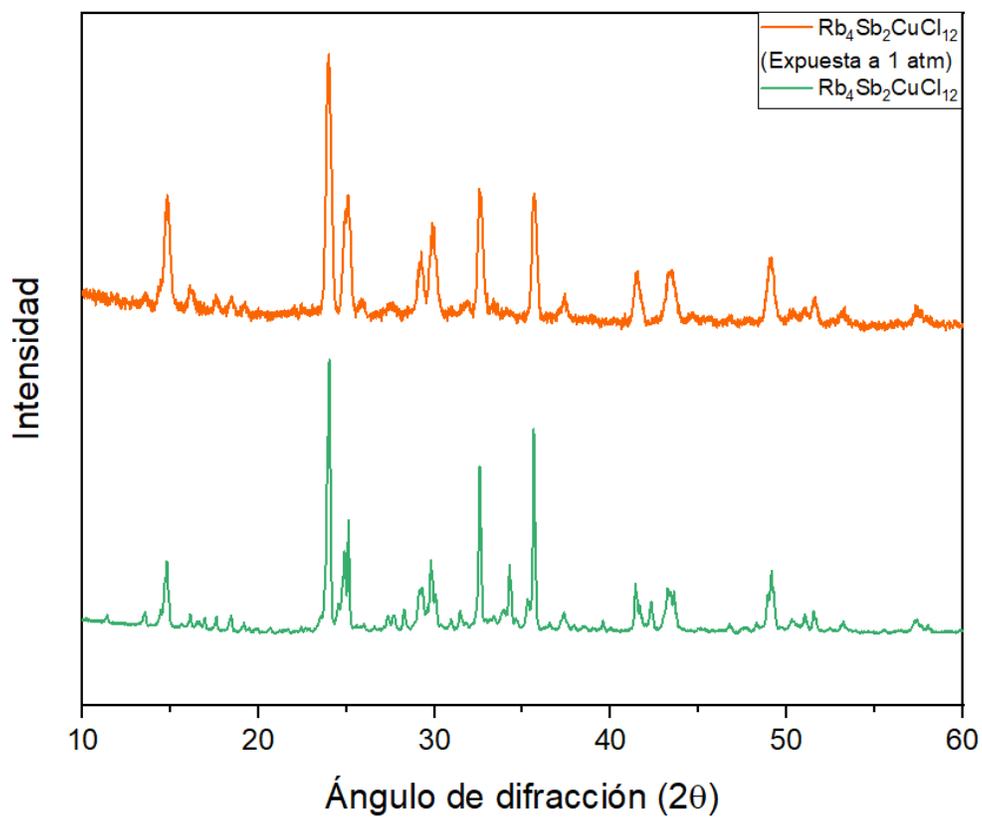
Las propiedades ópticas no se modifican significativamente al cambiar el catión, sin embargo, la estabilidad si se modifica al cambiar el catión, esta disminuye conforme el tamaño decrece.

Anexos

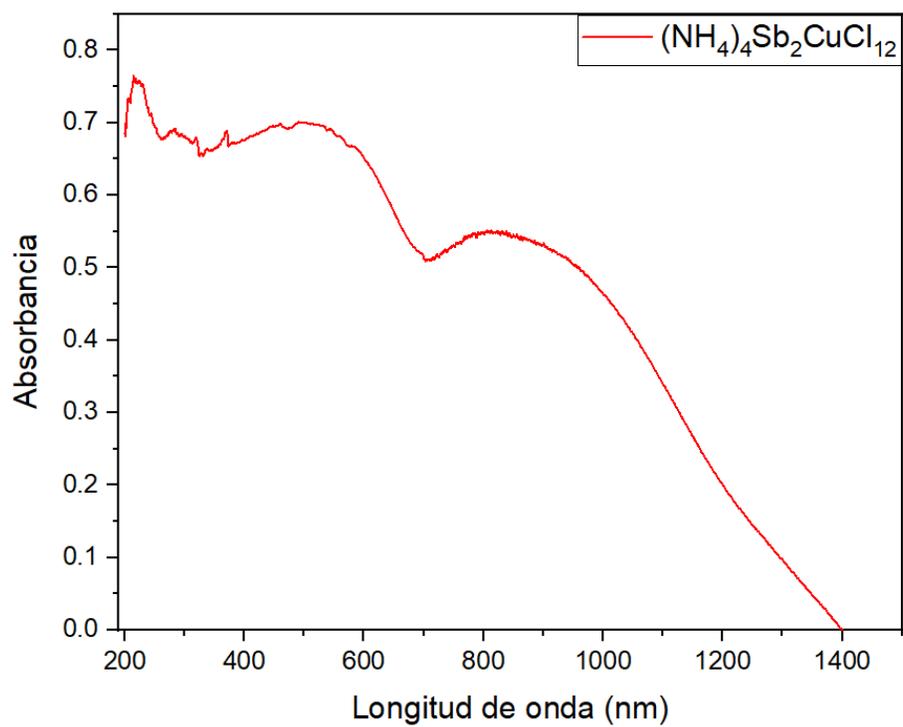
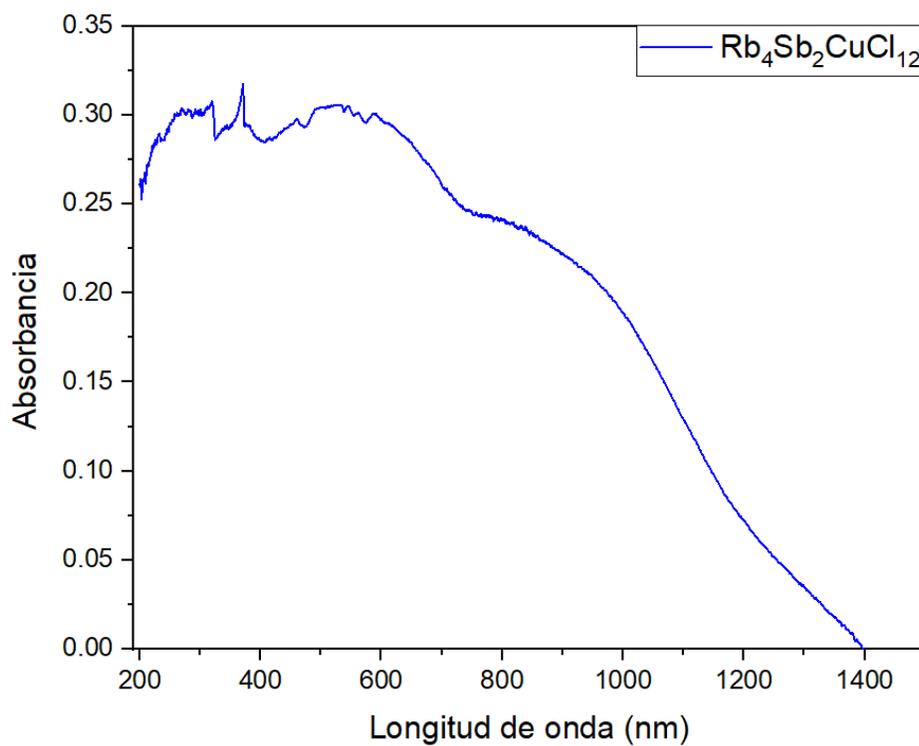
Anexo 1. Patrones de difracción de la perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ sintetizados a distintas temperaturas y tiempos.



Anexo 2. Patrón de difracción de la perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ expuesta cuatro días a condiciones ambientales normales comparada con el patrón de la perovskita sin exponer al medio ambiente.



Anexo 3. Espectro de absorción para la perovskita $\text{Rb}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$ y $(\text{NH}_4)_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$.



Referencias

1. Butze, W. El cambio climático: un problema de energía. *El cotidiano*. **2004**, 19, 66-79.
2. International Energy Agency. About Electricity <https://www.iea.org/statistics/electricity/> (consultado 18 de marzo de 2019)
3. U.S. Energy, International Energy Outlook 2017 Overview, **2017**. Recuperado de [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf).
4. Blakers A.; Zin N.; McIntosh K.; Fong K.; High Efficiency Silicon Solar Cells. *Energy Procedia*, **2013**, 33, 1-10
5. Ball, J., Lee, M., Hey, A., Snaith, H. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 1739 -1743.
6. Best Research-Cell Efficiency Chart recuperado de <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> consultado el 07 de agosto de 2019
7. Petrovic M.; Chellapan V.; Ramakrishna S.; Perovskites: Solar cells and engineering applications-materials and device developments. *Solar energy*. **2015**, 122, 678 - 679.
8. Chen Q.; De Marco N.; Yang Y.; Song T.; Chen C.; Zhao H.; Hong Z.; Zhou H.; Yang Y.; Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. *Nano Today*. **2015**, 10, 355-396.
9. Yin W.; Yang J.; Kang J.; Yan Y.; Wei S. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, 3, 8926 - 8942.
10. Niu G., Guo X., Wang L., Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A Matter. Energy Sustain.*, **2015**, 3, 8970 - 8980
11. Sani F.; Shafie S.; Ngee-Lim H.; Musa A.; Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells A Review. *Materials.*, **2018**, 11, 1008 - 1025.
12. Vargas B.; Ramos E.; Pérez-Gutierrez E.; Alonso J. C.; y Solis-Ibarra, D.; A Direct Bandgap Copper–Antimony Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 9116 - 9119.
13. Li W.; Wang Z.; Deschler F.; Gao S.; Friend R. H.; Cheetham A. K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, 2, 1-18.
14. Kieslich, G., Sun, S., & Cheetham, A. K. An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3430 - 3433.
15. Li, Z.; Yang, M.; Park, J.-S.; Wei, S.-H.; Berry, J. J.; & Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.*, **2015**, 28, 284 - 292.

16. Xiao Z.; Zhou Y.; Hosono H.; Kamiya T.; Padture N.; Bandgap Optimization of Perovskite Semiconductors for Photovoltaic Applications. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 24, 2305 - 2316.
17. Chen P.; Bau Y.; Lyu M.; Yun J.; Hao M.; Wang L.; Progress and Perspective in Low-Dimensional Metal Halide Perovskites for Optoelectronic Applications. *Sol. RRL*. **2018**, 2, 1-28.
18. Giustino F.; Snaith H.; Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 1233 - 1240
19. Zhang, W.; Eperon, G.; Snaith, H. Metal halide perovskites for energy applications. *Nat. Energy*, **2016**, 1, 1 - 8.
20. Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Sum, C. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat. Mater.*, **2014**, 13, 476 - 480.
21. Dou, L.; Yang, Y.; You, J.; Hong, Z.; Chang, W.-H.; Li, G.; & Yang, Y. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5404.
22. Zhang, M.; Zhang, F.; Wang, Y.; Zhu, L.; Hu, Y.; Lou, Z.; Hou Y.; Feng Teng. High-Performance Photodiode Type Photodetectors Based on Polycrystalline Formamidinium Lead Iodide Perovskite Thin Films. *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 11157.
23. Xiao, Z & Yan, Y. Progress in theoretical study of metal halide perovskite solar cell materials. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1614 - 1621
24. Tang G.; Xiao Z.; Hosono H.; Kamiya T.; Fang D.; y Hong J.; Layered Halide Double Perovskites $\text{Cs}_{3+n}\text{M}(\text{II})_n\text{Sb}_2\text{X}_{9+3n}$ (M = Sn, Ge) for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 226 - 8503.
25. Zhang, P.; Yang, J.; & Wei, S.-H. Manipulation of cation combinations and configurations of halide double perovskites for solar cell absorbers. *J. of Mater. Chem. A.*, **2018**, 6, 1809 - 1815.
26. Saparov B. y Mitzi, D. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4558 - 4596.
27. Cheng, Z. & Lin, J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm.* **2010**, 12, 2646 - 2662.
28. Vargas, B.; Torres-Cadena, R.; Rodríguez-Hernández, J.; Gembicky, M.; Xie, H.; JiménezMier, J.; Liu, Y. S.; Menéndez-Proupin, E.; Dunbar, K. R.; Lopez, N.; Olalde-

- Velasco, P.; Solís-Ibarra, D. Optical, Electronic, and Magnetic Engineering of <111> Layered Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5315 - 5321.
29. Xu J.; Liu J.; Wang J.; Liu B.; Huang B. Prediction of Novel p-Type Transparent Conductors in Layered Double Perovskites: A First-Principles Study. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1800332.
30. Database of ionic radii recuperado de <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> consultado 20 de abril de 2019
31. Roknuzzaman, M.; Zhang, C.; Ostrikov, K.; Du, A.; Wang, H.; Wang, L.; & Tesfamichael, T. Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. *Sci. Rep.*, **2019**, 9.
32. Timmermans, C., Cholakh, S., & Blasse, G. The luminescence of Cs₃Bi₂Cl₉ and Cs₃Sb₂Cl₉. *J. of Solid State Chem.*, **1983**, 46, 222 - 233.
33. Torres, R. Estudio teórico-experimental de las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de perovskitas dobles libres de plomo de tipo $A_4M^{II}M_2^{III}X_{12}$. 2019. Tesis por el grado de Maestría en ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México.
34. Saparov, B.; Hong, F.; Sun, J.-P.; Duan, H.-S.; Meng, W.; Cameron, S.; Mitzi, D. B. Thin-Film Preparation and Characterization of Cs₃Sb₂I₉: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 5622 - 5632.
35. Hassanien, A. & Akl, A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Se_x thin films. *J. Alloys Compd.*, **2015**, 648, 280 - 290.
36. Miller, O.; Yablonovitch, E.; Kurtz, S. Strong Internal and External Luminescence as Solar Cells Approach the Shockley–Queisser Limit. *IEEE J. Photovolt.*, **2012**, 2, 303 - 311.
37. Shockley–Queisser limit. *En Wikipedia*. S.f. Recuperado el 20 de agosto de 2019 de https://en.wikipedia.org/wiki/Shockley%E2%80%9393Queisser_limit
38. Zhao, X.; Yang, J.; Fu, Y.; Yang, D.; Xu, Q.; Yu, L.; Zhang, L. Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 2630 - 2638.
39. Kulbak, M.; Cahen, D.; & Hodes, G. How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 2452 - 2456.