



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Diseño, síntesis y estudio de las propiedades estructurales y
optoelectrónicas de una nueva familia de perovskitas dobles laminares
de haluro

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. Brenda Casandra Vargas Rocha

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Diego Solis Ibarra

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Guillermo Santana Rodríguez

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

Ciudad de México, junio 2021



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.

Agradecimientos

A mi asesor de doctorado, el Dr. Diego Solis Ibarra, por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por su guía, consejos y paciencia durante este proyecto.

Agradezco a la Universidad y al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por los recursos a lo largo de mi trayectoria escolar.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado y para la realización de este proyecto, con el número de CVU 446286, así como por el apoyo financiero para el presente trabajo mediante los proyectos de CONACYT CB- A1-S-8729 y CB-A1-S-44458.

A los investigadores y técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM que apoyaron la realización de la presente investigación: a la M. en C. Adriana Tejeda del Laboratorio de Difracción de Rayos X por la capacitación y apoyo prestado para la técnica de DRX, a la Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales del Laboratorio de Análisis Térmicos por la realización de los análisis de TGA y DSC, al Dr. Carlos Ramos por su ayuda en las mediciones de fotoluminiscencia a temperatura variable, al F. Lázaro Huerta por las mediciones de XPS, al Q. Miguel Ángel Canseco por su ayuda con las mediciones de absorción en el UV-Vis, al Fís. Josué Esau Romero Ibarra y al Dr. Omar Novelo por los análisis elementales por EDS, al M. en C. Raúl Torres Cadena y al Dr. Eduardo Menéndez Proupin por los cálculos de DFT y al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por prestarme sus equipos para las mediciones de conductividad a temperatura variable.

Asimismo, agradezco a todos los investigadores y técnicos fuera del IIM que contribuyeron directamente a este trabajo o me permitieron realizar pruebas en sus laboratorios. Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández del CIQA y al Dr. Oscar Ovalle Encinia por los refinamientos de estructuras por el método de Rietveld, a la Dra. Citlali Sánchez del ICAT-UNAM por dejarme utilizar sus instalaciones y equipos para las mediciones de fotoluminiscencia dependiente del tiempo. Al Dr. David Díaz de la FQ-UNAM y a su equipo de trabajo por la capacitación y el acceso a su laboratorio para la realización de experimentos de fotoluminiscencia A la M. en C. Virginia Gómez Vidales del laboratorio de resonancia paramagnética electrónica de IQ-UNAM por las mediciones de EPR. Al Dr. Eduardo Coutiño del CIO por las mediciones de rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia y espectros de excitación-emisión. Al Dr. Nazario López del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM por las mediciones de susceptibilidad magnética. Asimismo, agradezco al M. en C. Javier Tadeo León del laboratorio de espectroscopía LANGEM-Instituto de Geología UNAM por el análisis ICP-OES. Al Dr. Falconi del Cinvestav Zacatenco por las mediciones de rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia y por permitirme utilizar su equipo de rocío pirolítico ultrasónico.

A mis compañeros de laboratorio por su ayuda en el laboratorio y sus consejos que han servido para mejorar este trabajo de investigación. En particular a Diana Reyes, por ayudarme a sintetizar muchos de los materiales que se reportan en esta tesis.

Al Dr. Juan Carlos Durán, por dejarme ser parte de su equipo de trabajo y escuchar mis opiniones, por permitirme utilizar su laboratorio y seguir aprendiendo de otros temas de investigación.

A Paulina Carmona, por sus enseñanzas en el laboratorio y su ayuda con los experimentos, por los problemas que resolvimos juntas, por escucharme y ayudarme a ver otros puntos de vista.

A Oscar, mi compañero de vida, mi mejor amigo, por creer en mí y apoyarme todos estos años. Por las conversaciones, las preguntas y dudas, por tu entusiasmo y optimismo que siempre me contagia y me anima a ser mejor.

A mis padres, mis maestros de vida, por su apoyo y amor incondicional que me ha permitido salir adelante y lograr mis objetivos.

Lista de figuras

Figura 1. Evolución de la eficiencia de algunas celdas solares de primera, segunda y tercera generación desde 1977 hasta marzo del 2021 de acuerdo a datos de la NREL (National Renewable Energy Laboratory). ⁴	4
Figura 2. A) Estructura ideal de una perovskita tridimensional ABX ₃ . Las esferas moradas, azules y rosas representan un haluro X ⁻ , un metal divalente B ²⁺ y un catión monovalente A ⁺ , respectivamente. B) La estructura de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica (CH ₃ NH ₃)PbI ₃ reportada por Cheetham y colaboradores. ¹⁰	6
Figura 3. A) Eficiencias de conversión energética y los materiales con los que se lograron esas eficiencias en celdas certificadas por la NREL ^{12,14} y B) eficiencias máximas alcanzadas por varios tipos de celdas solares en comparación con el límite de SQ (los símbolos con relleno representan la eficiencia en julio del 2020 y los símbolos sin relleno las eficiencias en abril del 2016). ¹⁵	7
Figura 4. A) Diagrama de orbitales moleculares de la interacción entre los átomos de Pb y I. ³⁰ B) Estructura de bandas electrónicas de MAPbI ₃ , las contribuciones de los orbitales corresponden al I 5p (verde), Pb 6p (rojo) y al Pb 6s (azul). ²⁸ C) Absorción de MAPbI ₃ (rojo) en comparación con GaAs (azul). D) Densidad de estados (DOS) de MAPbI ₃ (rojo) y de GaAs (azul). E) Representación esquemática de la estructura electrónica y absorción óptica de tres semiconductores, de izquierda a derecha, de primera generación, de segunda generación y tercera generación. ^{29,31}	8
Figura 5. A) Estructura de bandas de tres compuestos en una estructura perovskita ABX ₃ reemplazando al catión con configuración ns ² (CsPbBr ₃) por un metal d ¹⁰ (CsCdBr ₃) o p ⁶ (CsSrBr ₃). ⁴⁹ B) Estructura de bandas de tres compuestos en su estructura tipo perovskita con metales alcalinotérreos. ⁴⁷ C) Predicciones de los valores de las brechas prohibidas de algunas perovskitas de calcogenuros. ⁵⁰ D) Coeficientes de absorción de la perovskita BaZrS ₃ dopada con Se y Ti. ⁵¹	10
Figura 6. Estructura ideal de una perovskita doble A ₂ B'BX ₆ donde B' es un metal monovalente y B un metal trivalente.	11
Figura 7. Esquema de una perovskita laminar de una capa orientada en la dirección <100> debido a la intercalación de cationes orgánicos con un grupo amino (izquierda) y dos grupos amino terminales (derecha). ⁹³	15
Figura 8. Representación esquemática de la derivación de las estructuras de menor dimensión a partir de la estructura perovskita 3D a) familia de perovskitas laminares orientadas en la dirección <100>, b) orientadas en la dirección <110> y c) en la dirección <111>. Estas últimas tienen una fórmula general A' ₂ A _{q-1} B _q X _{3q+3} . ⁹⁴	15
Figura 9. Estructura con fórmula A ₃ B ₂ X ₉ a) en su forma de perovskita laminar (2D) y b) en su forma 0-dimensional, no perovskita. ¹⁰¹	16
Figura 10. Patrón de PXRD de Cs ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂ sintetizado por precipitación en HCl concentrado (rojo), su indexación y el obtenido a partir de los datos del refinamiento por monocristal (negro).	21
Figura 11. Estructuras de Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉ (izquierda) y Cs ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂ (derecha). Las esferas verdes, rosas, azules y grises representan átomos de Cl, Cs, Cu y Sb respectivamente. El recuadro superior derecho: esfera de coordinación del Cu y la distancia de los enlaces ecuatorial y axial. Recuadros inferiores: imagen de los polvos de los compuestos, blancos para Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉ y negros para Cs ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂	22
Figura 12. Distancias entre Sb ³⁺ vecinos y distancias de enlace Sb-Cl en Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉ (parte superior) y distancias entre Cu ²⁺ vecinos y distancias de enlace Sb-Cl en Cs ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂ (parte inferior), se omitieron los átomos de Cs para mayor claridad.	23

Figura 13. A) Absorbancia normalizada de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, el recuadro muestra la gráfica de Tauc. B) la absorbancia normalizada y valor de la brecha prohibida de $Cs_3Sb_2Cl_9$	25
Figura 14. A) Conductividad de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ a temperatura variable y B) gráfica de Arrhenius y energía de activación.	27
Figura 15. A) Configuración AFM III donde las cadenas de octaedros de $CuCl_6$ son antiferromagnéticas en la dirección [010], ¹⁵⁰ B) el recuadro derecho o muestra la estructura de bandas y el izquierdo, la DOS y pDOS de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$. ¹⁴⁷ C) Estructura de bandas y D) DOS y pDOS de $Cs_3Sb_2Cl_9$. ¹⁵³	29
Figura 16. A) TGA y B) DSC de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$	30
Figura 17. Patrones de difracción de polvos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ después de exposición a la humedad y/o luz (la flecha roja señala el plano (314))......	31
Figura 18. Esquema del equipo de rocío pirolítico que se utilizó para el depósito de películas delgadas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$	32
Figura 19. PXRD de las películas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ depositadas por rocío pirolítico ultrasónico en sustratos de vidrio a 100 °C (rojo) y 120 °C (azul) y flujos de N_2 de 10 L/min y 6 L/min, respectivamente. En la esquina superior izquierda se muestra una película obtenida por este método de depósito.	33
Figura 20. Micrografías de SEM de una película de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ depositada a 100 °C con aumentos de A) 1000, B) 5000, C) 25 000 y D) 50 000 veces.	34
Figura 21. A) Espectro de absorción de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ en película delgada y aproximación de la brecha prohibida del material por el método de Tauc considerando una transición directa y B) espectro de absorción de la perovskita de acuerdo a cálculos teóricos de Yanfa Yan y colaboradores. ¹⁵¹	35
Figura 22. Comparación de los patrones PXRD de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ A) con $x = 4$ obtenidos por tres métodos de síntesis y los patrones de difracción teóricos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_3Sb_2Cl_9$, B) con $x = 4$ y 6 sintetizados por precipitación de las sales correspondientes en HCl y su comparación con el teórico de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ (el recuadro muestra el corrimiento del pico a 27.5° a menores ángulos). C) Patrones de PXRD de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ para $x = 4$ y 6 sintetizados en condiciones hidrotermales.	38
Figura 23. A) Aumento lineal de los parámetros de red a, b y c de la celda monoclinica C2/m de los polvos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ para contenidos de Br x obtenidos por el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld. B) Termogramas de los polvos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ para $x = 4$ y 6. El recuadro muestra un acercamiento de las curvas en la temperatura de descomposición.	39
Figura 24. A) Absorbancia normalizada de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ para $x = 2, 4$ y 6 y sus respectivas gráficas de Tauc. B) Acoplamiento esquemático entre los estados de valencia y de conducción para la formación de las bandas de energía.....	39
Figura 25. A) Espectro de EPR (a temperatura ambiente) en la banda X de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ con un factor $g = 2.1$, B) las curvas de susceptibilidad a temperatura variable para materiales ferromagnéticos (superior) y antiferromagnéticos (inferior) ideales, C) la susceptibilidad magnética de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ a temperatura variable en un campo externo de $H = 1000$ Oe y la interacción de superintercambio en la cuasi-cadena de Cu^{2+} en la dirección b (esquema de la interacción obtenido de la ref ¹⁷³) y D) el inverso de la susceptibilidad y χT con respecto de T para $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$	42

Figura 26. Izquierda: perovskita laminar $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, Las esferas rosa claro, gris, verde y rosa oscuro representan los átomos de Mn, Sb, Cl y Cs, respectivamente. Los recuadros circulares muestran las distancias de enlace en los octaedros de $MnCl_6$ (superior) y en los octaedros de $SbCl_6$ (inferior). A la derecha se muestran la distancia entre Mn vecinos.	46
Figura 27. A) Celdas unidad monoclinica y trigonal de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, respectivamente. B) Patrones de difracción de las soluciones sólidas de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para diferentes contenidos de Mn, en los extremos de la figura se muestran los patrones calculados de la perovskita con $x = 0.0$ (inferior) y con $x = 1.0$ (superior). C) El recuadro muestra un acercamiento del pico de difracción a 24° y la formación de nuevos picos de difracción conforme aumenta la concentración de Cu. D) Acercamiento de los picos a 34°	48
Figura 28. Volumen de las celdas unidades trigonal y monoclinica obtenidos a partir del refinamiento de Rietveld de acuerdo el contenido de Cu.	49
Figura 29. A) Absorbancia normalizada en el UV-Vis de las soluciones sólidas $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$, 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 . B) Gráficas de T_{auc} de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ considerando una transición directo, de izquierda (azul) a derecha (rosa): $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ y 0.0 . C) Imagen de los polvos de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ partiendo de izquierda a derecha: $x = 0.0, 0.002, 0.005, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ y 1.0	50
Figura 30. A) Brecha óptica de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para un contenido de Cu x en el que se distinguen tres zonas de acuerdo a las fases cristalinas que presentan los compuestos. B) Espectros de emisión de fotoluminiscencia de la familia $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para varios contenidos de Cu.	51
Figura 31. Estructura de bandas, densidad de estados total (DOS) y proyección de la DOS (pDOS) de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ con A) $x = 0.0$, B) $x = 0.25$ (configuración FiM), C) $x = 0.5$ (configuración AFM III) y D) $x = 1.0$. El diagrama de bandas de C) y D) se obtuvo de la tesis de maestría del Mtro. Raúl Cadena. ¹⁵⁰	52
Figura 32. Espectros de EPR en la banda X medidos a temperatura ambiente de las soluciones sólidas $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para varios contenidos de Cu, para la perovskita de Cu ($x = 1.0$), el espectro se amplificó 10 veces.	54
Figura 33. A) Susceptibilidad magnética χ , B) inverso de la susceptibilidad $\chi - 1$ (negro) y χT (azul), y C) ajuste lineal (rojo) del inverso de la susceptibilidad de $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$	55
Figura 34. Estructura magnética de $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$. A) Interacción del Mn^{2+} central con 6 vecinos en el plano xy, B) estructura magnética en el plano yz que muestra la distancia entre planos de Mn y C) orbitales responsables del superintercambio entre pares de Mn^{2+}	56
Figura 35. Gráficas de χ y su inverso para las soluciones sólidas de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ y 0.0	57
Figura 36. A) Ajuste lineal de $\chi - 1$ a altas temperaturas de las soluciones sólidas de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ y 0.0 . B) Temperaturas de Curie obtenidas a partir del ajuste lineal.	58
Figura 37. Patrones PXRD de $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$ en condiciones hasta 50% humedad relativa después de 17 días y 26 días.	59
Figura 38. Elementos que se consideraron para la predicción de nuevas estructuras tipo $A_4M^{2+}M_2^{3+}X_{12}$: en azul los elementos considerados para A, en amarillo los metales divalentes, en verde los metales trivalentes y en morado los haluros.	61

Figura 39. Factor de tolerancia vs factor octaédrico de los 90 candidatos. El área gris indica el área estable de (estabilidad estructural) las perovskitas: A) $Rb_4M^{2+}Sb_2X_{12}$, B) $Cs_4M^{2+}Sb_2X_{12}$ y C) $Cs_4M^{2+}Bi_2X_{12}$	61
Figura 40. Energías relativas de descomposición calculadas a partir de DFT para las 27 estructuras. En el caso de $M^{2+} = Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ y Cd se utilizó $AM^{2+}X_3$ como compuesto ternario, cuando $M^{2+} = Cr$ y Zn , se utilizó $A_2M^{2+}X_4$ como compuesto ternario. A) $Cs_4M^{2+}Sb_2Cl_{12}$, B) $Rb_4M^{2+}Sb_2Cl_{12}$ y C) $Cs_4M^{2+}Bi_2Cl_{12}$	62
Figura 41. A) Comparación de los patrones PXRd de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ con respecto de los materiales reportados previamente ($Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$). B) Acercamiento de los picos de difracción a $\sim 24^\circ$. C) Estructuras de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ y las respectivas distancias de enlace $M^{2+}-Cl$ y $M^{3+}-Cl$ en los recuadros circulares. Los átomos de Cs y Cl están representados por esferas azules y verdes, respectivamente; los poliedros de coordinación de Sb, Mn, Bi, Cd se muestran en gris, rosa, vino y lavanda, respectivamente.	64
Figura 42. Comparación entre los patrones de PDRX teórico y experimental de A) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$, B) $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ y C) $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, y su respectiva indexación.	65
Figura 43. A) y B) son los patrones de difracción de rayos X de las estructuras con Rb . C) y D) representan las estructuras: los átomos de Rb y Cl están representados por esferas vino y verdes, respectivamente; los poliedros de coordinación de Sb, Mn y Cu se muestran en gris, rosa y azul, respectivamente.	66
Figura 44. TGA de A) $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, B) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y C) $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$. Escaneo por calorimetría diferencial de D) $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, E) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y F) $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$	67
Figura 45. Patrones de difracción de rayos X de los polvos recién sintetizados y 7 meses después de: A) $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, B) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y C) $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$	68
Figura 46. Termogramas de: A) $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$ y B) $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$	68
Figura 47. Patrones de PXRd de las perovskitas recién sintetizadas y después de dos meses para A) $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$ y para $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$	69
Figura 48. Espectros de absorción (ABS), fotoluminiscencia (PL) y excitación (PLE) de A) $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, B) $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$, C) $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ y D) $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$. E) Espectro de absorción de $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$. El panel F) muestra el diagrama de cromaticidad CIE de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$, $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ y $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$	70
Figura 49. Representación esquemática de la relación entre las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ y sus análogos 3D, los octaedros blancos representan vacancias que se formarían al hacer el reemplazo heterovalente del Pb^{2+} . Al reemplazar un metal B^{II} por un metal trivalente M^{III} ($n = 2$) o una combinación de metales divalentes M^{II} y trivalentes ($n = 3$) se puede obtener la estructura laminar.	73
Figura 50. Esquema de los niveles energéticos del Mn^{2+} en coordinación octaédrica con respecto del diagrama de bandas de $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$) y la transferencia de energía (flechas rojas) de estas bandas hacia el Mn^{2+} . Las flechas negras verticales indican el decaimiento no radiativo de las cargas hacia el nivel 4T_1 donde ocurre el decaimiento radiativo hacia 6A_1 con una energía de alrededor de 2.1 eV. ^{225,226}	75
Figura 51. (A) Difractogramas de RX de polvos de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ para contenidos de Mn entre $0 < x < 1$. El recuadro muestra el corrimiento del pico a $\sim 23.5^\circ$ correspondiente al plano de difracción (110) en función del contenido de Mn . (B) Contenido de Mn en los materiales determinado por ICP-OES en comparación con el contenido nominal de Mn	76

Figura 52. Patrones de PDRX de polvos de la muestra con $x = 0.1$ después de exponerse a condiciones de humedad relativa (HR) de hasta 50% durante 120 días y después de 6 días bajo irradiación UV (~ 375 nm).....	76
Figura 53. A) Absorbancia normalizada, B) espectros de resonancia paramagnética de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ para contenidos de Mn $x = 0.005, 0.10, 0.20, 0.50$ y 1.0 . C) PLQY de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ en función del contenido de Mn, y curvas de excitación-emisión para contenidos de D) $x = 0.10$, E) $x = 0.3$ y F) $x = 1.0$	78
Figura 54. (A) Intensidad de PL dependiente del tiempo a temperatura ambiente y el ajuste correspondiente para las muestras con $x = 0.1, 0.2, 0.5$ y 1.0 . La longitud de excitación fue de 325 nm y la emisión se detectó a 605 nm. (B) PL a temperatura variables para $x = 0.05$ y (C) $x = 0.20$. (D) Integral de la integral de la PL para $x = 0.05$ y 0.20 . (E y F) Ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y corrimiento del pico de emisión para las muestras con $x = 0.05$ y 0.20	81
Figura 55. Representación esquemática del mecanismo de emisión para la familia de perovskitas laminares de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$. Las líneas sólidas representan transiciones de absorción y de emisión. Las líneas punteadas representan transiciones no radiativas. Las flechas moradas representan interacciones de intercambio entre pares de Mn^{2+}	83
Figura 56. A) Patrones de PXRD de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para contenidos nominales de Br de $x = 0, 4, 6,$ y 10 . B) Espectros de emisión y excitación normalizados para contenidos nominales de Br de $x = 0, 4$ y 6 . C) Imagen de los polvos de los materiales bajo excitación con luz en el visible y bajo luz UV (de derecha a izquierda $x = 0, 2, 4, 10$). D) Espectros de absorbancia normalizados de las muestras con $x = 0, 4$ y 6	85
Figura 57. A) Difractogramas de PXRD de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para contenidos crecientes de Mn x . B) Espectros de absorbancia, espectros de emisión PL y excitación PLE para distintos contenidos de Mn. C) Volumen de los octaedros y de la celda unitaria obtenidos a partir del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld. ...	87
Figura 58. A) PLQY en función del contenido de Mn x de la familia de soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, B) gráficas de excitación-emisión para el material con contenido de Mn $x = 0.2$ y C) comparación de los espectros de excitación	88
Figura 59. A) Espectros de EPR con la banda X medidos a temperatura ambiente de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ y B) curvas de decaimiento y su respectivo ajuste exponencial.....	88
Figura 60. A) Patrones de PXRD de la familia de materiales $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)\text{Cl}_{12}$. B) Espectros de absorbancia, PL y PLE para varias concentraciones y. C) Espectros de absorbancia traslapados. D) Corrimiento del borde absorción con respecto de la cantidad de Bi y e imágenes de los polvos bajo irradiación de 365 nm. E) Espectros de PL sin normalizar y corrimiento de la banda de emisión para $0.1 < y < 0.9$	90

Lista de tablas

Tabla 1. Perovskitas dobles puramente inorgánicas e híbridas sintetizadas recientemente, su morfología, grupo espacial y valor de la brecha prohibida.	13
Tabla 2. Compuestos 2D y 0D, la arquitectura de la celda solar y su eficiencia correspondiente, $MA_3Bi_2I_9$ y $MA_3Sb_2I_9$ se abrevian MBI y MSI. Los valores de la brecha prohibida corresponden a valores experimentales.	17
Tabla 3. Resumen de los datos cristalográficos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ obtenidos a partir del refinamiento del monocristal a 77 K.	21
Tabla 4. Concentración de Br que se incorpora en % at de acuerdo a los resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld con respecto de la cantidad nominal.	38
Tabla 5. Datos cristalográficos de $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$ obtenidos a partir del refinamiento del monocristal.	46
Tabla 6. Grupo espacial y parámetros de la celda unidad de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ obtenidos a partir del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.	63
Tabla 7. Parámetros de celda obtenidos para los materiales de Rb a partir del refinamiento de LeBail.	67
Tabla 8. Valor de la brecha considerando una transición directa e indirecta calculado a partir del método de Tauc para los 5 materiales nuevos.	71
Tabla 9. Variaciones en las longitudes de enlace y ángulos de enlace para varias estructuras. Los datos para los octaedros de $BiCl_6$ se obtuvieron de los datos de difracción de monocristal reportados por Woodward. ²²⁸	89

Contenido

Resumen	1
Introducción	3
Crisis energética y calentamiento global	3
Celdas solares	3
Iluminación	5
Antecedentes	6
Perovskitas de haluro	6
Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas tridimensionales de Pb	7
Perovskitas libres de plomo	9
<i>Sustituciones isovalentes al Pb</i>	9
<i>Perovskitas de calcogenuros</i>	10
<i>Perovskitas dobles</i>	11
<i>Estructuras de menor dimensión</i>	14
<i>A₃B₂X₉: Perovskitas con vacancias ordenadas y no perovskitas</i>	15
Objetivos e Hipótesis	19
Resultados y discusión	20
Capítulo 1. Una nueva perovskita doble laminar: Cs ₄ CuSb ₂ X ₁₂	20
1.1. <i>Síntesis y estructura</i>	20
1.2. <i>Propiedades optoelectrónicas</i>	24
1.3. <i>Estabilidad de Cs₄CuSb₂Cl₁₂</i>	30
1.3. <i>Películas delgadas de Cs₄CuSb₂Cl₁₂</i>	31
1.4. <i>Perovskitas mixtas de Cs₄CuSb₂Cl_{12-<i>x</i>}Br_{<i>x</i>}</i>	36
1.4. <i>Propiedades magnéticas de Cs₄CuSb₂Cl₁₂</i>	40
1.5. <i>Conclusiones</i>	44
Capítulo 2. Incorporando Mn en Cs ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂ : soluciones sólidas de Cs ₄ Mn _{1-<i>x</i>} Cu _{<i>x</i>} Sb ₂ Cl ₁₂	45
2.1. <i>Síntesis y estructura</i>	45
2.2. <i>Propiedades optoelectrónicas de Cs₄Mn_{1-<i>x</i>}Cu_{<i>x</i>}Sb₂Cl₁₂</i>	49
2.3. <i>Estructura electrónica de Cs₄Mn_{1-<i>x</i>}Cu_{<i>x</i>}Sb₂Cl₁₂</i>	51
2.3. <i>Propiedades magnéticas</i>	53
2.4. <i>Estabilidad de la familia Cs₄Mn_{1-<i>x</i>}Cu_{<i>x</i>}Sb₂Cl₁₂</i>	58
2.5. <i>Conclusiones</i>	59
Capítulo 3. Expandiendo la familia de perovskitas orientadas en la dirección <111>	60
3.1. <i>Predicción de nuevas estructuras por cálculos teóricos</i>	60
3.2. <i>Síntesis y estructura de las nuevas perovskitas</i>	62
3.3. <i>Estabilidad de los materiales</i>	67
3.4. <i>Propiedades ópticas</i>	69
3.5. <i>Conclusiones</i>	71
Capítulo 4. Familias de perovskitas luminiscentes con fórmula general Cs ₄ Mn _{1-<i>x</i>} Cd _{<i>x</i>} (Bi/Sb) ₂ Cl ₁₂	72
4.1. <i>Dimensión estructural y electrónica</i>	72
4.2. <i>Caracterización estructural y estabilidad</i>	74
4.3. <i>Absorción y fotoluminiscencia</i>	77
4.4. <i>Estudios foto-físicos de la familia Cs₄Cd_{1-<i>x</i>}Mn_{<i>x</i>}Bi₂Cl₁₂</i>	80
4.5. <i>Sustitución del haluro en la familia de perovskitas Cs₄Cd_{1-<i>x</i>}Mn_{<i>x</i>}Bi₂Cl₁₂</i>	84
4.5. <i>Sustitución del metal M³⁺ en la familia de perovskitas Cs₄Cd_{1-<i>x</i>}Mn_{<i>x</i>}(Sb_{1-<i>y</i>}Bi_{<i>y</i>})₂Cl₁₂</i>	86
4.4. <i>Conclusiones</i>	92
Conclusiones generales	93

Metodología	96
Reactivos y disolventes	96
1.1. Síntesis de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, $Cs_3Sb_2Cl_9$ y $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$	96
1.2. Síntesis de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ ($x=1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$)	98
1.3. Síntesis de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$, $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Rb_4MnSb_2Cl_{12}$	100
1.4. Síntesis de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.5$ and 1.0)	101
1.5. Síntesis de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.5$ and 1.0)	102
2. Difracción de Rayos X de polvos (PXRD)	103
3. Mediciones de conductividad eléctrica	104
4. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	105
5. Análisis por plasma de acoplamiento inductivo acoplado con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)	106
6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS)	108
7. Espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR a temperatura ambiente	108
8. Espectroscopía de fotoluminiscencia a temperatura ambiente	111
9. Eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQY) y gráficas 3D de fotoexcitación	112
10. Fotoluminiscencia dependiente del tiempo	112
11. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas	113
12. Resonancia paramagnética de electrones (EPR)	114
13. Mediciones de susceptibilidad magnética	115
14. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	116
Anexo. Información suplementaria	117
Un poco de historia sobre los LEDs	117
Teoría de Shockley Queisser para aproximar la máxima eficiencia de conversión de una celda solar	118
Capítulo 1	123
<i>Síntesis de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ por el método de estado sólido</i>	123
<i>Otros métodos de determinación del ancho de la brecha prohibida</i>	125
<i>Teoría de absorción para materiales 2D</i>	126
<i>Energía de Urbach</i>	126
<i>Estabilidad de los polvos de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$</i>	126
<i>Sustitución del Cl por Br en $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$</i>	127
<i>Detalles sobre las propiedades magnéticas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$</i>	128
Capítulo 2	130
<i>Síntesis por estado sólido de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$</i>	130
<i>Propiedades ópticas y refinamientos de estructuras por el método de Rietveld</i>	132
<i>Propiedades magnéticas: EPR y susceptibilidad magnética</i>	134
<i>Estabilidad termodinámica de la familia $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$</i>	136
Capítulo 3	137
<i>Resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld</i>	137
Capítulo 4	137
<i>Dimensión estructural y electrónica</i>	137
<i>Brecha prohibida y fotoluminiscencia de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$</i>	139
<i>Sustitución parcial del halógeno en $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$</i>	142
<i>Propiedades luminiscentes de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$</i>	143
Referencias	145

Abreviaciones y acrónimos

3D	Tridimensional
2D	Bidimensional
1D	Unidimensional
0D	0-dimensional
Å	Angstrom
Abs	Absorción
AFM	Antiferromagnético
BC	Banda de conducción
BCP	Batocuproína
BV	Banda de valencia
CBM	Mínimo de la banda de conducción
CIE	Comision Internationale de l'Éclairage (Comisión internacional de la iluminación)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DOS	Densidad total de estados
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSSC	Celdas sensibilizadas por colorantes
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
EPR	Resonancia paramagnética de electrones
eV	Electrón volt
FA	Formamidinio
FM	Ferromagnético
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
FWHM	Ancho a la mitad de la intensidad máxima
g	Factor de Landé
g_e	Factor de Landé del electrón libre
h	Constante de Planck
H	Campo magnético
\hat{H}	Operador hamiltoniano
HCl	Ácido clorhídrico
I	Espín nuclear total
ICP-OES	Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo – Espectrofotómetro óptico de emisión

IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio dopado con estaño
J	Constante de acoplamiento de intercambio
JT	Jahn-Teller
<i>k</i>	Constante de Boltzman
LED	Diodo emisor de luz
LiTFSI	bis(trifluorometilsulfonil)imida
LRO	Orden de largo alcance
μ	Movilidad
μ_{eff}	Factor octaédrico
m^*	Masa efectiva
m_0	Masa del electrón libre
m_e	Masa efectiva del electrón
m_h	Masa efectiva del hueco
m_I	Momento magnético del núcleo
m_s	Momento magnético del electrón
MA	Metilamonio
ν	Frecuencia
NC	Nanocristal
NREL	Laboratorio Nacional de Energías Renovables
Oe	Oersted (intensidad de campo magnético)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PEA	Fenilamonio
PC₇₁BM	[6,6]-fenilC71-ácido butírico metil ester
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDS	Espectroscopía de deflexión foto-térmica
<i>p</i>DOS	Proyección de densidad de estados
PEDOT: PSS	poli (3,4-etileno-dioxitiofeno): poli (estirenosulfonato)
PL	Fotoluminiscencia
PLE	Excitación de fotoluminiscencia
PLQY	Eficiencia cuántica de fotoluminiscencia
PM	Paramagnético
PTAA	Politriaril amina
PXRD	Difracción de rayos X de polvos
<i>q</i>	Carga eléctrica
QSL	Líquido cuántico de espín

ρ	Resistividad
RX	Rayos X
σ	Conductividad
\hat{S}	Operador de espín
S	Espín total
SCXRD	Difracción de rayos X de monocristal
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SQ	Shockley-Queisser
Spiro OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -metoxifenil amina) 9,9'-spirobifluoreno
SRO	Orden de corto alcance
STE	Excitones auto-atrapados
τ_s	Tiempo de dispersión
θ	Temperatura de Weiss
TBP	4-terc-butilpiridina
t_{eff}	Factor de tolerancia
TGA	Análisis termogravimétrico
c-TiO₂	Titania compacta
m-TiO₂	Titania mesoporosa
T_c	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
VBM	Máximo de la banda de conducción
χ	Susceptibilidad magnética
XPS	Espectroscopía de rayos X de fotoelectrones
XRD	Difracción de rayos X

Resumen

Las perovskitas de haluro se conocen desde hace décadas, pero fue hasta el 2009 que se descubrió su potencial como absorbentes para celdas solares. Desde entonces, el entusiasmo por estas perovskitas renació, impulsado principalmente por los avances en las eficiencias de conversión de las celdas solares que, tan sólo en 12 años de investigación, han logrado competir con tecnologías más asentadas, logrando eficiencias de conversión de hasta 25.5%.

El entusiasmo de la comunidad científica por las perovskitas de haluro se debe a su vasta diversidad estructural y composicional, accesible por métodos de síntesis de bajo costo. Esto ha permitido el desarrollo de nuevos materiales con una amplia variedad de aplicaciones más allá de las celdas solares, como LEDs, láseres, fósforos, fotodetectores, fotocatalisis, ferroeléctricos, y muchos otros. Sin embargo, muchos de estos materiales sufren de inestabilidad en condiciones de humedad, temperatura y luz, lo que sigue siendo un reto para su comercialización. Es por esto que la búsqueda de nuevas perovskitas con propiedades similares, pero con mayor estabilidad y elementos menos tóxicos sigue vigente y en auge.

El presente trabajo comienza con la búsqueda de nuevas perovskitas dobles libres de plomo, lo que resultó en el descubrimiento de la perovskita laminar $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, (capítulo 1), la primera perovskita laminar doble reportada y más precisamente, una perovskita laminar orientada en la dirección $\langle 111 \rangle$ o perovskita con vacancias ordenadas. Este material, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, mostró tener una gran estabilidad en la luz, humedad y temperatura, además de poseer propiedades ópticas y electrónicas destacadas, con potencial como material absorbente para celdas solares y otras aplicaciones optoelectrónicas.

Más allá de las propiedades de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, su descubrimiento abrió la puerta para explorar una nueva familia de materiales con fórmula general $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{12}$. Es así que, en el capítulo 2 se explora el reemplazo de Cu por Mn para formar la nueva perovskita $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y la familia de soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$. Cambiar la proporción Cu/Mn, permitió modular las propiedades optoelectrónicas y magnéticas de los materiales. Esta variabilidad de propiedades, mediante la modificación del metal divalente, fue el motor para seguir explorando y descubriendo nuevas perovskitas de esta familia y sus posibles aplicaciones. Dada la inmensa cantidad de elementos que podrían incorporarse en la estructura, en el capítulo 3 se describe y discute un estudio teórico-práctico para descartar estructuras de acuerdo a criterios de estabilidad estructural y termodinámica, que resultó en la síntesis de 5 nuevas perovskitas laminares: $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$. Finalmente, al notar que las perovskitas con Mn presentaban una emisión relativamente intensa, en el capítulo 4 se estudian las propiedades luminiscentes de estos materiales. En particular, se encontró que al incorporar Cd en $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, es posible

modular y maximizar la eficiencia cuántica de emisión en dichas soluciones sólidas. Asimismo, se hicieron estudios foto-físicos de los procesos de luminiscencia que permitieron proponer un mecanismo de la emisión en estos materiales.

Introducción

Crisis energética y calentamiento global

Actualmente, el 65% de la generación de energía mundial proviene de la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), lo que genera gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono CO₂, metano CH₄, óxidos de nitrógeno NO_x y óxidos de azufre SO_x, compuestos dañinos para el medio ambiente y para la salud (se estima que son responsables de la muerte de 700 000 personas al año en el mundo). El 80% de estos gases de efecto invernadero proviene de la quema de carbón,¹ lo que ha provocado un aumento de la temperatura promedio de la Tierra que de continuar aumentando, nos llevará a una catástrofe ambiental irreversible. Aunado a esto, se prevé que la demanda de energía siga en aumento debido a una población cada vez más numerosa y a un modelo de consumo desmesurado. En este contexto, la investigación en nuevos y mejores métodos de generación de energía limpia en conjunto con su uso más racional y eficiente, son acciones cruciales para evitar un daño irreversible y catastrófico a nuestro planeta.

Hoy en día se puede encontrar una gran diversidad de tecnologías que generan energía a partir de recursos naturales que son prácticamente inagotables o que pueden regenerarse naturalmente, como la energía eólica, hidroeléctrica, geotérmica, mareomotriz, solar térmica, solar fotovoltaica, etc. De entre estas tecnologías, una de las más prometedoras es la solar fotovoltaica, es decir, la conversión directa de energía solar a energía eléctrica. La principal manera de aprovechar la energía solar es convirtiendo la radiación solar en energía eléctrica mediante una celda fotovoltaica. Actualmente, esta tecnología se ha establecido como una fuente confiable y viable de energía debido a la disminución de los costos de producción e instalación de los paneles solares.² El principal componente de una celda solar, el material absorbente o activo, es un semiconductor, por lo que se acostumbra referirse al tipo de celda según el tipo de semiconductor utilizado como absorbente. Una clasificación ampliamente utilizada en celdas solares se divide en tres categorías: primera, segunda y tercera generación.

Celdas solares

Las celdas solares de primera generación engloban las celdas de silicio monocristalino y policristalino con eficiencias de hasta 26.1% y 23.3% en laboratorio respectivamente, y las de arsenuro de galio GaAs con el récord de eficiencia de 29.1% para celdas de unión simple. Las celdas de segunda generación utilizan calcogenuros como material activo. Dentro de esta categoría se encuentran las celdas de CIGS (Cobre-Indio-Galio-Diselenuro), CIS (Cobre-Indio-Selenio) y CdTe (Telenuro de Cadmio), entre otras. La ventaja de estas celdas es que se pueden depositar en forma de película (del orden de 1 a 4 μm de espesor) lo que disminuye el costo de los materiales, de producción e instalación y además se pueden depositar sobre distintos sustratos. Sin embargo, las eficiencias no son tan altas como las celdas

de Si o GaAs (23.4% para las CIGS y 22.1% para las de CdTe en laboratorio). Además, estas celdas contienen elementos escasos (galio y telurio) o tóxicos (cadmio y selenio). A pesar de sus desventajas, estas celdas ya son comerciales, aunque con precios elevados pues los métodos de depósito necesitan de alto vacío y precursores de alta pureza para las celdas más eficientes.³ La tercera generación engloba a las celdas sensibilizadas por colorantes (o DSSC: dye-sensitized solar cells), celdas orgánicas, celdas de puntos cuánticos (o “quantum dots”) y, más recientemente, las de tipo perovskita. Las celdas de tercera generación tienen la ventaja de que las capas que las componen se pueden depositar en película delgada con espesores del orden de cientos de nanómetros por medio de métodos de depósito mucho más baratos y sencillos que para las celdas de generaciones previas. A pesar de estas ventajas, la mayoría de estas celdas no se han podido comercializar debido a varios factores como bajas eficiencias (excepto las de tipo perovskita), tiempos de vida cortos o inestabilidad en condiciones atmosféricas normales. La Figura 1 muestra la evolución de la eficiencia de algunas celdas solares de segunda y tercera generación hasta marzo del 2021. A excepción de las celdas de CIGS y de perovskita, las celdas de tercera generación no alcanzan eficiencias que compitan con las tecnologías más asentadas.

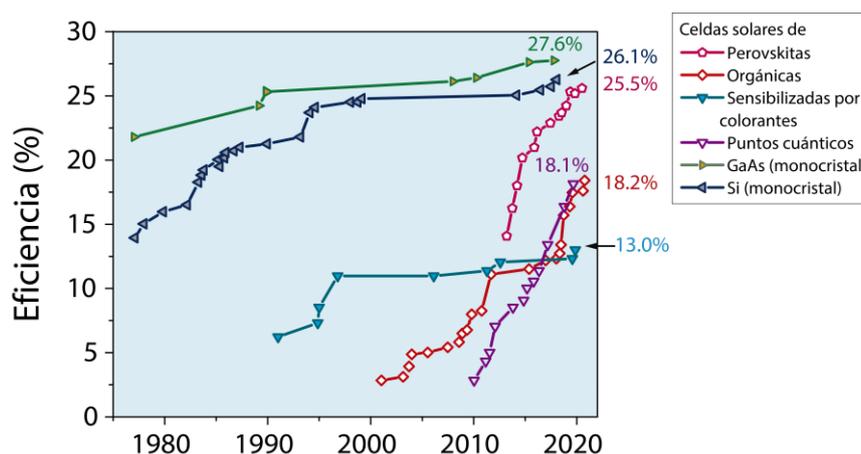


Figura 1. Evolución de la eficiencia de algunas celdas solares de primera, segunda y tercera generación desde 1977 hasta marzo del 2021 de acuerdo a datos de la NREL (National Renewable Energy Laboratory).⁴

Como se mencionó anteriormente, ninguna tecnología fotovoltaica ha logrado cumplir con las siguientes características simultáneamente: alta eficiencia, bajo desgaste de los materiales, bajo costo de producción y baja complejidad de manufactura. Sin embargo, entre las celdas de tercera generación, las de tipo perovskita han tenido un aumento extraordinario en eficiencia en muy poco tiempo, de 3.9% en 2009,⁵ hasta 25.5% en 2021,⁴ lo que las convierte en una tecnología muy prometedora. Estas celdas tienen como material absorbente una perovskita híbrida orgánica-inorgánica compuesta de elementos pesados como el plomo y yodo. A pesar de los grandes avances en cuanto a la eficiencia, las celdas de perovskita tienen dos grandes inconvenientes: el material absorbente se descompone a PbI_2 ,⁶ compuesto con alta solubilidad en agua y tóxico para los seres vivos.⁷ Este inconveniente es un tanto debatible, ya que encapsulando adecuadamente las celdas y teniendo un plan de recolección, esta desventaja podría

eliminarse, de manera semejante a como se ha hecho para otras celdas que contienen elementos tóxicos.⁸ El segundo inconveniente es que carecen de estabilidad frente a la humedad, luz o calor. En este contexto, se han abierto caminos de investigación hacia nuevos espacios químicos que pretenden superar estas limitaciones de las perovskitas de haluro y que, a su vez, han permitido su utilización en nuevas aplicaciones, en particular para dispositivos luminiscentes y fósforos.

Iluminación

Hoy en día, la iluminación artificial juega un papel esencial en la sociedad humana. No sólo nos permite continuar con nuestras actividades después de oscurecer, también tiene un papel esencial en la organización de las ciudades (semáforos, alumbrado público, y otros) y en la tecnología que utilizamos a diario (celulares, televisiones, etc.). La manera en la que se genera la luz para iluminación ha evolucionado a lo largo de la historia, pero fue la invención de los bulbos incandescentes a finales del siglo XIX lo que marcó un hito inigualable en el desarrollo tecnológico de la humanidad. Hoy en día, casi 150 años después, la iluminación es responsable del 15% del consumo de energía eléctrica en el mundo.⁹ Las lámparas incandescentes producen luz mediante el paso de corriente por un filamento de tungsteno que se calienta por efecto Joule, un proceso extremadamente ineficiente porque la mayor parte de la energía se utiliza para producir calor y no luz. Desde entonces, se han desarrollado nuevas tecnologías para generar luz que aprovechan los recursos de manera cada vez más eficiente: desde los bulbos incandescentes, pasando por las lámparas de descarga, de vapor de mercurio, las fluorescentes, y finalmente los LEDs (Light Emitting Diodes o Diodos Emisores de Luz, en Español).

A pesar del gran avance que representan los LEDs, aún hay mucho por mejorar. En particular, todavía se busca resolver algunos problemas relacionados con las eficiencias de los materiales emisores y fósforos, que podrían resultar en ahorros económicos y energéticos significativos. Es en esta área donde el desarrollo de nuevas perovskitas de haluro, con bajo costo de procesamiento, altas eficiencia de emisión y buena estabilidad podrían tener generar importantes beneficios. En cuanto a la producción misma de energía, las celdas solares de tipo perovskita ofrecen muchas ventajas con respecto de tecnologías ya comerciales y con respecto de las emergentes, pero también presentan desventajas que se deben sortear para poder implementarlas a nivel comercial. La diversidad y versatilidad de las perovskitas de haluros nos permite modular y ajustar sus propiedades optoelectrónicas de acuerdo a nuestras necesidades, por lo que tienen mucho que ofrecer en ambos campos de investigación. Y es en este contexto que el presente proyecto pretende desarrollar y estudiar nuevos materiales tipo perovskita que sean libres de plomo y que tengan una mejor estabilidad frente a la luz y la humedad.

Antecedentes

Perovskitas de haluro

Las perovskitas de haluro son materiales con estructuras de tipo ABX_3 donde A es un catión monovalente que puede ser Rb, Cs, metilamonio ($MA = CH_3NH_3^+$) o formamidinio ($FA = NH_2CHNH_2^+$), B es un catión metálico divalente (como Ge, Sn o Pb) y X es un haluro (Cl, Br o I). En una perovskita, el catión metálico divalente se coordina con seis haluros formando octaedros que comparten todos sus vértices con octaedros adyacentes formando una estructura tridimensional, razón por la cual es común referirse a estas perovskitas como *perovskitas tridimensionales*. El espacio entre los octaedros lo ocupa el catión monovalente A para conservar la neutralidad de carga de la estructura (Figura 2-A). En la mayoría de las perovskitas, el tamaño y las interacciones entre los átomos de la estructura pueden disminuir la simetría del cristal, por lo que adoptan arreglos distorsionados (Figura 2-B).

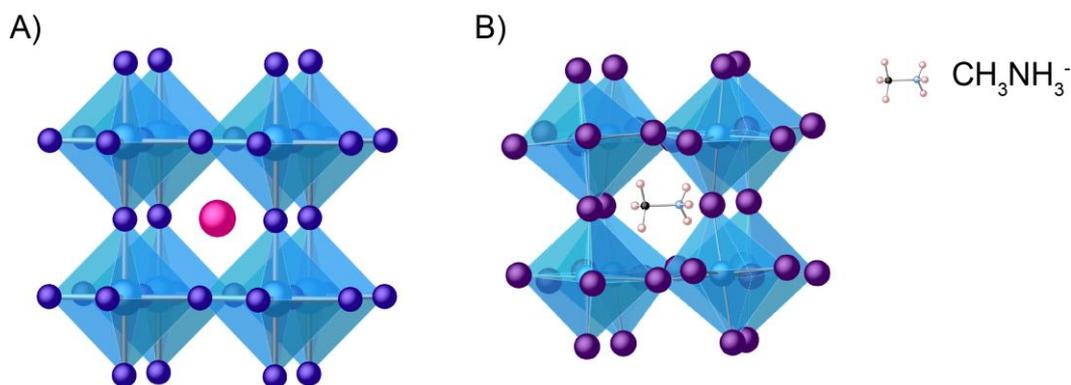


Figura 2. A) Estructura ideal de una perovskita tridimensional ABX_3 . Las esferas moradas, azules y rosas representan un haluro X, un metal divalente B^{2+} y un catión monovalente A^+ , respectivamente. B) La estructura de la perovskita híbrida orgánica-inorgánica $(CH_3NH_3)PbI_3$ reportada por Cheetham y colaboradores.¹⁰

Las primeras celdas solares tipo perovskita tenían como material activo una perovskita híbrida orgánica-inorgánica con fórmula $MAPbI_3$ (Figura 3).¹¹ La eficiencia de estas celdas ha ido en aumento, entre otras mejoras, gracias a la utilización de mezclas de diferentes cationes orgánicos en el sitio A (Cs, FA y MA, principalmente), así como mezclas de haluros en el sitio X (Figura 3-A).¹² Las altas eficiencias de conversión se deben a sus propiedades optoelectrónicas tales como una brecha prohibida directa (E_g) con valores de 1.5–1.6 eV que aseguran una buena absorción de radiación en el visible para celdas solares tipo unión simple. De hecho, de acuerdo a sus propiedades, estos materiales tienen un límite teórico de eficiencia de conversión máximo de 30.14%, tomando una brecha de 1.6 eV, una densidad de corriente de corto circuito de 25.47 mA/cm², un voltaje de circuito abierto de 1.309 V y un

factor de llenado de 90.5%, de acuerdo a la teoría de Shockley–Queisser (SQ) (Figura 3-B) (ver la sección de la teoría de SQ en el Apéndice II).¹³

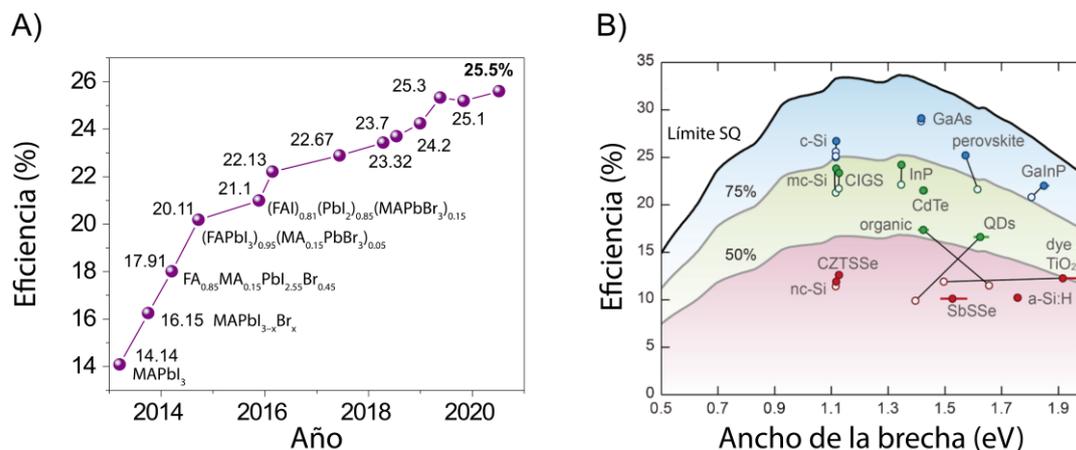


Figura 3. A) Eficiencias de conversión energética y los materiales con los que se lograron esas eficiencias en celdas certificadas por la NREL^{12,14} y B) eficiencias máximas alcanzadas por varios tipos de celdas solares en comparación con el límite de SQ (los símbolos con relleno representan la eficiencia en julio del 2020 y los símbolos sin relleno las eficiencias en abril del 2016).¹⁵

Propiedades optoelectrónicas de las perovskitas tridimensionales de Pb

Estas perovskitas también presentan coeficientes de absorción altos de hasta 10^5 cm^{-1} (en comparación con un material con bajo coeficiente de absorción, la misma cantidad de material absorbe una menor cantidad de radiación), coeficiente incluso mayor que el del GaAs (Figura 4-C y D),¹⁶ tiempos de vida de portadores de carga largos, que pueden llegar incluso a $10 \mu\text{s}$ en películas policristalinas^{17–19} así como altas movilidades de carga de alrededor de $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{18,20} y bajas energías de disociación del excitón (entre 2 y 20 meV).^{21–23} Estas propiedades optoelectrónicas generalmente se atribuyen a la estructura electrónica $6s^2 6p^0$ del Pb^{2+} , particularmente al par libre s^2 . Para MAPbI_3 en su fase cúbica en particular, la banda de valencia (BV) se forma a partir de la hibridación de los orbitales $\text{Pb } 6s$ y $\text{I } 5p$ mientras que los orbitales vacíos $6p$ del Pb forman la banda de conducción (BC) (Figura 4-A y B).²⁴ Dado que la energía del par libre $6s^2$ le permite acoplarse con los orbitales $3p$ del halógeno, el máximo de la BV sube en energía, reduciendo el ancho de la brecha prohibida. Este fenómeno se observa también para otros iones con configuraciones electrónicas con capas cerradas ns^2 como Sn^{2+} , Ge^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Tl^+ e In^+ o en cationes nobles con configuración nd^{10} como Ag^+ o Cu^+ .²⁵ Otro elemento importante de mencionar es que la dispersión en los bordes de ambas bandas para esta perovskita es muy similar, lo que resulta en masas efectivas de electrones (m_e) y huecos (m_h) similares, $m_e/m_0 = 0.19$ y $m_h/m_0 = 0.25$, respectivamente, donde m_0 es la masa del electrón libre. Esto significa que los dos tipos de portadores de carga tendrán movilidades similares (la movilidad μ es inversamente proporcional a la masa efectiva m^* en ausencia de mecanismos de dispersión)^{26,27} y por lo tanto longitudes de difusión ambipolares.²⁸

En general los estados provenientes de la molécula orgánica o del catión del sitio A quedan lejos de los bordes de las bandas por lo que no tienen un papel principal en la estructura electrónica de estas perovskitas.²⁹ Sin embargo, las interacciones electrostáticas entre las moléculas orgánicas y el esqueleto inorgánico o el tamaño del catión A, pueden distorsionar los octaedros PbX_6 , modificando indirectamente la estructura electrónica y las propiedades optoelectrónicas resultantes que incluso, pueden formar estructuras de menor dimensión como se verá más adelante.²⁸

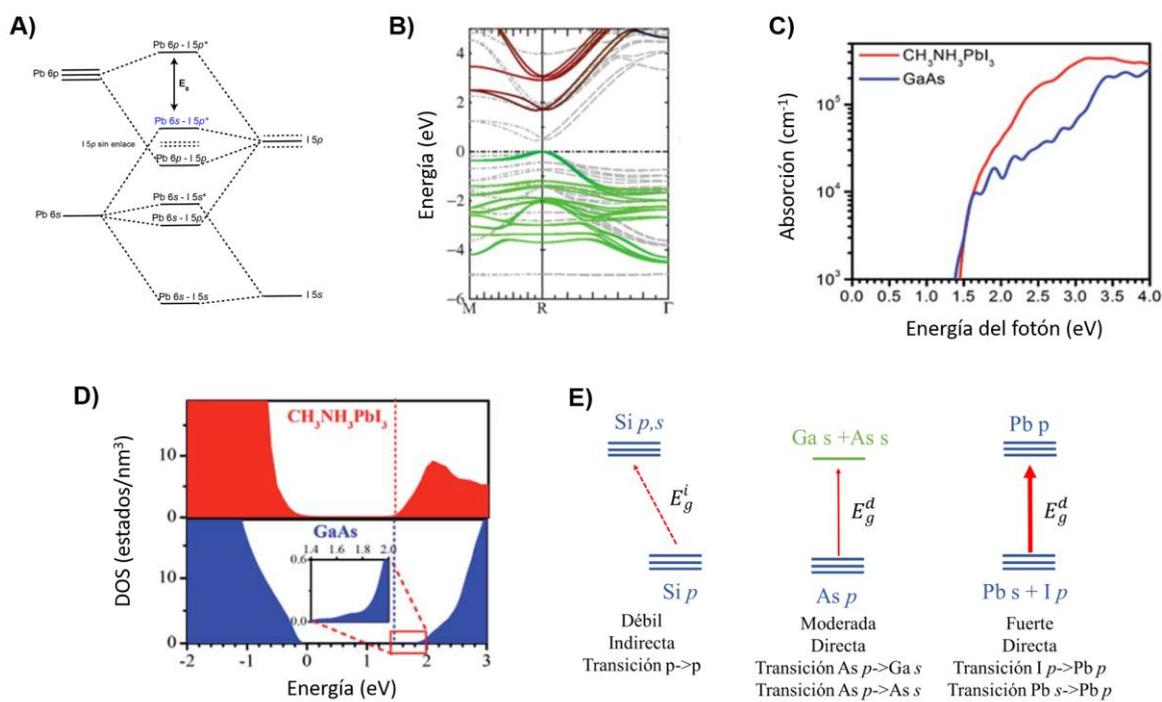


Figura 4. A) Diagrama de orbitales moleculares de la interacción entre los átomos de Pb y I.³⁰ B) Estructura de bandas electrónicas de MAPbI₃, las contribuciones de los orbitales corresponden al I 5p (verde), Pb 6p (rojo) y al Pb 6s (azul).²⁸ C) Absorción de MAPbI₃ (rojo) en comparación con GaAs (azul). D) Densidad de estados (DOS) de MAPbI₃ (rojo) y de GaAs (azul). E) Representación esquemática de la estructura electrónica y absorción óptica de tres semiconductores, de izquierda a derecha, de primera generación, de segunda generación y tercera generación.^{29,31}

Otras de las virtudes de MAPbI₃ y materiales relacionados, es que se pueden depositar como película delgada mediante precursores baratos por medio de una gran variedad de métodos a temperatura ambiente como spin coating, doctor blade o drop casting,³² con una alta cristalinidad y una baja densidad de defectos (esto debido a su baja energía de cristalización de 56.6-97.3 kJ·mol⁻¹ en comparación con α -Si de alrededor de 280-470 kJ·mol⁻¹).¹⁷ Además, las fronteras de grano generan defectos superficiales cerca de los bordes de las bandas y no profundos dentro de la brecha prohibida, lo que hace que las propiedades en monocristales y en polvos sean semejantes.³¹

Aunque estos materiales presentan algunas propiedades extraordinarias para celdas solares, aún quedan dos grandes problemáticas por resolver si se quiere comercializar esta tecnología. La primera es que estos materiales son inestables en ambientes con humedad, luz y al aumento de la temperatura.³³ En presencia de humedad MAPbI₃ se hidrata y finalmente se descompone en PbI₂ y CH₃NH₃I.^{14,34} Cabe mencionar que recientemente se han implementado varias estrategias para mejorar la estabilidad de estas perovskitas. La primera es depositar una capa de una perovskita bidimensional formada con cationes hidrófobos sobre la perovskita 3D.³⁵ La segunda estrategia es “pasivar” (reducir la reactividad) los defectos en la superficie y en el bulto del material con distintos cationes orgánicos o inorgánicos para reducir la recombinación de portadores de carga.³⁶⁻³⁸ Y la última estrategia es formar fases mixtas de perovskitas 2D/3D.³⁹ Otro problema de las perovskitas 3D es que el aumento de temperatura induce cambios de fase: a partir de 58 °C pasa de una fase tetragonal (I4/mmm) a una fase cúbica (Pm $\bar{3}$ m).³⁴ Además, estas perovskitas presentan conductividad iónica y cuando se tienen mezclas de haluros de Br y I, estos se segregan de manera reversible en dominios ricos en Br o I cuando se encuentran bajo iluminación, una inestabilidad intrínseca de estos materiales.⁴⁰

La segunda problemática es que estos materiales contienen Pb, que es soluble en agua y es tóxico para los seres vivos.⁴¹ Con respecto a este último punto, las opiniones difieren en cuanto a la viabilidad de utilizarlo. Este elemento está presente en muchos aparatos que se utilizan en la vida cotidiana como baterías de coche o soldadura e incluso se utilizan otros elementos más tóxicos como Cd o Se en celdas solares y televisores. Sin embargo, siendo las celdas solares una alternativa sustentable y amigable con el medio ambiente, utilizar materiales libres de plomo con propiedades similares a las de su contraparte sería la mejor opción.

Perovskitas libres de plomo

Sustituciones isovalentes al Pb

Una manera de reemplazar al Pb es considerar cationes divalentes del grupo 12 como estaño Sn o germanio Ge.⁴² De hecho, ya se han reportado celdas solares de perovskitas con estos elementos con eficiencias de hasta 13.2%.⁴³ Sin embargo, las celdas con estos metales han demostrado ser aún más inestables ya que los cationes metálicos tienden a oxidarse muy fácilmente a Sn⁴⁺/Ge⁴⁺, cambiando por completo las propiedades optoelectrónicas de los materiales.⁴⁴⁻⁴⁶ Investigaciones recientes indican que el ancho de las bandas, la posición alta en energía de la BV (lo que hace que tengan un ancho de brecha prohibida de 1.6 eV) y la alta curvatura en el borde de la BV (lo que indica masas efectivas pequeñas de los huecos) se debe al par inerte ns² de los metales del grupo 12. De acuerdo a cálculos teóricos,⁴⁷ cuando se consideran otros elementos en una estructura de tipo perovskita, como los metales alcalinotérreos del grupo 2 (que no tienen un par inerte de electrones), CsBaI₃, CsSrI₃ y CsCaI₃, estos exhibirían brechas mayores a 4 eV debido a la fuerte diferencia de electronegatividades entre el halógeno además de una

baja dispersión de la BV, propiedades que los descartan como absorbentes para celdas solares (Figura 5-B).⁴⁸ Otro ejemplo de metal divalente que no tiene par inerte es el Cd^{2+} en la perovskita CsCdBr_3 , que en su estructura de perovskita cúbica tendría un valor de brecha prohibida más adecuado para aplicaciones fotovoltaicas debido a una mejor alineación energética de los orbitales d^{10} del Cd^{2+} con los p del Br^- (Figura 5-A). Sin embargo, la BV tiene mucho menos dispersión en comparación con su propia BC y con la de CsPbBr_3 , y además, la transición se vuelve indirecta.⁴⁹

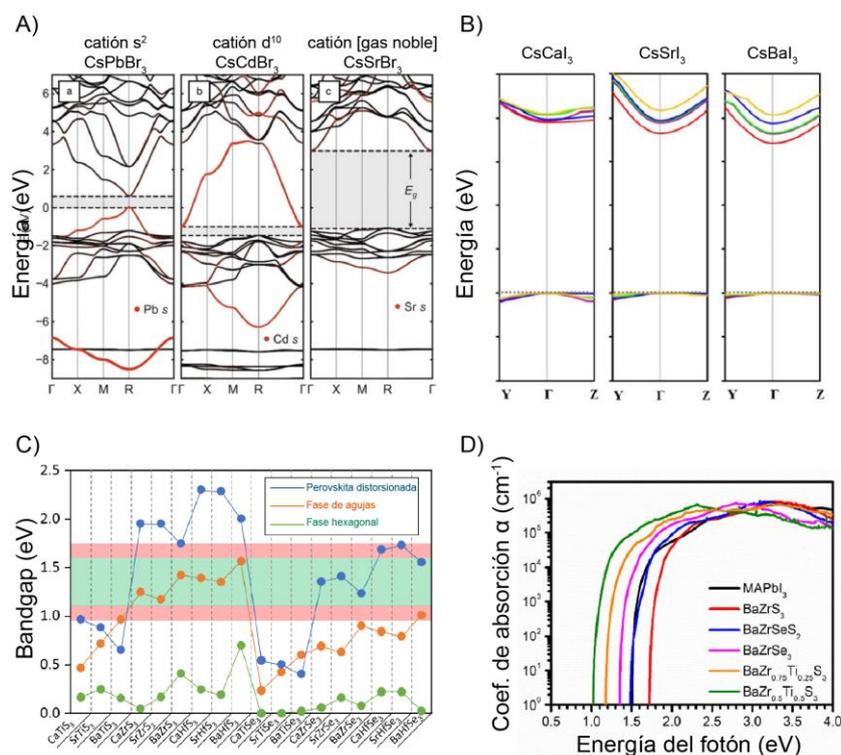


Figura 5. A) Estructura de bandas de tres compuestos en una estructura perovskita ABX_3 reemplazando al catión con configuración ns^2 (CsPbBr_3) por un metal d^{10} (CsCdBr_3) o p^6 (CsSrBr_3).⁴⁹ B) Estructura de bandas de tres compuestos en su estructura tipo perovskita con metales alcalinotérreos.⁴⁷ C) Predicciones de los valores de las brechas prohibidas de algunas perovskitas de calcogenuros.⁵⁰ D) Coeficientes de absorción de la perovskita BaZrS_3 dopada con Se y Ti.⁵¹

Perovskitas de calcogenuros

Otras posibilidades son las perovskitas de calcogenuros, AZrS_3 (con $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} y Ba^{2+}), cuya diferencia de electronegatividades en el enlace Zr-S permite disminuir el valor de la brecha prohibida con respecto de las perovskitas de oxígeno. Se han logrado sintetizar CaZrS_3 o BaZrS_3 con valores de brechas mucho más adecuados para celdas solares, con 1.90 eV y 1.75 eV,⁵² respectivamente, que podría reducirse todavía más al dopar con Ti (Figura 5C-D).⁵¹ Sin embargo, la síntesis de estos materiales requiere de altas temperaturas (800–1100 °C), catalizadores, y no se han reportado en película delgada.⁵² Otros calcogenuros semiconductores de la misma familia, como CaZrS_3 , CaHfS_3 , BaZrS_3 y BaHfS_3

tendrían brechas adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas de acuerdo a cálculos teóricos, pero hasta el momento no se han sintetizado o no cristalizan en su fase perovskita como SrSnS_3 and SrSnSe_3 lo que disminuye su potencial fotovoltaico.^{25,50,53}

Perovskitas dobles

En general, se considera que la estructura electrónica $6s^26p^0$ del Pb^{2+} es la responsable de las extraordinarias propiedades optoelectrónicas de las perovskitas de haluros ABX_3 y que el catión orgánico MA es el responsable de estabilizar la estructura. Cationes más pequeños o más grandes tienden a segregarse y formar fases secundarias, aunque los mismos, en cantidades reducidas, también pueden servir como “pasivantes”, mejorando las eficiencias de las celdas.⁵⁴⁻⁵⁷ Dado que las sustituciones homovalentes no parecen ser una alternativa viable por el momento, se puede considerar una sustitución heterovalente del Pb^{2+} por un ion monovalente B^+ y otro trivalente B'^{3+} , $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{B}^+ + \text{B}'^{3+}$, de tal forma que el promedio del número de electrones de valencia en el sitio B sea $2+$. La estructura que se forma es lo que se conoce como perovskita doble o estructura tipo elpasolita con fórmula general $\text{A}_2\text{B}'\text{BX}_6$ (Figura 6).

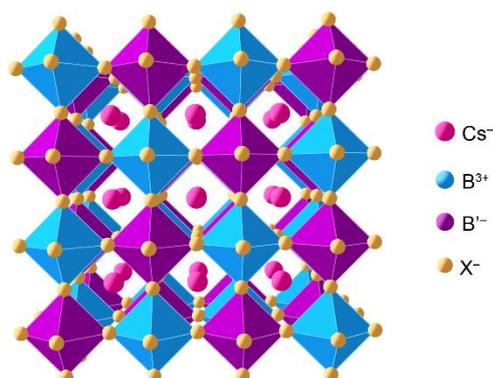


Figura 6. Estructura ideal de una perovskita doble $\text{A}_2\text{B}'\text{BX}_6$ donde B' es un metal monovalente y B un metal trivalente.

Este tipo de sustituciones heterovalentes es muy común en los óxidos⁵⁸ y en celdas solares de calcogenuros para generar nuevos materiales con propiedades electrónicas similares.^{59,60} Las perovskitas dobles de haluros se conocen desde 1968 cuando se sintetizó por primera vez el compuesto $\text{Cs}_2\text{NaAmCl}_6$.⁶¹ Después se lograron sintetizar varias estructuras cambiando el metal trivalente en $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$ donde $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Bk}, \text{Pu}$.⁶² Estas estructuras presentan fotoluminiscencia de baja intensidad pero no poseen una brecha adecuada para su aplicación en celdas solares.^{63,64}

Es por esta razón que el interés por las perovskitas dobles de haluros se incrementó después de la publicación de dos artículos en el 2016 por Adam Slavney⁵⁴ y Eric T. McClure⁶⁵ en los que sintetizan y

evalúan las propiedades fotovoltaicas de dos perovskitas dobles: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ y $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$. La primera estructura tiene una brecha indirecta de 2.19 eV (que podría ser útil para celdas solares tándem) con tiempos de vida de portadores de carga de 668 ns (MAPbI_3 tiene un tiempo de vida de 730 ns),⁵⁴ y una estabilidad a la temperatura y humedad mejorada con respecto de MAPbI_3 .⁶⁵ La segunda perovskita es más estable pero tiene una brecha indirecta de 2.77 eV. En 2018, se reportó la construcción de una celda solar con esta segunda perovskita por varios grupos de investigación. Ning y colaboradores⁶⁶ depositaron la perovskita por spin coating obteniendo una eficiencia de 1.22%, mientras que Wu⁶⁷ depositó la película del material por spin coating asistido por bajas presiones, obteniendo una eficiencia de 1.44%. Finalmente, Greul logró una eficiencia record de 2.43% depositando el material por spin coating y realizando tratamientos pre y post sintéticos.⁶⁸ Resultados más recientes de Snaith revelaron que este material tiene una longitud de difusión muy pequeña para electrones pero sustancialmente grande para huecos, lo cual se atribuyó a la presencia de desorden energético y a una mayor densidad de trampas de electrones.⁶⁹

A pesar de que $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ y otras perovskitas dobles relacionadas aún no han tenido gran éxito como absorbentes en celdas solares, este tipo de perovskitas presentan algunas propiedades adecuadas para funcionar en celdas solares y otros dispositivos. Más importante aún, las perovskitas dobles introducen en la comunidad científica una nueva alternativa para reemplazar al plomo. Es así que, a partir del reporte de estas perovskitas en el 2016, se han sintetizado y propuesto otros posibles candidatos para reemplazar a MAPbI_3 . Los más prometedores son de Slavney y colaboradores que modularon la brecha prohibida de la perovskita $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ dopando con Tl, obteniendo el material $\text{Cs}_2(\text{Ag}_{1-a}\text{Bi}_{1-b})\text{Tl}_x\text{Br}_6$ (donde $x = a + b$), logrando reducir el valor de la brecha a 1.40 eV (indirecto) y 1.6 eV (directo) para $x = 0.075$.⁷⁰ La perovskita doble $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ mostró buena estabilidad y resultó en una celda solar con eficiencia de 0.44%.⁷¹ Asimismo, Deng y colaboradores⁷² sintetizaron la perovskita híbrida doble $(\text{MA})_2\text{TlBiBr}_6$ con una brecha de 2.16 eV y según sus cálculos teóricos, con propiedades electrónicas similares a las de MAPbBr_3 (aunque no caracterizan experimentalmente las propiedades fotovoltaicas del material además de la reflectancia). En 2018, se sintetizaron los compuestos $\text{Cs}_2\text{AgTlCl}_6$ y $\text{Cs}_2\text{AgTlBr}_6$, el segundo con una brecha de 0.95 eV.⁷³ Sin embargo, el talio es mucho más tóxico que el plomo por lo que las aplicaciones son limitadas. También se ha modulado la brecha de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ con elementos menos tóxicos como In o Sb. Du y colaboradores lograron una disminución de 0.25 eV de la brecha en $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Br}_6$ para $x = 0.375$.⁷⁴

A partir del estudio de las propiedades optoelectrónicas de estos compuestos por todos estos grupos de investigación, Zhao y colaboradores proponen una clasificación para las perovskitas dobles basada en la presencia del par inerte de electrones ns en los metales con valencias 1+ y 3+.⁷⁵ En esta clasificación y de acuerdo a cálculos teóricos, los materiales que poseen un par inerte en ambos metales (In^+ , Tl^+ , Bi^{3+} y Sb^{3+}) parecen exhibir altos coeficientes de absorción, masas efectivas de los portadores de carga

pequeñas y energías de enlace del excitón pequeñas, propiedades similares a las perovskitas de Pb tridimensionales. Hasta el momento, sólo se ha podido sintetizar un material con ambos pares inertes, $(MA)_2TlBiBr_6$, que como ya se mencionó es más tóxico que el Pb.

A pesar de que se han sintetizado un número considerable de perovskitas dobles, hasta la fecha ninguna presenta un valor de brecha prohibida adecuado para celdas solares (idealmente entre 1.0 y 1.8 eV) pero sí podrían presentar propiedades interesantes para otras aplicaciones como luminiscencia. Algunos de estos compuestos son $Cs_2AgInCl_6$ con una brecha directa de 3.3 eV⁷⁶ o $Cs_2AgSbCl_6$ con una brecha indirecta de 2.60 eV (aunque según sus cálculos con masas efectivas bajas de 0.43 y 0.50 m_0 para electrones y huecos respectivamente).⁷⁷ Se ha propuesto también modular el tipo de transición (directa e indirecta) en perovskitas $Cs_2AgSb_xIn_{1-x}Cl_6$ con valores de brecha prohibida que van desde 2.54 eV para $x = 1$ hasta 3.53 eV para $x = 0$.⁷⁸ Asimismo, se han sintetizado perovskitas dobles híbridas como $(MA)_2AgBiBr_6$ con una brecha indirecta de 2.0 eV⁷⁹ y $(MA)_2KBiCl_6$ con $E_g = 3.06$ eV (fue la primera perovskita híbrida doble),⁸⁰ y finalmente $(MA)_2AgSbI_6$ con una brecha indirecta de 1.93 eV.⁸¹ En la Tabla 1 se muestran las perovskitas dobles de haluros inorgánicas e híbridas que se han sintetizado recientemente (sin considerar materiales dopados).

Tabla 1. Perovskitas dobles puramente inorgánicas e híbridas sintetizadas recientemente, su morfología, grupo espacial y valor de la brecha prohibida.

Materiales	Morfología	Grupo espacial	Brecha prohibida (eV)	Refs
Inorgánicas				
Cs_2NaMCl_6 (M = Am, Bk, Tl, Bi, Lu, etc.)	Polvos o monocristal	$Fm\bar{3}m$		61, 62
$Cs_2AgBiCl_6$	Polvos	$Fm\bar{3}m$	2.62–2.77 indirecto	65, 82
$Cs_2AgBiBr_6$	Polvos, nanocristales, películas delgadas	$Fm\bar{3}m$	1.95–2.19 indirecto	65, 54, 82, 83 84,67,85
$Cs_2(Ag_{1-a}Bi_{1-b})Tl_xBr_6$	Monocristal	----	2.2–1.5	70
$Cs_2Ag(Bi_{1-x}M_x)Br_6$ (M = In, Sb)	Monocristal	----	In 2.1–2.3 Sb 2.1–1.85	74
$Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$	Polvos	$Fm\bar{3}m$	2 –1.6	86
Cs_2AgBiI_6	Nanocristal		1.77	87
$Cs_2AgInCl_6$	Monocristal	$Fm\bar{3}m$	3.23 directo	78
$Cs_2AgSbCl_6$	Monocristal	$Fm\bar{3}m$	2.54-2.60 indirecto	78
$Cs_2AgSbBr_6$	Monocristal	$Fm\bar{3}m$	1.64 indirecto	88

$\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ (X= Cl, Br)	Nanocristales, películas delgadas	----	Br 2.08–2.24	84, 83
$\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$	Microcristal, polvos	-----	1.66	71
$\text{Cs}_2\text{NaVCl}_6$	----	$Fm\bar{3}m$	2.64 indirecto	89
$\text{Cs}_2\text{AgTlCl}_6$	polvos	$Fm\bar{3}m$	2.0	73
$\text{Cs}_2\text{AgTlBr}_6$	polvos	$Fm\bar{3}m$	0.95	73
Híbridas				
$(\text{MA})_2\text{AgBiBr}_6$	Monocristal	$Fm\bar{3}m$	2.02 indirecto	79
$(\text{MA})_2\text{KBiCl}_6$	Polvos, monocristal	----	3.04 indirecto	80
$(\text{MA})_2\text{TlBiBr}_6$	Monocristal	----	2.16	72
$(\text{MA})_2\text{AgBiI}_6$	Polvos, película delgada	----	1.96 indirecto	90
$(\text{MA})_2\text{AgSbI}_6$	Polvos	----	1.93 indirecto	81
$(\text{MA})_2\text{KGdCl}_6$	Monocristal	$R\bar{3}m$	5.0 directo	91
$(\text{MA})_2\text{KYCl}_6$	Monocristal	$R\bar{3}m$	5.0 directo	91

Estructuras de menor dimensión

Una característica notable de la familia de las perovskitas es su flexibilidad, que permite modular la dimensión, el contenido químico y por ende la estructura cristalina y electrónica de los materiales.⁹² En particular, se pueden generar estructuras de menor dimensión estructural como se verá más adelante (ver Figura 7). Conceptualmente, estas estructuras de menor dimensión se pueden obtener al realizar cortes en determinadas direcciones cristalográficas en la estructura 3D (Figura 8), lo que permite clasificar a las perovskitas laminares (o bidimensionales 2D) en tres grandes familias dependiendo de la dirección en la que se realizaron los cortes hipotéticos: las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ o en la dirección $\langle 111 \rangle$. La gran mayoría de las perovskitas bidimensionales conocidas se pueden clasificar dentro de las dos primeras categorías mientras que para la última familia sólo se conocen unos pocos ejemplos.⁹²

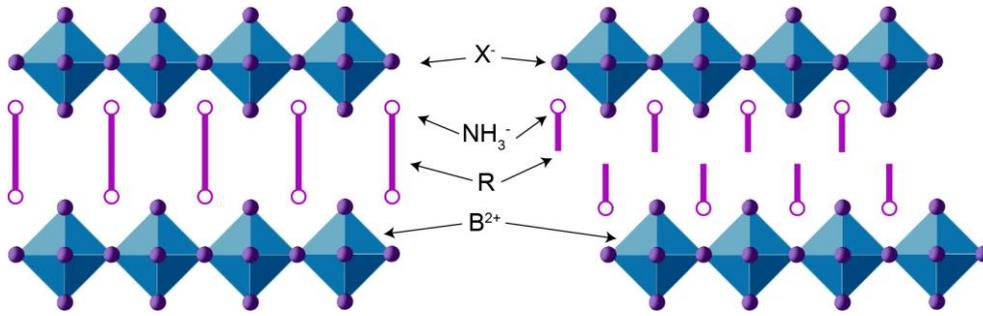


Figura 7. Esquema de una perovskita laminar de una capa orientada en la dirección <100> debido a la intercalación de cationes orgánicos con un grupo amino (izquierda) y dos grupos amino terminales (derecha).⁹²

Experimentalmente, las familias <100> y <110> se pueden obtener al introducir cationes orgánicos entre las láminas inorgánicas y, dependiendo de las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales y la estructura inorgánica, se formará una o la otra. A diferencia de estas dos familias, las perovskitas orientadas en la dirección <111> se obtienen mediante una sustitución heterovalente del catión metálico divalente por un elemento trivalente como Bi³⁺ o Sb³⁺.

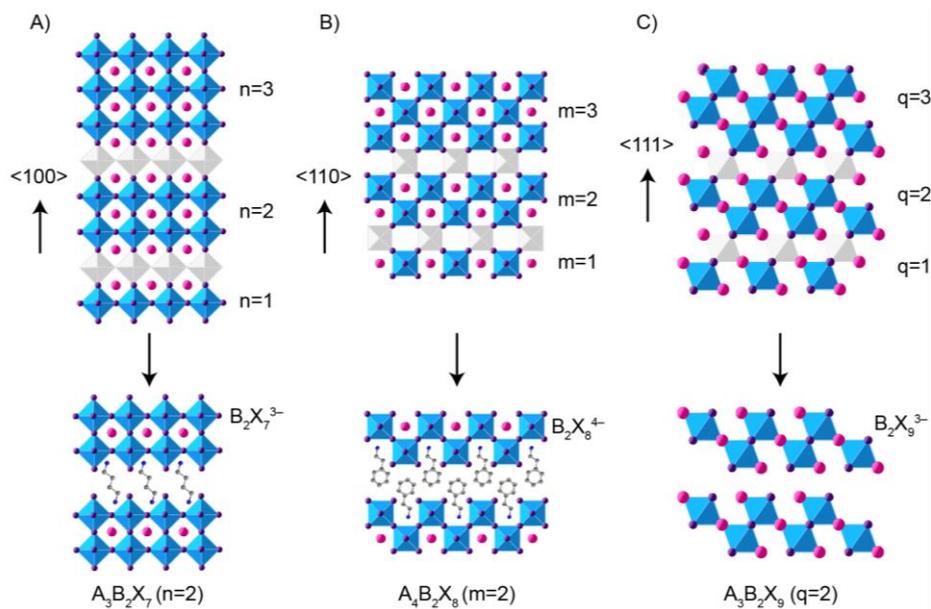


Figura 8. Representación esquemática de la derivación de las estructuras de menor dimensión a partir de la estructura perovskita 3D a) familia de perovskitas laminares orientadas en la dirección <100>, b) orientadas en la dirección <110> y c) en la dirección <111>. Estas últimas tienen una fórmula general A'₂A_{q-1}B_qX_{3q+3}.⁹³

A₃B₂X₉: Perovskitas con vacancias ordenadas y no perovskitas

Dada la inestabilidad de los cationes divalentes isoelectrónicos al Pb, se deben buscar alternativas de reemplazo. El catión trivalente Bi³⁺ tiene la misma configuración electrónica que el Pb²⁺, un radio iónico muy similar (Bi³⁺ = 103 pm y Pb²⁺ = 119 pm) y una electronegatividad parecida (Bi: 2.02 y Pb: 2.33).⁹⁴ Este catión también es muy estable en atmósfera normal, a diferencia del Sn²⁺ y Ge²⁺, y se ha utilizado para reemplazar al plomo en diversos compuestos.⁹⁵ Más recientemente, se ha utilizado como

dopante en películas y puntos cuánticos de PbS y se ha logrado incorporarlo en las redes cristalinas de MAPbBr₃ y MAPbI₃, lo que ha permitido modular el ancho de la brecha prohibida, aumentar la conductividad eléctrica y cambiar el tipo de portadores de carga mayoritarios.⁹⁶ Esto lo convierte en un buen candidato para reemplazar al Pb en los sitios B de la perovskita ABX₃ y formar así perovskitas libres de plomo. El catión Sb³⁺ también posee una estructura similar al Pb²⁺, 5s²5p⁰, así como una electronegatividad comparable.⁹⁷ De hecho, el Sb se ha utilizado ampliamente en celdas solares de calcogenuros (Sb₂S₃ y Sb₂Se₃) y han logrado alcanzar eficiencias de 6.6%.⁹⁸ Además, tanto el Bi³⁺ como el Sb³⁺ son estables químicamente (en dicho estado de oxidación) y son menos tóxicos que el Pb, lo que los convierte en buenos candidatos para reemplazarlo.

Como la valencia de estos cationes es distinta a la del plomo, la estructura ABX₃ se modifica para conservar la neutralidad de la carga, lo que genera una estructura de menor dimensión. Estos compuestos se pueden racionalizar como perovskitas con composición AB_{2/3}X₃, donde uno de cada tres sitios octaédricos queda libre o vacante.⁹⁹ Existen dos variantes estructurales según el ordenamiento de las vacancias. Una es la estructura laminar o 2D en donde una lámina de vacancias se alterna con dos láminas de octaedros BX₆ en la dirección <111> (Figura 9).¹⁰⁰ Estos compuestos tienen una fórmula general A_{n+1}B_nX_{3n+3} donde n es el número de láminas. La otra, es una estructura 0D (no perovskita), en donde se forman dímeros de octaedros BX₆ que comparten caras. El tipo de estructura que adoptan estos compuestos depende del tamaño del catión A, del metal B y de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, en el caso de los ioduros, los metales alcalinos más pequeños, como Rb⁺, estabilizan la estructura laminar,¹⁰¹ mientras que cationes más grandes, como Cs⁺, favorecen la formación de los dímeros.

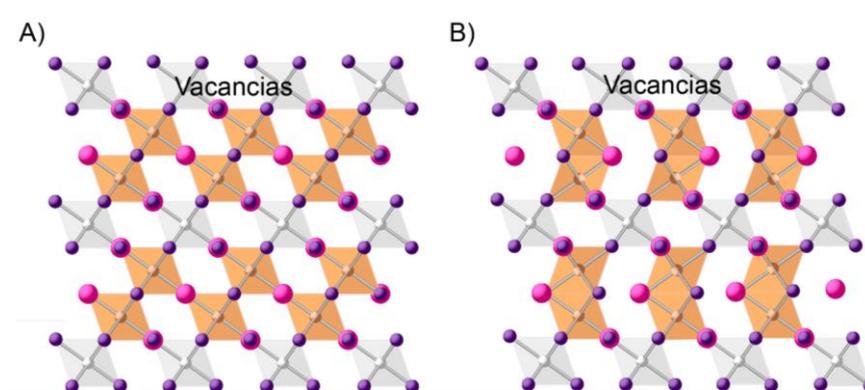


Figura 9. Estructura con fórmula A₃B₂X₉ a) en su forma de perovskita laminar (2D) y b) en su forma 0-dimensional, no perovskita.¹⁰⁰

Saparov y colaboradores¹⁰² propusieron utilizar la perovskita bidimensional orientada en la dirección <111>, Cs₃Sb₂I₉, como material absorbente en celdas solares libres de plomo debido a que son estructuras isoelectrónicas a las de Sb³⁺ y del Pb²⁺ y también debido a la estabilidad que presenta frente a la humedad, luz y temperatura. Además, según sus cálculos, las masas efectivas de los portadores de

carga son bajas en la dirección paralela a las capas de $[\text{Sb}_2\text{I}_9]^{3-}$ y sorprendentemente, también en la dirección perpendicular, a pesar de la naturaleza laminar de la estructura (generalmente las estructuras laminares no tienen un buen transporte de carga entre las láminas). Aunque, de acuerdo a los cálculos teóricos, este material presenta defectos profundos dentro de la brecha prohibida que provocan la recombinación no radiativa de las cargas, una característica no deseable para celdas solares, este trabajo presenta como alternativa materiales libres de plomo de menor dimensión con aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

A partir de este trabajo se han reportado celdas solares con materiales absorbentes de menor dimensión estructural (2D y 0D) con haluros de Bi^{3+} y Sb^{3+} (ver Tabla 2), demostrando que es posible construir celdas solares con este tipo de materiales.

Tabla 2. Compuestos 2D y 0D, la arquitectura de la celda solar y su eficiencia correspondiente, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ se abrevian MBI y MSI. Los valores de la brecha prohibida corresponden a valores experimentales.

Familia	Compuesto	Brecha prohibida (eV)	Arquitectura de la celda	Eficiencia (%)	Ref
2D	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.05	FTO/c-TiO ₂ /Cs ₃ Sb ₂ I ₉ /PTAA/Au	<1	102
	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	1.89 (indirecto)	FTO/m-TiO ₂ /Cs ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.03	103
	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_x\text{I}_{9-x}$		FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MA ₃ Sb ₂ Cl _x I _{9-x} /spiro-OMeTAD/Au	2.19	104
	$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.24 (directo)	FTO/TiO ₂ BL/m-TiO ₂ /Rb ₃ Sb ₂ I ₉ /poly-TPD/Au	0.66	101
	$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.03 (directo)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /Rb ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.76	103
	$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.02 (indirecto)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /K ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.07	103
	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	1.92	ITO/PEDOT:PSS/(NH ₄) ₃ Sb ₂ I ₉ /PCBM/Al	0.51	105
	$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Br}_{9-x}\text{I}_x$	2.46–2.02	ITO/c-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Rb ₃ Sb ₂ Br _{9-x} I _x /spiro-OMeTAD/Au	1.37 (puro I)	106
	$\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	1.99 (directo)	FTO/m-TiO ₂ /Rb ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.76	103
	$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.03 (casi directo)	FTO/m-TiO ₂ /K ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.07	103
0D	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$			0.84	98
	$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.43 (indirecta)	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /C ₃ Sb ₂ I ₉ /spiro-OMeTAD/Au	0.03	103
	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	2.14	ITO/PEDOT:PSS/MA ₃ Sb ₂ I ₉ /PC ₆₁ BM/ZnO-NP/Al	0.46	107
	$\text{MA}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$		ITO/PEDOT:PSS/MA ₃ Sb ₂ I ₉ +HI/PC ₇₁ BM/C ₆₀ BAP/Al	2.04	98

$MA_3(Sb_{1-x}Sn_x)_2I_9$	2.0–1.40	Cu:NiO/ $MA_3(Sb_{1-x}Sn_x)_2I_9$ /ZnO	2.70 (x = 0.40)	108
$MA_3Sb_2I_9$		ITO/Pedot:PSS/Pyrene/HI-CB- $MA_3Sb_2I_9$ /PCBM/ C_{60} /BCP/Al	2.77	109
$MA_3Bi_2I_9$ (MBI)	2.9	ITO/PEDOT: PSS/MBI/ $PC_{61}BM$ /Al	0.1	110
$MA_3Bi_2I_9$	2.1	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MBI/spiro- OMeTAD+TBP+LiTFSI/Ag	0.12	111
$MA_3Bi_2I_9$		FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MBI/spiro- OMeTAD+TBP+LiTFSI/Au	0.29	112
$MA_3Bi_2I_9$		FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MBI/spiro- OMeTAD/Au	1.64	113
$MA_3Bi_2I_9$		FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ /MBI/spiro- OMeTAD/MoO ₃ /Ag	0.42	114
$MA_3Bi_2I_9$		FTO/TiO ₂ BL/m-TiO ₂ /MBI/P3HT/Au	0.19	115
$MA_3Bi_2I_9$			0.36	116
$MA_3Bi_2I_9$		FTO/m-TiO ₂ /m- TiO ₂ /MBI+NMP/spiro-OMeTAD	0.31	117
$MA_6Bi_{5.22}Cl_{3.78}$	2.25 indirecto	ITO/ c-TiO ₂ /m-TiO ₂ / $MA_6Bi_{5.22}Cl_{3.78}$ / $MA_6Bi_{5.22}Cl_{3.78}$ / spiro-OMeTAD+Li- TFSI+TBP/Au	0.17	118
$FA_3Bi_2I_9$	2.19	FTO/c-TiO ₂ /m-TiO ₂ / $FA_3Bi_2I_9$ /spiro- OmeTAd+TFSI+TBP/Au	0.022	119
$Cs_3Bi_2I_9$	2.2		1.09	111
$Cs_3Bi_2I_9$			0.02	120

Asimismo, es posible modular la brecha prohibida de estas estructuras bidimensionales. Vigneshwaran¹²¹ dopó el sitio del haluro en $MA_3Bi_2I_9$ (que tiene una brecha de alrededor 2 eV) con azufre, obteniendo una brecha de 1.45 eV y una mayor concentración y movilidad de portadores de carga. Ju y colaboradores doparon $MA_3Sb_2I_9$ con Sn^{2+} , logrando reducir drásticamente la brecha mejorando la movilidad de portadores de carga aunque aumentando también la densidad de trampas.¹²²

Con base en lo anterior, en este proyecto se propone sintetizar y caracterizar nuevos materiales tipo perovskita libres de plomo con posible aplicación en celdas solares y fósforos que sean más estables en condiciones atmosféricas normales.

Objetivos e Hipótesis

Hipótesis

La versatilidad química de las perovskitas dobles ofrece la posibilidad de generar nuevas estructuras con propiedades optoelectrónicas útiles para celdas solares y LEDs.

Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es desarrollar perovskitas dobles libres de plomo que presenten mayor estabilidad térmica así como estabilidad bajo condiciones de humedad y luz, y estudiar las propiedades optoelectrónicas de los materiales resultantes para determinar su potencial como materiales activos en celdas solares y LEDs.

Objetivos particulares

1. Sintetizar nuevas perovskitas dobles libres de plomo.
2. Caracterizar químicamente y estructuralmente los materiales obtenidos.
3. Estudiar sus propiedades optoelectrónicas y magnéticas, así como su estabilidad térmica y en ambientes con humedad y luz.
4. A partir de la caracterización de estos materiales, entender sus propiedades y estructura electrónica.
5. Proponer mecanismos que permitan explicar el comportamiento de los materiales y su posible implementación en dispositivos optoelectrónicos.

Resultados y discusión

Las perovskitas dobles han demostrado su potencial para expandir el espacio químico de las perovskitas de haluros y, por lo tanto, generan la posibilidad de crear nuevos materiales con propiedades apropiadas para celdas solares o dispositivos opto-electrónicos. Por esto, se decidió intentar sintetizar materiales con fórmula general $\text{Cs}_2\text{CuSbX}_6$ donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I . Según cálculos teóricos de Volonakis,¹²³ los valores de la brecha prohibida de estos nuevos materiales serían apropiados para celdas tándem o simples, con valores de 2.1, 1.6 y 0.9 eV, respectivamente. Las masas efectivas de electrones y huecos estarían por debajo de 0.4 veces la masa del electrón libre, valores muy cercanos a los de MAPbI_3 . Además, tanto el Cu como el Sb son elementos abundantes en la corteza terrestre y su toxicidad es relativamente baja.

Nuestros múltiples intentos por sintetizar los compuestos $\text{Cs}_2\text{CuSbBr}_6$ y $\text{Cs}_2\text{CuSbI}_6$ resultaron en mezclas de fases, donde los componentes principales eran los materiales previamente reportados $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ y $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$. Por otro lado, al intentar la síntesis de $\text{Cs}_2\text{CuSbCl}_6$ por precipitación en ácido clorhídrico concentrado HCl utilizando CuCl, Sb_2O_3 y CsCl como precursores, se obtuvo un polvo cristalino negro. Ni el color del polvo, ni el patrón de difracción de rayos-X de polvos correspondía con ningún material reportado. Lo anterior nos motivó a investigar más sobre este material desconocido, que pronto descubriríamos tenía la fórmula mínima $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y representaría un nuevo tipo de estructura en el repertorio de las perovskitas. De la estructura mínima $-\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}-$ se puede deducir que el cobre ha sido oxidado, y es así como a partir de esto se modificó la síntesis y se pasó a utilizar CuCl_2 como precursor en vez de CuCl. A continuación, se describen nuestros esfuerzos en la caracterización y la evaluación de las propiedades de dicho material y sus implicaciones en el desarrollo de nuevos materiales.

Capítulo 1. Una nueva perovskita doble laminar: $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{X}_{12}$

1.1. Síntesis y estructura

Dado que no fue posible identificar el producto de reacción mediante el patrón de difracción de rayos X de polvos (PXRD), se decidió hacer esfuerzos para cristalizarlo, con el objetivo de caracterizarlo por medio de difracción de RX de monocristal (SCXRD). Se lograron obtener monocristales de hasta 1 mm de ancho calentando una solución saturada del compuesto negro (aproximadamente 50 mg en 2 mL de HCl concentrado) a 120°C y dejándolo enfriar muy lentamente (en un período de 1.5 a 2 días) hasta temperatura ambiente. Con estos cristales y por medio de difracción de SCXRD, se determinó que el compuesto de color negro tiene una fórmula general $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y cristaliza en el sistema monoclinico, específicamente en el grupo C2/m (Tabla 3). Inicialmente, los microcristales de

$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se obtuvieron disolviendo Sb_2O_3 y CuCl en HCl al 37% y agregando CsCl a la solución para desencadenar la precipitación de los polvos. Dado que el Cu^{1+} se oxida, se reemplazó el CuCl por CuCl_2 , obteniendo los mismos resultados. Después, se lavaron los polvos con dietil éter tres veces en tubos Falcon centrifugando a 6000 rpm. Finalmente, la perovskita se dejó secando a 80°C por al menos 6 horas para así obtener en un rendimiento promedio de 90% en forma de un polvo microcristalino negro.

Tabla 3. Resumen de los datos cristalográficos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ obtenidos a partir del refinamiento del monocristal a 77 K.

Fórmula empírica	$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$
Peso (mg /mol)	1264.08
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/m$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13.0257(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.3267(4) \text{ \AA}$ $\beta = 111.982^\circ$ $c = 13.0060(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen de la celda	$1151.00(12) \text{ \AA}^3$
Z	2

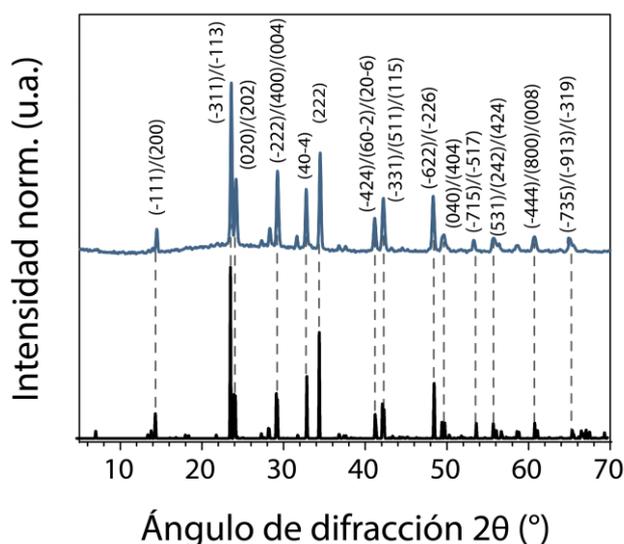


Figura 10. Patrón de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ sintetizado por precipitación en HCl concentrado (rojo), su indexación y el obtenido a partir de los datos del refinamiento por monocristal (negro).

Para confirmar que el bulto del polvo microcristalino corresponde a la misma fase cristalina $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ determinada por difracción de monocristal, se compararon los patrones de difracción de

polvos experimental y el calculado (Figura 10). Los patrones muestran un excelente traslape y no se observan fases cristalinas adicionales, lo que nos permitió corroborar la pureza y la fase cristalina. Es importante mencionar que también es posible sintetizar $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ a “gran” escala obteniendo hasta gramos del material, sin que esto afectará la cristalinidad o pureza del mismo. Este compuesto se descompone cuando se pone en contacto directo con agua o solventes polares como metanol, etanol, isopropanol, formándose un compuesto blanco, probablemente $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.

Los polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ también se sintetizaron por medio de síntesis en estado sólido (para más detalles ver el apéndice). Aunque este método se descartó para pruebas subsecuentes con este compuesto, es interesante ver la gran variedad de métodos por los que se puede sintetizar esta perovskita, indicativo de cierta manera, de su estabilidad termodinámica. Cabe destacar que desde el reporte original por nuestro grupo,¹²⁴ otros grupos de investigación han reportado nuevos métodos de síntesis como mecano-síntesis¹²⁵ y síntesis hidrotermal.¹²⁶

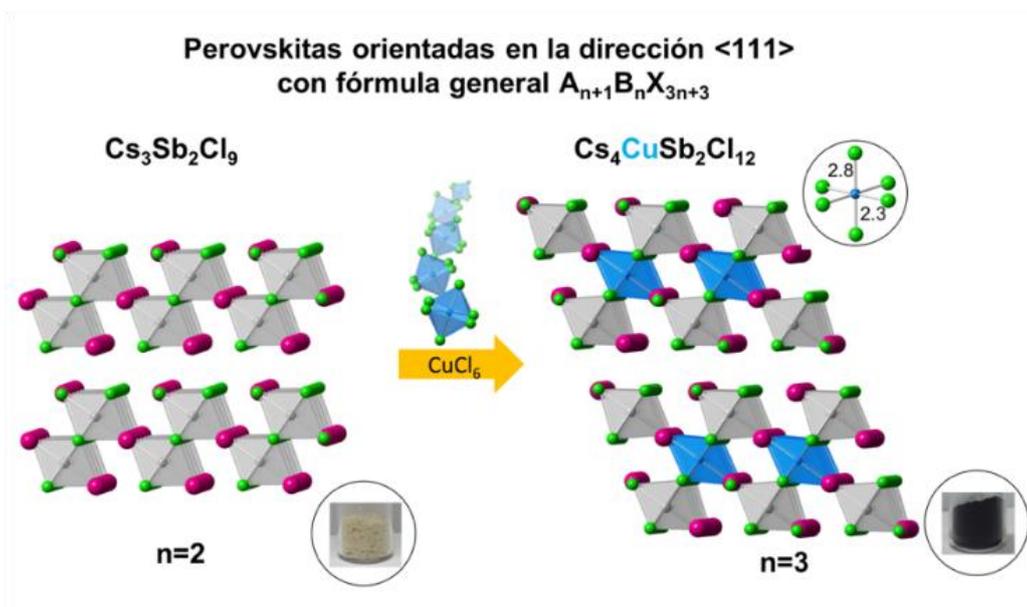


Figura 11. Estructuras de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (izquierda) y $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (derecha). Las esferas verdes, rosas, azules y grises representan átomos de Cl, Cs, Cu y Sb respectivamente. El recuadro superior derecho: esfera de coordinación del Cu y la distancia de los enlaces ecuatorial y axial. Recuadros inferiores: imagen de los polvos de los compuestos, blancos para $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y negros para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

La perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ pertenece dentro de varias categorías. En primer lugar, es una perovskita doble porque presenta dos elementos con estados de oxidación distintos en la posición B, pero, además, tiene una estructura en capas o bidimensional (2D) como se puede ver en la Figura 11. Como se mencionó en los antecedentes, las perovskitas laminares se dividen en 3 familias de acuerdo a la dirección cristalográfica en la que se realizan los cortes hipotéticos a la estructura tridimensional (3D) canónica, que pueden ser $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. De acuerdo a esta clasificación, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ también

se puede clasificar como parte de la familia de perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$, con placas formadas por láminas de 3 octaedros de espesor ($n = 3$). Los octaedros de CuCl_6 y SbCl_6 están unidos por las esquinas y se alternan uno a uno, mientras que los átomos de Cs ocupan los espacios entre los octaedros. Otra manera de visualizar esta estructura es como una extensión de la estructura $\alpha\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ($n = 2$) a la que se le ha insertado una lámina de octaedros de CuCl_6 entre las láminas de SbCl_6 (Figura 11). Las distancias de los enlaces Cu–Cl ecuatoriales y axiales en los octaedros de CuCl_6 son de 2.30 y 2.81 Å respectivamente (ver Figura 12), lo cual es característico de una distorsión de Jahn-Teller (JT) y confirma de manera indirecta el estado de oxidación del Cu (ya que las configuraciones con capa llena d^{10} como la del Cu^{1+} no presentan distorsiones de tipo JT).¹²⁷ Como se observa en la Figura 12, la elongación de los enlaces axiales de los octaedros de CuCl_6 provoca una distorsión en los octaedros de SbCl_6 , que presentan 4 distancias de enlace Sb–Cl diferentes. En $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, estos octaedros son casi perfectos con una ligera diferencia en las distancias de enlace (2.68 y 2.69 Å) que podría atribuirse a una ligera expresión del par libre, común en los compuestos con Sb^{3+} .¹²⁸ Asimismo, existen dos distancias entre Cu^{2+} vecinos, 7.47 y 7.33 Å, la primera correspondiente a la distancia entre los dos centros de Cu^{2+} en la dirección y y la segunda en la dirección x .

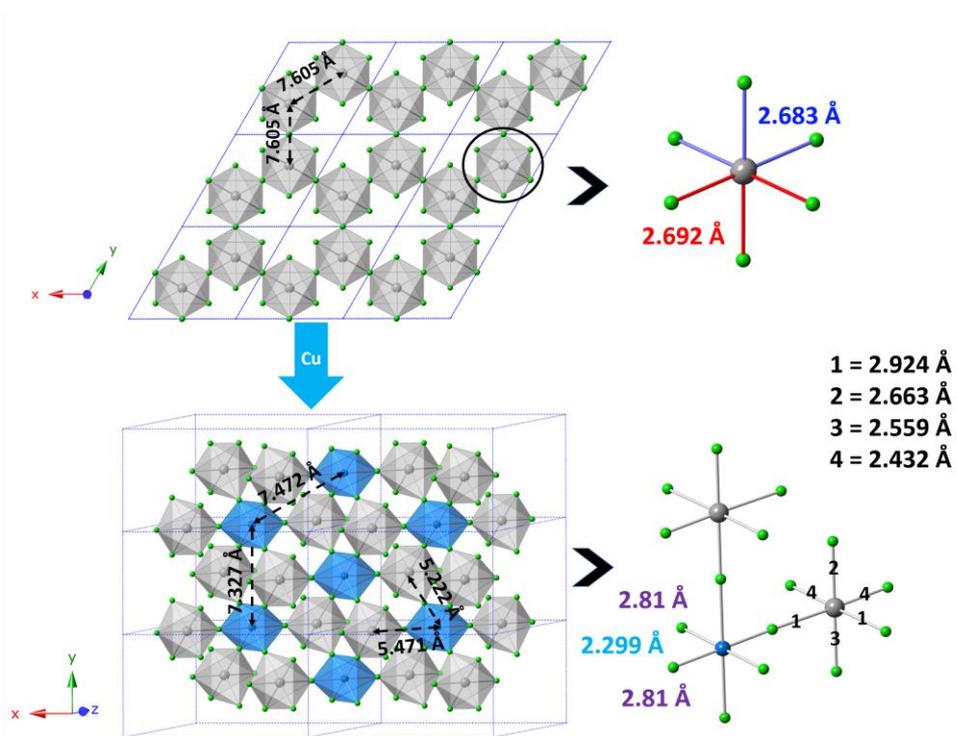


Figura 12. Distancias entre Sb^{3+} vecinos y distancias de enlace Sb–Cl en $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (parte superior) y distancias entre Cu^{2+} vecinos y distancias de enlace Sb–Cl en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (parte inferior), se omitieron los átomos de Cs para mayor claridad.

Recientemente, el grupo de Lin y colaboradores utilizó el término de “perovskitas cuádruples” para describir a este tipo de perovskitas.¹²⁶ Este término proviene de tomar la estructura prototipo de una

elpasolita con fórmula $A_2B^I B^{III} X_6$ y reemplazar al catión monovalente B^I por un catión divalente como el Cu^{2+} . AL hacer esto, se generan vacancias para compensar la diferencia de carga y formar una estructura $A_4 \square B^I B^{III} X_{12}$ donde \square es una vacancia. Si se considera una vacancia como un elemento, en todo caso debería llamarse perovskita triple, de lo contrario el término perovskita doble sigue siendo el más adecuado.

Como se mencionó anteriormente, inicialmente se utilizó $CuCl$ para sintetizar la perovskita, pero en vez de formar la perovskita doble $Cs_2CuSbCl_6$ con Cu^{1+} , se formó la perovskita doble laminar $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ con Cu^{2+} , debido a su oxidación por el O_2 presente en el HCl , lo que indica que la primera estructura es inestable, o por lo menos, que $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ es más estable. Una propuesta para explicar la inestabilidad de los compuestos de haluros con Cu^{1+} por Yanfa Yan y colaboradores¹²⁹ es la alta energía de los orbitales $3d$ del Cu . Ellos proponen que para estabilizar este tipo de compuestos, el número de coordinación debe ser suficientemente bajo para facilitar la hibridación de los orbitales $d-s$ o $d-p$, lo que generalmente sucede en conformación tetraédrica. Por lo tanto, los compuestos de haluros basados en Cu^{1+} son energéticamente más favorables en coordinación 4 o 3 y no en coordinación 6, lo que está en acuerdo con los resultados experimentales ya que, hasta el momento, no se logrado sintetizar perovskitas dobles tridimensionales con Cu^{1+} . En cambio, sí se han logrado estabilizar perovskitas dobles laminares híbridas con Cu^{1+} , probablemente porque la flexibilidad de la estructura y las interacciones electrostáticas entre los cationes orgánicos y las láminas inorgánicas ayudan a estabilizar los octaedros de $Cu^I Cl_6$.^{130,131}

1.2. Propiedades optoelectrónicas

Para evaluar la posible aplicación de este compuesto como absorbente en celdas solares, uno de los factores más importantes es el ancho de la brecha prohibida que, de preferencia, debe ser de alrededor de 1.3 eV (donde tendría la máxima eficiencia de conversión de acuerdo a la teoría de SQ). Para determinar el valor de la brecha, se midió la absorbancia (Figura 13-A) por espectroscopía UV-Vis-NIR. Como se observa en la Figura 13, $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ absorbe en todo el espectro visible hasta la región del infrarrojo cercano, aunque no presenta un borde de absorción abrupto característico de los semiconductores de brecha directa. Los espectros de pseudo-absorbancia de este compuesto sintetizado por mecano-síntesis reportados por Wang, muestran un borde de absorción más abrupto.¹²⁵ La cola de absorción en el IR podría deberse a la presencia de niveles dentro de la brecha provocados por un desorden estructural inherente al material. Estos estados pueden crear una cola de absorción hacia menores energías (generalmente exponencial), llamada cola de Urbach que se describe con la expresión $\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E-E_c}{E_0}\right)$, donde α_0 y E_c son constantes del material y E_0 es la energía de Urbach.¹³²⁻¹³⁵

En el espectro de absorción, el inverso de la pendiente de la parte exponencial por debajo del borde de absorción corresponde a la energía de Urbach y representa la absorción de los estados de la cola, que para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ es de aproximadamente 0.54 eV (Figura A6), un valor demasiado elevado en comparación con otros materiales como MAPbI_3 que tiene una energía de Urbach de 15 meV y GaAs de 7.5 meV, estos últimos valores por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente (25 meV). Se ha encontrado que los valores más bajos de energía de Urbach están también tienen las máximas eficiencias de conversión en celdas solares.¹³⁶ Este valor tan elevado probablemente se debe al método de medición. Más adelante se mostrará que la aproximación de la energía de Urbach a partir de la absorbancia medida en película delgada da una mejor aproximación (Figura A7).

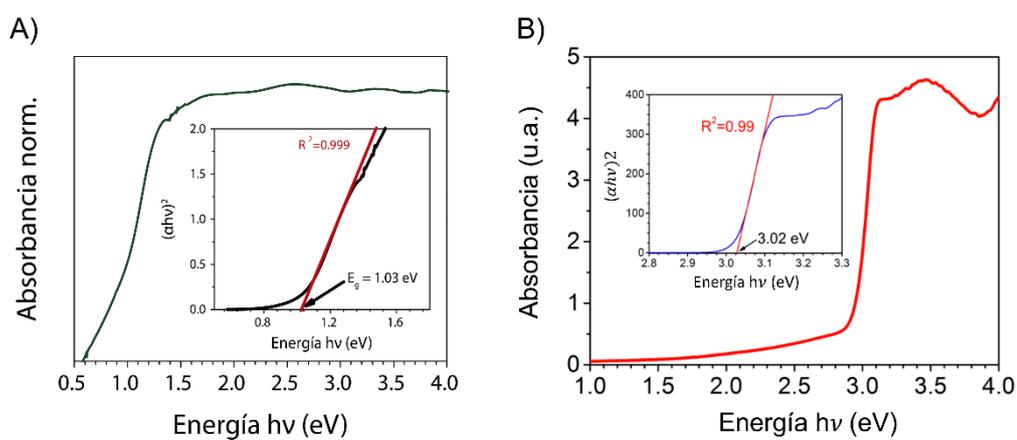


Figura 13. A) Absorbancia normalizada de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, el recuadro muestra la gráfica de Tauc. B) la absorbancia normalizada y valor de la brecha prohibida de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.

Para saber el valor aproximado de la brecha prohibida, se utilizó el método de Tauc. Este método se basa en la suposición que el coeficiente de absorción α se puede expresar de acuerdo a la ecuación (1):¹³⁷

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g el valor de la brecha prohibida y B una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición y es igual a $\frac{1}{2}$ o 2 para transiciones directas e indirectas, respectivamente. El valor de la brecha se obtiene de la extrapolación del ajuste lineal de la gráfica $(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma}$ vs E con el eje x (Figura 13). Cabe mencionar que este método se desarrolló para sólidos tridimensionales amorfos y aunque es común ver en la literatura la obtención del valor de la brecha prohibida con este método para semiconductores policristalinos, los valores que se presentan a lo largo de este trabajo de investigación se deben tomar como una estimación del ancho de la brecha.¹³⁸

Para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, suponiendo una transición directa, se obtiene un valor de la brecha de 1.03 eV, muy similar al de Si de 1.1 eV, que serviría para celdas de unión simple con un valor máximo de

conversión teórico de acuerdo a SQ de 30.8%, o como capa inferior en una celda tándem. Si se considera una transición indirecta, el valor de la brecha sería de 0.6 eV. Si uno toma la extrapolación del ajuste lineal directamente del borde de absorción de la gráfica de pseudo-absorbancia, se obtiene un valor de 0.84 eV y utilizando el método propuesto por Dolgonos y colaboradores,¹³⁸ se obtiene una brecha de 0.9 eV (Figura A6). Wang confirma una brecha de 1.1 eV calculada con el método de Tauc tomando una transición directa y una brecha indirecta de 0.97 eV.¹²⁵. En cambio, el ancho de la brecha de Cs₃Sb₂Cl₉ es de 3.02 eV (Figura 13-B), es decir, la incorporación de Cu²⁺ en la estructura provoca una disminución de 2 eV, que como ya se mencionó anteriormente, es un comportamiento anómalo en comparación con la tendencia general en el ancho de la brecha en perovskitas orientadas en la dirección <100>.

Otra propiedad importante a considerar en absorbentes para celdas solares es la conductividad, por lo cual se midió la conductividad total de esta perovskita a temperatura variable en pastilla. Para hacer la pastilla, se pesaron 700 mg del compuesto y se comprimieron en una prensa hidráulica hasta 5.5 tons. Se obtiene una pastilla con 1.34 cm de diámetro (diámetro de dado) y 0.15 cm de espesor. Luego se pulieron las dos caras de la pastilla hasta observar una superficie plana y se recubrieron con pintura de plata. La pintura se dejó secando por un día. Se utilizaron electrodos de platino para hacer las mediciones de resistividad. La resistividad ρ se calculó de acuerdo a la fórmula:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (2)$$

donde R es la resistencia, A es la sección transversal de la muestra y l es el espesor de la muestra. La conductividad eléctrica total σ es el inverso de la resistividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

La relación entre la conductividad eléctrica, la energía de activación y la temperatura se muestra en la ecuación:

$$\sigma = Ae^{-E_a/2kT} \quad (4)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, A es una constante característica de los procesos de tipo Arrhenius (independiente de la temperatura), E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta en K. La energía de activación se puede determinar de la pendiente de la gráfica de $\ln(\sigma)$ vs $1/2kT$.

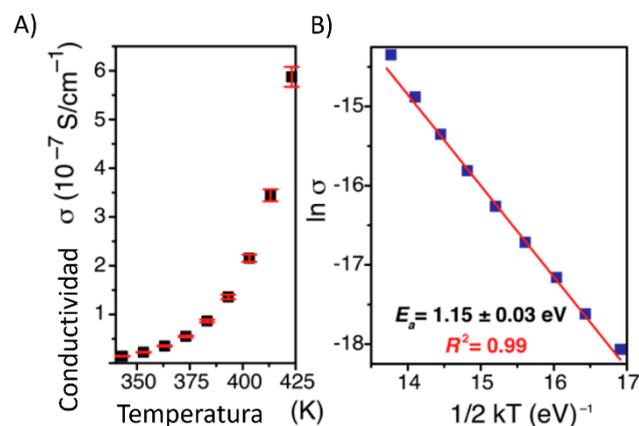


Figura 14. A) Conductividad de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ a temperatura variable y B) gráfica de Arrhenius y energía de activación.

Los resultados de estas mediciones se muestran en la Figura 14. Se puede ver que la conductividad de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ sigue un comportamiento de tipo Arrhenius, con el $\ln(\sigma)$ inversamente proporcional a T , con una energía de activación E_a de 1.15 eV (suponiendo un semiconductor intrínseco, esta energía sería igual a la brecha electrónica), un valor muy similar al ancho de la brecha óptica. Además, el comportamiento de la conductividad como función de la temperatura es claramente el de un semiconductor intrínseco, lo que nos permite descartar que la brecha calculada se deba a defectos o agentes dopantes. De igual manera, los valores de conductividad, que se encuentran en el orden de $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, son similares a los reportados para pastillas de MAPbI_3 (Yang¹³⁹ reporta una conductividad de electrones de $1.9 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ y una conductividad total de $9.6 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ y Knop¹⁴⁰ una conductividad total de $7.7 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente). Esto significa que, a pesar de la estructura laminar de esta perovskita, las movilidades de los portadores de carga o la densidad de portadores de carga (o ambas) son relativamente altas. Cabe mencionar que las energías de activación reportadas para MAPbI_3 son de alrededor de 0.5 eV, valores muy distintos a la brecha óptica de este material (1.6 eV), lo que podría deberse a que es un conductor mixto electrónico-iónico. De acuerdo a Yang, la conductividad total tiene una componente mayoritariamente iónica, en cuyo caso la energía de activación correspondería a la energía necesaria para que los iones puedan moverse en la red cristalina mediante un mecanismo de “hopping” (saltos).

Las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ con fórmula general $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+3}$ con $n = 2$ se conocen desde 1935,⁹³ e incluso, algunos de estos materiales se han propuesto como absorbentes para celdas solares (como $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$),^{93,102} Sin embargo, hasta el descubrimiento de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, no se conocían ejemplos de este tipo de perovskitas con valores de n mayores a 2. Esto se debe en parte a que el estado de oxidación del catión B para $n = 3$ debería ser de $8/3$, lo que supone una mezcla de estados de oxidación o una combinación de metales en distintos estados de oxidación. Dado que en esta familia de perovskitas el número de capas se modula mediante los estados de oxidación de los cationes B, sus

propiedades optoelectrónicas no siguen las mismas tendencias que en las otras dos familias de perovskitas laminares. Un ejemplo de esto es que el compuesto $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ es blanco, pero al incorporar el Cu^{2+} , aumentando el número de láminas de $n = 2$ a $n = 3$, el compuesto se torna negro (recuadros inferiores de la Figura 11). Para la familia $\langle 100 \rangle$ con fórmula general $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, el número de láminas se modula modificando la estequiometría del compuesto, pero no así el estado de oxidación del catión B, que se mantiene sin importar el número de láminas. Además, al aumentar n , el ancho de la brecha prohibida de los materiales disminuye gradualmente, acercándose asintóticamente al valor de la brecha de la perovskita tridimensional correspondiente cuando n tiende a infinito.¹⁴¹ Por ejemplo, para la familia $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4, \infty$) el valor de la brecha varía desde 2.4 eV para $n = 1$ hasta 1.5 eV para $n = \infty$,¹⁴² o de 2.57 eV para $n = 1$ hasta 2.1 eV para $n = 3$ en la familia $(\text{PEA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (PEA = fenetilamonio).¹⁴³

En general para la familia $\langle 100 \rangle$, la mayoría de las propiedades se comportan de manera similar, es decir que conforme n incrementa, las propiedades del material (como la absorción y la fotoluminiscencia) se aproximan a las de su estructura tridimensional correspondiente.¹⁴¹ Para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, no se logró detectar fotoluminiscencia a temperatura ambiente. Esto podría deberse a que la emisión, suponiendo que proviene del borde de la brecha prohibida, se esperaría en el IR y no se logró medir con los equipos que tenemos a nuestra disposición. Otra posibilidad es que el material en polvo presente una alta concentración de defectos, lo que favorecería una recombinación no radiativa, o que la emisión sea de baja intensidad y sólo se pueda detectar a bajas temperaturas. Cabe mencionar que Wang reportó una emisión de baja intensidad en 630 nm para nanocristales de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, aunque no menciona su origen.¹⁴⁴ Por ejemplo, se ha reportado la fotoluminiscencia de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ a temperaturas de 4.2 – 40 K. Esta emisión verde en 2.32 eV, se atribuyó a los centros de Sb^{3+} coordinados con uno o dos oxígenos. Sin embargo, tampoco se observó luminiscencia proveniente del borde de la brecha incluso a esas temperaturas, lo que se atribuyó a una alta concentración de defectos en el material.¹⁴⁵

En colaboración con el Mtro. Raúl Torres y el Dr. Eduardo Proupin, se determinó la estructura electrónica de este material por medio de cálculos de DFT considerando polarización de espín.^{146,147} Para este tipo de estructuras, el ordenamiento magnético resulta crucial para obtener una estructura de bandas correcta.¹⁴⁸ Esto debido a que el Cu^{2+} , con configuración electrónica d^9 , deja un electrón desapareado que puede presentar dos configuraciones de espín (up y down). Para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, una de estas configuraciones contribuye a los estados de enlace y la otra a los estados de antienlace, haciendo que la banda d del Cu se divida. En cálculos de DFT sin considerar polarización de espín, los estados de espín se tratan como degenerados, por lo que la estructura de bandas se comporta como un metal y no como semiconductor.¹⁴⁸ Además, las configuraciones de espín en la celda unidad cristalina dan lugar a seis posibles configuraciones magnéticas: paramagnética (PM), ferromagnética (FM) o

antiferromagnética (AFM). Dentro de las configuraciones AFM, tres configuraciones son posibles, AFM I, II y III, en las que varían la orientación relativa de los espines con respecto de los Cu^{2+} vecinos. De acuerdo a los cálculos, la configuración más estable es la AFM III, en donde las cadenas de octaedros de CuCl_6 son AFM en la dirección $[010]$ (Figura 15-A).

La Figura 15-A y B muestra la estructura de bandas de este compuesto en la configuración magnética AFM III, la proyección de la densidad de estados (pDOS) y la densidad total de estados (DOS). De acuerdo a la estructura de bandas, los estados de $\text{Cu } d$ se hibridizan con los orbitales $\text{Cl } p$ para formar una banda de conducción con baja dispersión. En cambio, la banda de valencia BV está formada por estados $\text{Cl } p$ y $\text{Sb } s$, formando una banda con mayor dispersión que la BC. Dada la baja dispersión de la BC y aunque técnicamente se trata de un semiconductor de banda indirecta, la diferencia en energía entre la transición directa e indirecta es de 5 meV, una diferencia que a temperatura ambiente se vuelve despreciable (Figura 15-B).

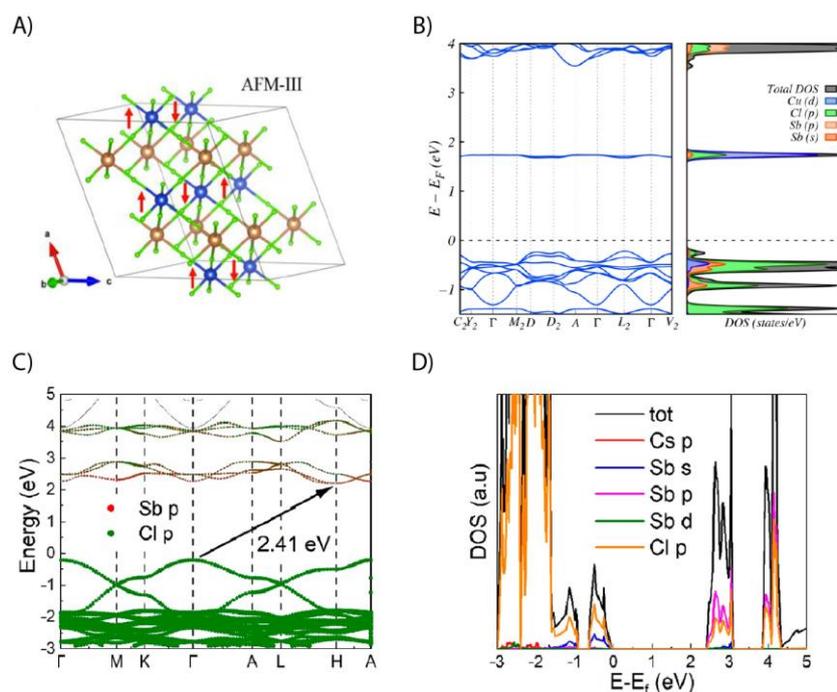


Figura 15. A) Configuración AFM III donde las cadenas de octaedros de CuCl_6 son antiferromagnéticas en la dirección $[010]$,¹⁴⁸ B) el recuadro derecho muestra la estructura de bandas y el izquierdo, la DOS y pDOS de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.¹⁴⁶ C) Estructura de bandas y D) DOS y pDOS de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.¹⁴⁹

La dispersión de la banda, dada por $\frac{\partial E^2}{\partial^2 k}$, es inversamente proporcional a la masa efectiva de los portadores de carga de acuerdo a la aproximación parabólica de la masa efectiva en los bordes de las bandas tal que $m^* = \frac{\hbar}{2\pi} \left(\frac{\partial E^2}{\partial^2 k} \right)^{-1}$.²⁸ Tang y colaboradores calcularon las masas efectivas de este compuesto, obteniendo una masa efectiva de electrones $m_e = 6.97m_0$ y de huecos $m_h = 1.09m_0$, donde m_0 es la masa del electrón libre.¹⁵⁰ Estas masas efectivas son altas, en particular la masa efectiva de los

electrones, en comparación con las masas efectivas de MAPbI₃ que tienen valores de alrededor de 0.2 m₀ o incluso de otros semiconductores utilizados en celdas solares, como GaAs, que presenta masas efectivas de m_e = 0.07 m₀ y m_h = 0.34 m₀.^{28,31} La masa efectiva es un indicador del transporte de portadores de carga en el semiconductor, puesto que la movilidad es inversamente proporcional a la masa efectiva $\mu = \frac{q\tau_s}{m^*}$ (donde τ_s es el tiempo de dispersión). Es por esto que, idealmente, los materiales absorbentes para celdas solares deben presentar masas efectivas bajas y alta dispersión para tener altas movilidades de portadores de carga. La formación de una banda localizada formada principalmente por orbitales *d* de Cu también se ha reportado para otra familia de perovskitas de Cu²⁺, MACuCl_{4-x}Br_x. En estos materiales, esta banda provoca una muy baja densidad de estados cerca del borde de la banda de valencia, lo que reduce las transiciones electrónicas y es responsable de los bajos coeficientes de absorción de estos compuestos en comparación con las perovskitas híbridas de plomo.¹⁵¹ Asimismo, produce una alta anisotropía y un desequilibrio en las masas efectivas de los portadores de cargas, favoreciendo el transporte de cargas paralelo a las láminas pero no en la dirección perpendicular a las láminas.

Por otro lado, comparemos la estructura electrónica de su análogo, Cs₃Sb₂Cl₉, y los cambios que surgen de la incorporación de Cu²⁺. Wang y colaboradores calcularon la estructura de bandas de Cs₃Sb₂Cl₉.¹⁴⁹ Sus cálculos indican una brecha indirecta, una BC formada por estados Sb *p* y Cl *p* y una BV formada principalmente por estados Cl *p* y Sb *s*. Ambas bandas tienen poca dispersión con un ancho de alrededor de 0.5 eV, lo que es de esperarse en compuestos con baja dimensión estructural y electrónica (como se explicará en capítulos subsecuentes). Al comparar la estructura electrónica de ambos materiales, Cs₄CuSb₂Cl₁₂ y Cs₃Sb₂Cl₉, es claro que el origen del cambio tan abrupto en la absorción del compuesto con Cu²⁺ es la banda intermedia compuesta principalmente por orbitales *d* del Cu. (Figura 15-C y D)

1.3. Estabilidad de Cs₄CuSb₂Cl₁₂

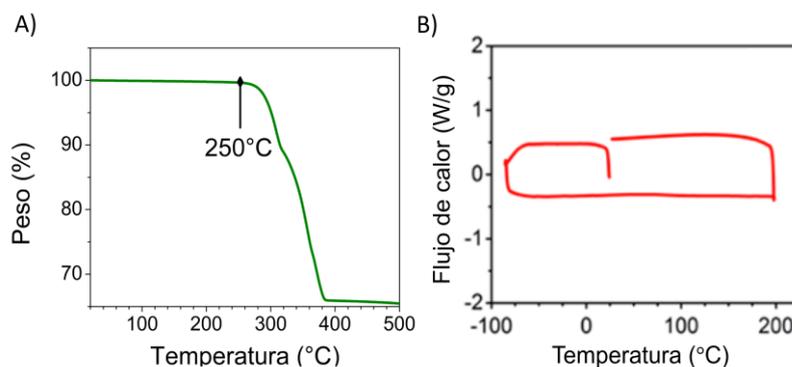


Figura 16. A) TGA y B) DSC de Cs₄CuSb₂Cl₁₂.

Finalmente, una propiedad importante que deben presentar los materiales para celdas solares es estabilidad en ambientes con luz y humedad y estabilidad térmica. Por esta razón, se realizaron varios estudios, los primeros para determinar su estabilidad térmica. El análisis por termogravimetría (TGA) muestra que $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ es estable hasta 250 °C, lo cual supera por mucho los 100 °C que suelen alcanzar los módulos fotovoltaicos. El escaneo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) no muestra transiciones de fase en un rango de -100 °C a 200 °C (Figura 16).

Los difractogramas de PXRD de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ no mostraron fases secundarias después de 100 días de exposición a un ambiente de hasta 50% de humedad relativa a temperatura ambiente. Sin embargo, se observa un aumento en la intensidad relativa del pico de difracción a 33° correspondiente al plano (31 $\bar{4}$) que se indica por la flecha roja en la Figura 17, que podría deberse a la absorción de H_2O provocando un ligero reajuste de las posiciones atómicas (Figura 17). Para determinar su estabilidad a la luz y humedad, se midieron los patrones de PXRD de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ expuestos a una atmósfera a temperatura ambiente con humedades relativas de hasta 50% a temperatura ambiente (Figura 17). Al igual que las otras pruebas, no se observó la formación de fases secundarias en los difractogramas de polvos expuestos a luz visible por 4 días y bajo luz UV por 15 días, en un ambiente con hasta 50% de humedad relativa y temperatura ambiente (ver Figura A5).

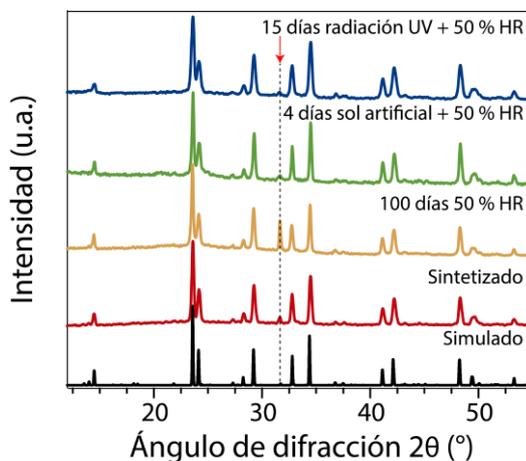


Figura 17. Patrones de difracción de polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ después de exposición a la humedad y/o luz (la flecha roja señala el plano (31 $\bar{4}$)).

1.3. Películas delgadas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$

Una ventaja de las perovskitas de haluros de plomo es que se pueden depositar como película delgada sobre diferentes sustratos por medio de técnicas de depósito en solución como spin coating o dip coating a temperatura ambiente. Esto es posible gracias a que estas perovskitas son solubles en una amplia variedad de disolventes, aunque los más utilizados son disolventes orgánicos apróticos con altas constantes dieléctricas como el DMF (dimetilformamida) o el DMSO (dimetilsulfóxido).¹⁵² Sin

embargo, en el caso de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, no fue posible depositar películas por estos métodos debido a su insolubilidad en los solventes mencionados o incluso en solventes más polares como MeOH. Básicamente, este material es insoluble en solventes polares próticos y apróticos, parcialmente soluble en HCl concentrado caliente y el H_2O lo descompone.

El depósito por rocío pirolítico ultrasónico suele ser una buena alternativa para depositar películas delgadas debido a su versatilidad, al bajo costo del equipo y a las altas velocidades de depósito que se pueden alcanzar. La composición de las películas se puede controlar fácilmente con los reactivos utilizados en la solución precursora, por lo que se puede utilizar también para depositar soluciones sólidas o dopantes. La técnica consiste básicamente en atomizar una solución precursora por medio de ondas ultrasónicas (formando un rocío) y dirigir ese rocío hacia un sustrato caliente por medio de un flujo de aire o nitrógeno. En el sustrato se lleva a cabo la reacción de pirólisis y sinterización formando la película delgada deseada. En esta técnica se pueden formar películas densas, porosas e incluso polvos, dependiendo de los parámetros de depósito (ver Figura 18).¹⁵³

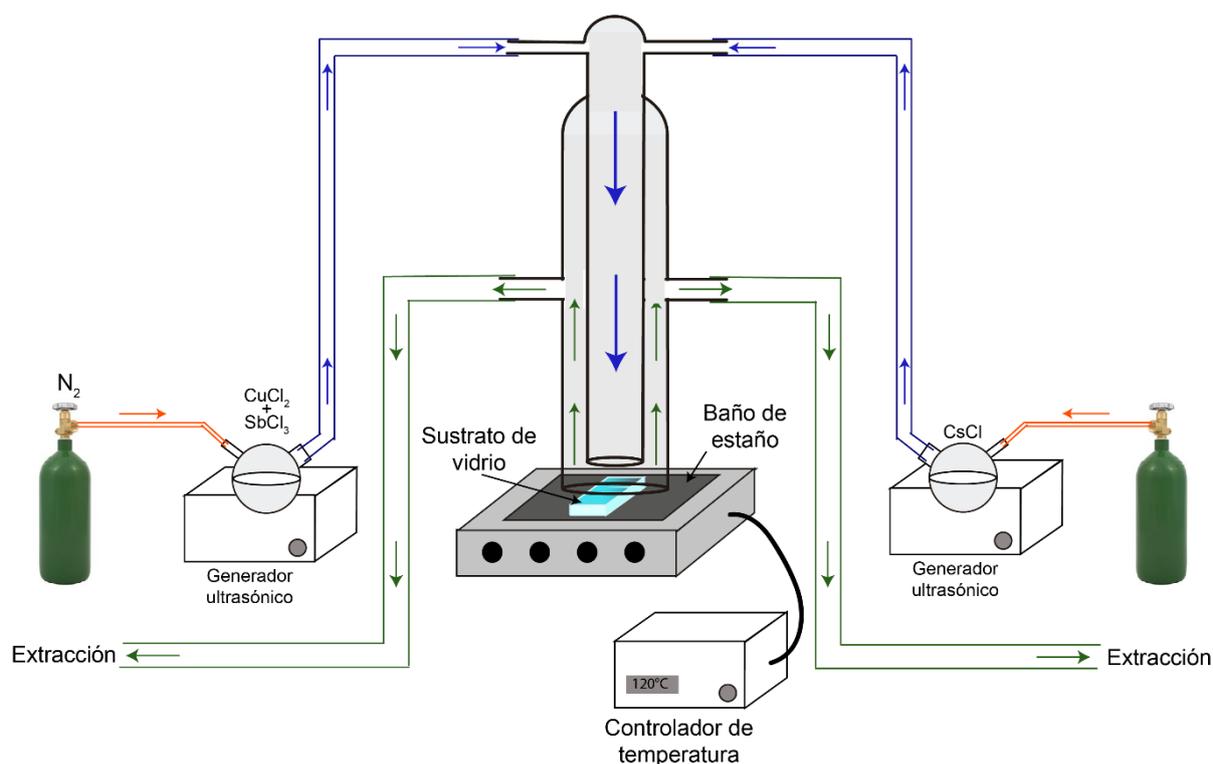


Figura 18. Esquema del equipo de rocío pirolítico que se utilizó para el depósito de películas delgadas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

Para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, se utilizaron portamuestras de vidrio como sustratos, previamente sometidos a un tratamiento de limpieza con agua destilada y etanol. Después, los sustratos se secaron con nitrógeno hasta que la superficie quedará libre de partículas y/o solvente y se sometieron a un tratamiento de ozono

por 15 min para aumentar la tensión superficial del sustrato (“wettability”) y por lo tanto la adherencia de la película. Se emplearon dos soluciones precursoras: en la primera solución se disolvieron 138 mg de CuCl_2 (0.02 M) y 456 mg de SbCl_3 (0.04 M) en 50 mL de MeOH anhidro. Para la segunda solución se disolvieron 556 mg de CsCl en 50 mL (0.08 M) MeOH anhidro en un baño ultrasónico (el CsCl no es tan soluble en MeOH como las otras sales y básicamente impone el límite máximo de concentración). Se utilizaron temperaturas de depósito de 100 °C, 110 °C y 120 °C, con flujos de nitrógeno iguales para las dos soluciones, desde 4 L/min hasta 10 L/min. En todos los casos se formó una película rugosa a simple vista, de color negro-violeta (Figura 19).

De acuerdo a los difractogramas de PXRD de dos películas depositadas a distintas condiciones (Figura 19), se puede concluir que efectivamente se forma la fase deseada, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Sin embargo, la película depositada a 120 °C presenta picos de difracción adicionales a los del patrón calculado a 30.7° y una “banda” a 32°, lo que indica la formación de una o varias fases secundarias. La película depositada a 100 °C no parece presentar fases secundarias, aunque el ruido de fondo podría esconder alguna fase adicional. Ambos difractogramas presentan dos bandas anchas en 15° y 30° que corresponden a la contribución del vidrio amorfo (sustrato) al patrón de difracción. Además, ambos patrones tienen mucho ruido, lo que puede atribuirse a que la cantidad de material que se midió es muy poca porque se trata de películas delgadas que se midieron en un difractómetro para medir polvos. Para mejorar la calidad de los difractogramas se puede aumentar el tiempo de colección de datos y haciendo las mediciones con un difractómetro de haz rasante para eliminar la contribución del sustrato.

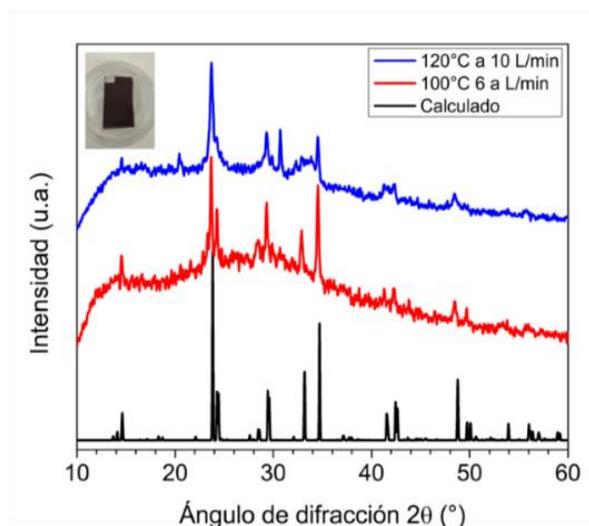


Figura 19. PXRD de las películas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ depositadas por rocío pirolítico ultrasónico en sustratos de vidrio a 100 °C (rojo) y 120 °C (azul) y flujos de N_2 de 10 L/min y 6 L/min, respectivamente. En la esquina superior izquierda se muestra una película obtenida por este método de depósito.

Un detalle interesante es que el rango de temperaturas que se utilizó para los depósitos es muy bajo en comparación con las temperaturas que normalmente se utilizan para el depósito de películas de óxidos metálicos (generalmente mayores a 300 °C),^{154,155} lo que significa que se podrían utilizar capas transportadoras de electrones (ETL) o huecos (HTL) orgánicas, muy comunes en la construcción de celdas solar de tipo perovskita, orgánicas y DSSC, como PEDOT:PSS (cuya temperatura de descomposición es de 125 °C)¹⁵⁶ o Spiro OMeTAD que empieza a descomponerse a 85 °C.¹⁵⁷

En muchos casos, las películas delgadas presentan orientación preferencial, particularmente en materiales que ya presentan anisotropía en su estructura como los materiales 2D. Sin embargo, a pesar de la estructura laminar de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, sus películas no parecen presentar orientación preferencial ya que ninguna familia de planos tiene una intensidad relativa dominante con respecto de otras familias de planos. Esto podría deberse a que las películas son “polvosas”, es decir que no tienen buena adherencia al sustrato, y rugosas, como se puede observar en las micrografías de SEM en la Figura 20.

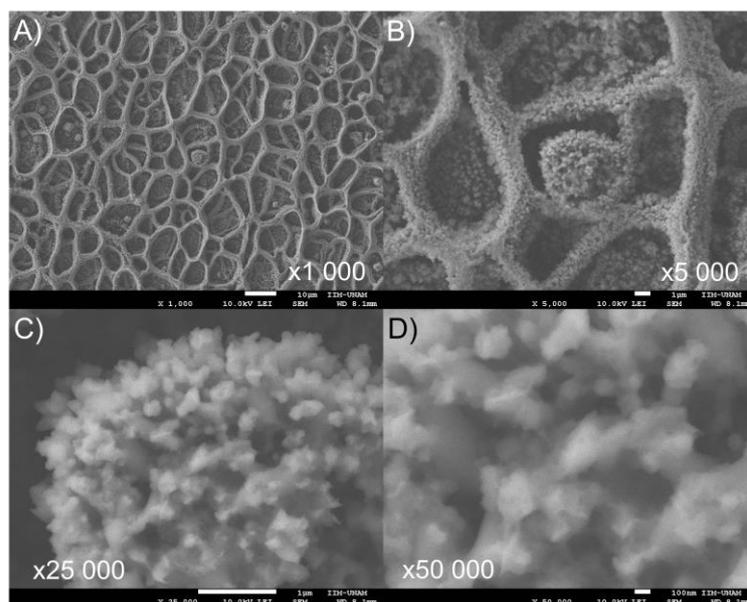


Figura 20. Micrografías de SEM de una película de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ depositada a 100 °C con aumentos de A) 1000, B) 5000, C) 25 000 y D) 50 000 veces.

Las películas polvosas suelen obtenerse cuando la temperatura del sustrato es elevada, provocando que la reacción de sinterización suceda por encima del sustrato y no en el sustrato. Una posibilidad para formar películas más densas es disminuir la temperatura del sustrato y/o los flujos. Se ha reportado que los reactivos orgánicos favorecen la técnica de rocío pirolítico porque tienen mayor volatilidad y menores temperaturas de depósito, por lo que otra posibilidad de mejorar el depósito de la película sería utilizar los acetatos de los metales en las soluciones precursoras que, además, probablemente aumentarían la solubilidad en metanol. Sin embargo, por limitaciones de tiempo y equipo, no fue posible explorar más a fondo estas posibilidades.

Luego, se midió la absorbancia de las películas por medio de espectrofotometría UV-Vis y, a partir del método de Tauc, se obtuvo una aproximación del ancho de la brecha prohibida del 1.6 eV, considerando una transición directa (Figura 21). La absorbancia del material depositado en película delgada difiere de la absorbancia medida en polvos (Figura 13-A) ya que se distingue claramente una banda de absorción centrada en 2.3 eV (Figura 21-A). La diferencia entre los espectros de absorbancia de los polvos y las películas puede deberse al método de medición, ya que los polvos se midieron por reflectancia difusa usando una esfera de integración para colectar la mayor cantidad de luz dispersada por la muestra. Se sabe que para bandas con alta absorción puede ocurrir un artefacto espectral en donde la reflectancia aumenta. Este tipo de artefacto se puede eliminar diluyendo la muestra. Otra manera de mejorar el espectro de reflectancia difusa de los polvos es disminuir el tamaño de partícula de los polvos.¹⁵⁸

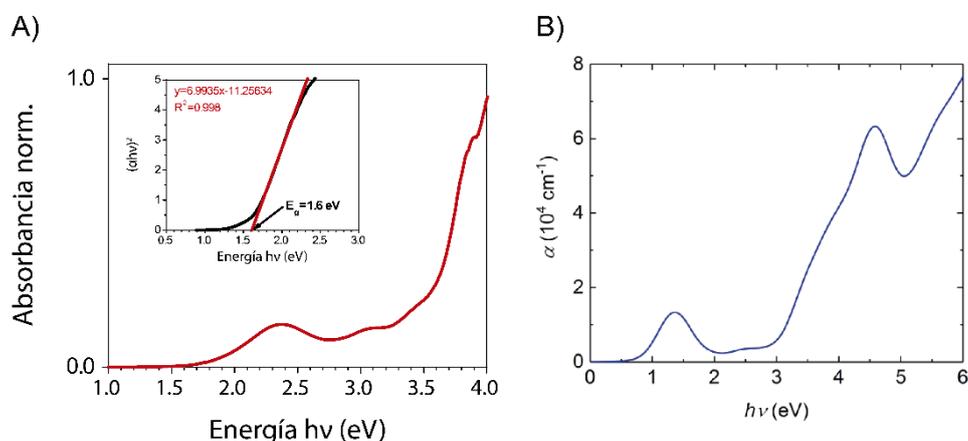


Figura 21. A) Espectro de absorción de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ en película delgada y aproximación de la brecha prohibida del material por el método de Tauc considerando una transición directa y B) espectro de absorción de la perovskita de acuerdo a cálculos teóricos de Yanfa Yan y colaboradores.¹⁴⁸

De nuevo, no se observa un borde de absorción pronunciado en la absorbancia de las películas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ que podría explicarse por la presencia de defectos que generan estados dentro de la brecha prohibida y por la rugosidad de la película. De hecho, se sabe que la rugosidad en películas delgadas aumenta artificialmente la absorción en todo el espectro visible, especialmente cerca del borde de absorción, lo que dificulta la determinación de la brecha por el método de Tauc.²⁸ Una manera de determinar con más precisión la absorción (5 y 6 órdenes de magnitud menores que la absorción en el borde de la brecha) es mediante espectroscopía de deflexión foto-térmica (PDS por sus siglas en inglés). Esta técnica detecta los cambios en el índice de refracción del medio cerca de la superficie de la muestra, por lo que no hay efectos de dispersión o reflexión en los espectros obtenidos.¹⁵⁹ Esta técnica ayudaría a determinar con mayor precisión la brecha prohibida a partir de la absorción de los polvos, así como a

determinar si existen niveles intermedios en la brecha prohibida causados por defectos. Desafortunadamente, no ha sido posible tener acceso a este tipo de mediciones. Por otro lado, utilizando el espectro de absorbancia se obtuvo una energía de Urbach de 40 meV (Figura A6), valor similar al de α -Si (Si amorfo) de 50 meV, lo que indicaría un alto desorden estructural.

Independientemente de las discrepancias entre los espectros de absorción en polvos y en película, los cálculos teóricos de varios grupos de investigación tienen resultados mucho más similares a la absorción en película delgada^{148,150} En este espectro, la banda de absorción con máximo en 2.3 eV correspondería a las transiciones $Cl\ p + Sb\ s + Cu\ d \rightarrow 5\ Cu\ d + Cl\ p$. Más recientemente, otros grupos de investigación lograron sintetizar nanopartículas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ por exfoliación ultrasónica y por el método de “hot injection”.^{144,160} En ambos casos, la absorción presenta la banda centrada en alrededor de 500 nm (2.5 eV) y sus cálculos también muestran que los materiales tienen una brecha directa con una banda de conducción plana y angosta formada principalmente por orbitales de $Cu\ d$.^{144,160}

En resumen, los cálculos teóricos y los espectros de absorción de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ parecen confirmar que, efectivamente, la diferencia entre una transición directa e indirecta es tan pequeña que los espectros de absorción no tienen diferencias significativas cuando están en forma de películas o polvos (transición indirecta) o como nanopartículas (transición directa). Las colas de absorción en los espectros de absorción podrían entonces deberse a la presencia de defectos en el material como parece indicar la ausencia de fotoluminiscencia y las altas energías de Urbach que se obtienen en polvos y en película delgada.

1.4. Perovskitas mixtas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$

Una manera de modular las propiedades electrónicas de las perovskitas de haluro y haluros metálicos es mediante la sustitución, parcial o total, de sus componentes por otros elementos. En el caso de la perovskitas de haluros, los efectos de la sustitución de haluros en perovskitas híbridas de plomo permite modular el ancho de la brecha prohibida y por lo tanto su absorción y fotoluminiscencia ya que las BC y BV tienen fuertes contribuciones de los orbitales p del haluro.¹⁶¹ Por esta razón se decidió explorar si es posible sustituir el Cl por otros haluros en $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, y si lo es, cuáles son las consecuencias de esta sustitución en las propiedades electrónicas del material.

Para determinar la viabilidad de hacer una sustitución del haluro, se puede utilizar un criterio de estabilidad estructural basado en la cristalografía de los materiales, llamado factor de Goldschmidt. Este criterio toma en cuenta dos cantidades: el factor de tolerancia t_{eff} y el factor octaédrico μ_{eff} (ecuaciones 5 y 6).¹⁶² Un análisis estadístico de una gran cantidad de perovskitas de haluro indica que la formación de perovskitas estables requiere que se cumplan las siguientes condiciones simultáneamente: $0.81 < t_{eff} < 1.11$ y $0.41 < \mu_{eff} < 0.90$. Inicialmente, el criterio de Goldschmidt se creó para perovskitas de haluro

cúbicas pero Xu y colaboradores¹⁶³ lo adaptaron para las perovskitas orientadas en la dirección <111> con fórmula general $A_4M^{2+}B_2^{3+}X_{12}$ como sigue:

$$t_{eff} = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \left\{ \frac{R_M + 2R_B}{3} + R_X \right\}} \quad (5)$$

$$\mu_{eff} = \frac{(R_M + 2R_B)}{3R_X} \quad (6)$$

donde R_A , R_M , R_B y R_X son los radios iónicos de Shannon de los iones A , M^{2+} , B^{3+} y X^{-1} , respectivamente. De acuerdo a los radios iónicos, la perovskita $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ tiene $t_{eff} = 1.01$ y $\mu_{eff} = 0.41$, valores que entran dentro de los criterios de estabilidad y por lo tanto valida los rangos propuestos. En cambio, $Cs_4CuSb_2Br_{12}$ y $Cs_4CuSb_2I_{12}$ no se encuentran dentro del rango de estabilidad, con valores $t_{eff} = 1.0$ y $\mu_{eff} = 0.38$ y $t_{eff} = 0.98$ y $\mu_{eff} = 0.34$, respectivamente.

¿Sería entonces posible hacer una sustitución parcial del Cl? Jugando un poco con el factor octaédrico (ec. 7), se encuentra que con una sustitución parcial de $x = 0.12$ para el Br y $x = 0.05$ para I, el factor octaédrico vuelve a entrar en el rango de estabilidad, lo que sugiere que una sustitución parcial es posible. La sustitución del Cl por I se encuentra dentro de lo que se consideran concentraciones de dopaje, se decidió no hacer pruebas de sustitución con el I.

$$\mu_{eff} = \frac{(R_M + 2R_B)}{3((1-x)R_{Cl} + xR_{Br})} \quad (7)$$

Se prepararon soluciones sólidas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12-x}Br_x$ microcristalinas con valores nominales $x = 2, 4$ y 6 por medio de tres métodos de síntesis: precipitación en ácido concentrado HCl, en condiciones hidrotermales (12 horas a $160^\circ C$ en un reactor de teflón) y en estado sólido ($450^\circ C$ por 6 horas), utilizando los reactivos CsBr/CuCl₂/Sb₂O₃ para $x = 2$ y 4 y CsBr/CuBr₂/Sb₂O₃ para $x = 6$. De acuerdo los difractogramas de los materiales con $x = 4$ preparados por los 3 métodos de síntesis (Figura 22-A), sólo los polvos preparados por precipitación y bajo condiciones hidrotermales tienen un patrón de PXRD similar a $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, mientras que el de los polvos sintetizados en estado sólido (ver Figura A8) es muy similar al de $Cs_3Sb_2Cl_9$, lo que sugiere que con este último método de síntesis no se forma la estructura deseada con Cu. De acuerdo a la Figura 22-B, los patrones de PXRD de los materiales sintetizados por precipitación en HCl para $x = 4$ y 6 son muy similares a los de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, no presentan fases secundarias y, además, los picos de difracción se corren ligeramente hacia menores ángulos (en particular, en el recuadro se muestra el corrimiento del pico en 27.5°), lo que se esperaría al incorporarse cierta cantidad de un halógeno de mayor radio iónico manteniendo la estructura bidimensional de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$. En cambio, los polvos sintetizados bajo condiciones hidrotermales parecen presentar una fase secundaria en baja concentración desde $x = 4$ (pequeños hombros en 29° y

35° en la Figura 22-C). Al aumentar la cantidad de Br, se forma claramente una fase secundaria que parece corresponder a $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ dopado con Br (Figura 22-C). Las pruebas subsecuentes se llevaron a cabo con los polvos sintetizados por precipitación ya que no parecen presentar impurezas.

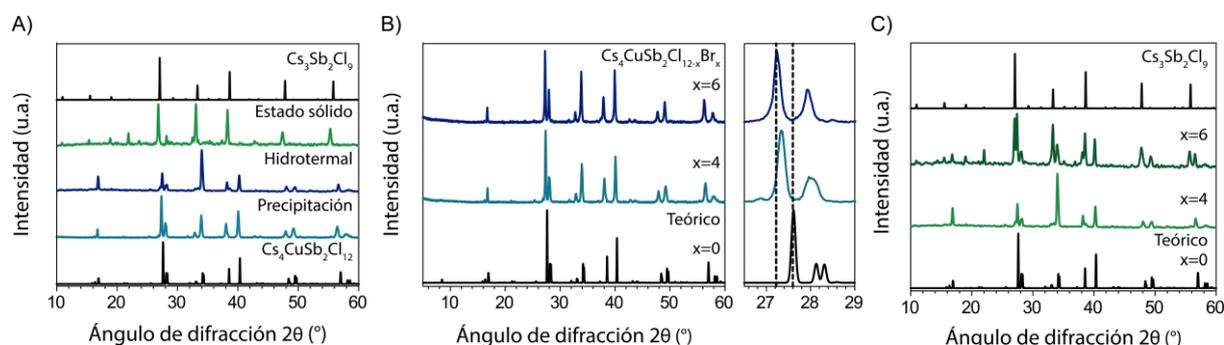


Figura 22. Comparación de los patrones PXRD de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ A) con $x = 4$ obtenidos por tres métodos de síntesis y los patrones de difracción teóricos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$, B) con $x = 4$ y 6 sintetizados por precipitación de las sales correspondientes en HCl y su comparación con el teórico de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ (el recuadro muestra el corrimiento del pico a 27.5° a menores ángulos). C) Patrones de PXRD de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x = 4$ y 6 sintetizados en condiciones hidrotermales.

Tabla 4. Concentración de Br que se incorpora en % at de acuerdo a los resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld con respecto de la cantidad nominal.

Cantidad nominal (% at)	Concentración de acuerdo a refinamientos (% at)
20	14
40	16
60	22

De acuerdo a los refinamientos de estructuras por el método de Rietveld de los polvos sintetizados por precipitación (hechos por el Dr. Joelis Rodríguez), la cantidad de Br que se incorpora en las estructuras es mucho menor a la cantidad de Br que se agrega en la solución (ver Tabla 4 y A1). Sin embargo, el grupo espacial monoclinico $C2/m$ se mantiene para las tres estructuras y los parámetros de red aumentan linealmente con respecto del contenido real de Br de acuerdo a la ley de Vegard (Figura 23-A). Otro indicio que muestra que efectivamente el Br reemplaza al Cl en los materiales es que, de acuerdo a sus termogramas, los tres compuestos se descomponen a una temperatura menor que la de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ que es de 250°C (Figura 23-B), y el acercamiento muestra que entre más Br contienen, su temperatura de descomposición disminuye ligeramente, lo que sugiere que los compuestos son cada vez más inestables.

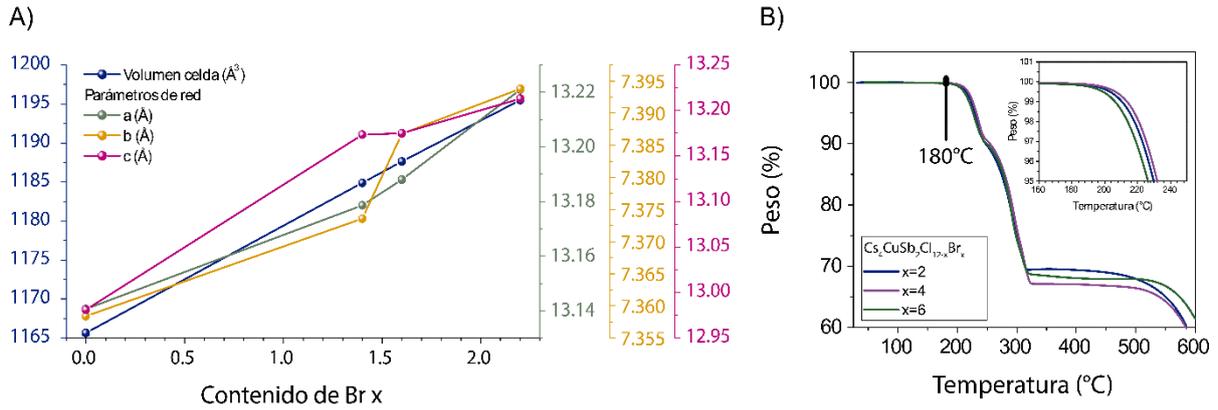


Figura 23. A) Aumento lineal de los parámetros de red a , b y c de la celda monoclinica $C2/m$ de los polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para contenidos de Br x obtenidos por el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld. B) Termogramas de los polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x = 4$ y 6 . El recuadro muestra un acercamiento de las curvas en la temperatura de descomposición.

Finalmente, para estudiar las consecuencias del reemplazo del Cl en la absorción y en la estructura electrónica, se midieron los espectros de absorbancia en el UV-Vis de los polvos y se obtuvieron sus respectivas gráficas de Tauc (Figura 24-A). La absorbancia de los polvos para todos los materiales es muy similar, pero se observan ligeras diferencias. La primera es que el máximo de absorción de los materiales se corre de 485 nm para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ hasta 498 nm para las muestras con Br. La segunda es que la intensidad de la absorción en alrededor de 850 nm aumenta ligeramente. Sin embargo, el ancho de las brechas prohibidas de los materiales obtenidos por el método de Tauc son prácticamente iguales (alrededor de 1.1 eV).

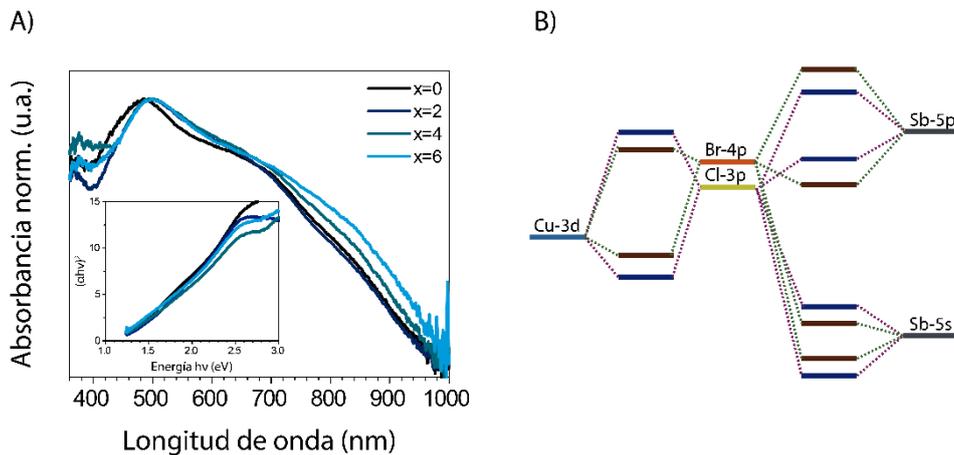


Figura 24. A) Absorbancia normalizada de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x = 2$, 4 y 6 y sus respectivas gráficas de Tauc. B) Acoplamiento esquemático entre los estados de valencia y de conducción para la formación de las bandas de energía.

Este resultado difiere de lo esperado ya que, como se discutió anteriormente (sección 1.2), en estas perovskitas laminares, los bordes de las BV y BC tienen una fuerte contribución de los estados p del

halógeno. Más específicamente, sabemos que el mínimo de la BC se compone de estados de Cu $d-Cl p$ y que el mínimo de la BV se compone de estados de Sb $s-Cl p$ (Figura 24-B). Como el Br es menos electronegativo que el Cl, los niveles $4p$ del Br suben en energía lo que, en teoría, subiría la BC y bajaría la BV. Sin embargo, dado que la sustitución es parcial, la composición es predominantemente Cl, por lo que se tiene una contribución mayoritaria de los estados de Cl. De esta forma, las posiciones no cambian probablemente debido a que los estados hibridizados por el Br quedan dentro de las bandas formadas a partir del Cl (Figura 24-B). Otra posibilidad es que la dispersión por el método de medición impide observar los cambios en la absorción.

Estos resultados indican que la sustitución del haluro es posible y que efectivamente, permitiría modular las propiedades electrónicas de estos materiales. En estudios a futuro se podrían corroborar las cantidades de Br mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés), obtener la absorbancia a mayores longitudes de onda y determinar la estructura electrónica mediante cálculos teóricos para verificar las contribuciones de los estados a las bandas.

1.4. Propiedades magnéticas de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$

Los cálculos teóricos indican que la configuración más estable $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ es la configuración antiferromagnética AFM III como se mencionó anteriormente. Una manera de estudiar las propiedades magnéticas de los materiales es mediante resonancia paramagnética de electrones (EPR por sus siglas en inglés). En EPR, los átomos con espines desapareados en un material absorben radiación con una frecuencia en las microondas. La interacción entre el momento magnético de los espines desapareados ($m_s = \pm 1/2$) con un campo magnético (o efecto Zeeman) tiene como consecuencia el desdoblamiento de los niveles de energía en dos niveles con una diferencia de energía ΔE , lo que se conoce como estructura fina, cuyo valor es:¹⁶⁴

$$\Delta E = g\beta H = h\nu \quad (8)$$

donde g tiene un valor de 2.0023193 para un electrón libre, β es el magnetrón de Bohr ($9.274096 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$) h es la constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$). El espectro de EPR a temperatura ambiente en la banda X (con frecuencia de 9.4 GHz) de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ muestra una señal ancha con una separación entre picos de 38 mT centrada en 320 mT y una constante $g = 2.1 > g_e$, correspondiente al electrón desapareado d^9 del Cu^{2+} con un espín total $S = 1/2$ y espín nuclear $I = 3/2$ (Figura 25-A). El espectro de EPR del Cu^{2+} debería presentar 8 líneas hiperfinas, ya que $m_s = \pm 1/2$ y $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$, tomando en cuenta las reglas de selección y la anisotropía en la geometría del Cu^{2+} (que se refleja en dos valores de g : g_{\parallel} y g_{\perp}).¹⁶⁵ La ausencia de líneas hiperfinas se debe al ensanchamiento del espectro debido a la interacción de intercambio entre iones Cu^{2+} vecinos. Es por esto que, en general, la estructura hiperfina sólo se observa a bajas concentraciones de Cu^{2+} (la interacción de intercambio disminuye drásticamente con la

distancia), como es el caso para las perovskitas dobles $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ y $\text{Cs}_2\text{SbAgCl}_6$ dopadas con Cu^{2+} , mientras que, a altas concentraciones, se suele observar un espectro ancho.^{165,166} Otros grupos de investigación presentan resultados de EPR muy similares para polvos y nanocristales de esta perovskita.^{125,160} En resumen, los espectros de EPR nos indican que efectivamente la perovskita contiene Cu en estado de oxidación 2+ y que estos iones probablemente interactúan con Cu^{2+} iones vecinos mediante una interacción de intercambio, que de acuerdo a los cálculos teóricos es antiferromagnética.

Para estudiar esta interacción de intercambio, se midió la susceptibilidad magnética de la perovskita y se restó la contribución diamagnética de los componentes de la perovskita de acuerdo a los valores reportados en las tablas de Pascal. La susceptibilidad magnética χ se define como M/H , donde M es la magnetización y H es el campo magnético externo (cuando se utilizan campos pequeños). En materiales antiferromagnéticos, la susceptibilidad aumenta cuando la temperatura disminuye hasta alcanzar el máximo a una temperatura crítica llamada temperatura de Néel T_N . Por debajo de esa temperatura, el material es antiferromagnético y por arriba es paramagnético (Figura 25-B). La susceptibilidad en estos materiales, por arriba de la temperatura crítica, sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T-\theta}{C} \quad (10)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética, θ es la temperatura de Weiss (negativa en este caso) y C es la constante de Curie. Al graficar $1/\chi$, se obtiene una recta por arriba de T_N , a partir de la cual se obtienen las constantes C y θ características de cada material aunque en materiales AFM, θ siempre es menor a 0.¹⁶⁷ Por debajo de T_N , la alineación anti-paralela de los momentos magnéticos se manifiesta incluso en ausencia de un campo magnético debido a que el efecto aleatorio de la energía térmica es muy bajo. La red de iones magnéticos en el cristal se divide en dos subredes que tienen momentos más o menos opuestos. La tendencia a este antiparalelismo se vuelve cada vez mayor a menores temperaturas hasta llegar a T_N .

Los materiales ferromagnéticos también siguen la ley de Curie Weiss a partir de una temperatura crítica llamada temperatura de Curie T_C . Por debajo de esa temperatura, los espines sufren una magnetización espontánea, es decir que todos los espines se alinean en la misma dirección, hasta alcanzar una máxima alineación y susceptibilidad a $T = 0$ K. A diferencia de los materiales antiferromagnéticos, la temperatura $T_C = \theta > 0$ (Figura 25-B).

En materiales que contienen centros paramagnéticos, los espines de los iones metálicos individuales S_1, S_2, \dots, S_n interactúan entre sí. Esta interacción cuántico-magnética es la responsable de las propiedades magnéticas de los materiales. El operador Hamiltoniano que describe esta interacción entre pares de espín i y j es:

$$\hat{H} = J\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (11)$$

donde J es la constante del acoplamiento de intercambio o parámetro de intercambio que depende, entre otras cosas, de la distancia entre los átomos i y j , aunque en general sólo suelen considerarse interacciones entre primeros vecinos. Para materiales antiferromagnéticos, $J < 0$, y para ferromagnéticos $J > 0$. Esta interacción de intercambio entre dos espines vecinos surge del traslape de los orbitales magnéticos de dos átomos adyacentes.¹⁶⁸ Esta interacción se puede considerar como el “enlace” magnético entre los átomos i y j y suele volverse despreciable si los átomos están muy alejados entre sí ($>10 \text{ \AA}$) o cancelarse debido a caminos de intercambio frustrados en ciertas direcciones.

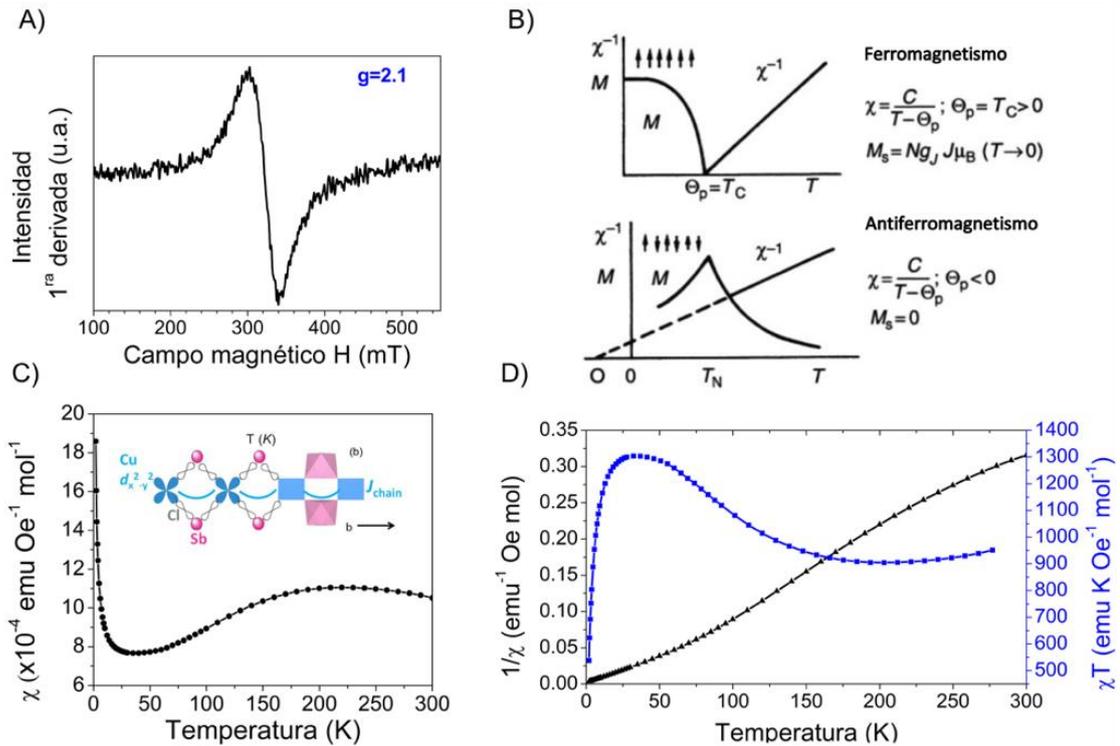


Figura 25. A) Espectro de EPR (a temperatura ambiente) en la banda X de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ con un factor $g = 2.1$, B) las curvas de susceptibilidad a temperatura variable para materiales ferromagnéticos (superior) y antiferromagnéticos (inferior) ideales, C) la susceptibilidad magnética de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ a temperatura variable en un campo externo de $H = 1000 \text{ Oe}$ y la interacción de superintercambio en la cuasi-cadena de Cu^{2+} en la dirección b (esquema de la interacción obtenido de la ref¹⁶⁹) y D) el inverso de la susceptibilidad y χT con respecto de T para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.

La Figura 25-C muestra la susceptibilidad con respecto de la temperatura de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. La gráfica muestra un máximo en alrededor de $T = 210 \text{ K}$ y luego a $T = 70 \text{ K}$, la susceptibilidad alcanza un mínimo desde donde vuelve a aumentar conforme sigue disminuyendo la temperatura. Este inusual comportamiento también lo han reportado otros grupos de investigación.^{125,169} Claramente, la perovskita no se comporta como un material ferromagnético o antiferromagnético ideal (Figura 25-B). Esto se vuelve a confirmar al obtener el inverso de χ , que debería tener un comportamiento lineal si el material

siguiera la ley de Curie–Weiss (Figura 25-D), o con la gráfica de χT que debería disminuir exponencialmente hacia cero cuando la temperatura tiende a 0 K (para materiales antiferromagnéticos). En un principio, se propuso un modelo de paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP por sus siglas en inglés) para explicar el comportamiento de este material.¹⁴⁶ En este caso, la susceptibilidad magnética sería igual a:

$$\chi = \frac{C}{T} + \alpha$$

donde C es la constante de Curie y α es la susceptibilidad independiente de la temperatura. Sin embargo, el modelo no explica la banda ancha con máximo en 220 K en la gráfica de susceptibilidad.

El comportamiento magnético de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ es más bien característico de cuasi-cadenas antiferromagnéticas 1D de Heisenberg con $S = \frac{1}{2}$ (HAFC por sus siglas en inglés) como lo propuso el grupo de T. Tran.¹⁶⁹ En este tipo de sistemas, las propiedades magnéticas del material están determinadas por la fuerte interacción J en cierta dirección cristalográfica, mientras que las interacciones de intercambio en otras direcciones son mucho más débiles.¹⁷⁰ Y aunque este material tiene una estructura laminar, las interacciones magnéticas parecen estar desacopladas en dos direcciones, por lo que es válido pensar en este sistema como un sistema unidimensional o un sistema magnético cuasi-1D. Después de décadas de investigación en sistemas magnéticos de menor dimensión, ahora es bien sabido que el cuasi-magnetismo 2D o 1D es posible en materiales en bulto a condición que las interacciones magnéticas en algunas direcciones sean suprimidas o desactivadas.¹⁷¹ La susceptibilidad en estos casos, presenta un aumento en la susceptibilidad magnética (en este caso de 35 K a 220 K) cuyo origen son las correlaciones espín-espín o un orden de corto alcance (SRO en inglés) en la cadena. A temperaturas menores a 35 K, la susceptibilidad de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ aumenta debido a la presencia de impurezas (espines paramagnéticos), fenómeno que se denomina cola de Curie.¹⁷² Esta cola de Curie se debe a que el material alcanza un estado magnético ordenado de largo alcance (LRO por sus siglas en inglés) debido a la presencia de interacciones débiles entre las cadenas. Cuando esto sucede, la susceptibilidad se puede separar en dos contribuciones:¹⁷³

$$\chi_{spin}(T) = \rho\chi_{CW} + (1 - \rho)\chi_{BF}$$

$$\chi_{BF} = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3}$$

donde χ_{CW} es una componente tipo Curie-Weiss que proviene de las cadenas finitas (impurezas) y χ_{BF} la susceptibilidad de una cadena de Heisenberg isotrópica para el espín cuántico $S = 1/2$ (o susceptibilidad de Bonner-Fisher) con $x = |J|/kT$ y donde ρ representa el nivel de impureza.^{174,175} T. Tran y colaboradores¹⁶⁹ fueron los primeros en identificar el potencial de este material como una HAFC y de hecho aplicaron el modelo de Bonner-Fisher para calcular algunos parámetros, entre ellos un

acoplamiento de intercambio en la cadena de $J/k_B = -186(2)$ K, $C = 0.011(1)$ emu mol f.u.⁻¹ Oe⁻¹ K y $\theta = -9.2(3)$ K. Este valor de intercambio indica que las interacciones AFM en la cadena son relativamente fuertes. En comparación, el Sr₂CuO₃, que también se puede considerar como un material magnético de menor dimensión cuyas interacciones se dan a través de cuasi-cadenas AFM de Heisenberg con $S=1/2$, tiene un valor $J/k_B = -2200$ K, el máximo valor reportado hasta hoy en día.^{174,176} El acoplamiento de intercambio en este material se lleva a cabo entre los centros de Cu en la cadena por superintercambio a través de los iones no magnéticos Cl y Sb en el plano xy (Figura 25-C).¹⁷⁷ Este superintercambio es posible gracias al traslape de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ del Cu, los orbitales p_x y p_y del Cl y $5s$ del Sb. Este tipo de sistemas de menor dimensión magnética son interesantes porque permiten estabilizar estados exóticos como líquidos cuánticos de espín (QSL por sus siglas en inglés).¹⁶⁹

1.5. Conclusiones

El reemplazo del Pb²⁺ por los dos iones Sb³⁺ y Cu²⁺, dio lugar a la formación de una nueva perovskita doble laminar con fórmula Cs₄CuSb₂Cl₁₂ perteneciente a la familia de las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$. Esta perovskita presenta un ancho de brecha prohibida apropiado para celdas solares de unión simple, con valores reportados entre 1.0 – 1.5 eV, es estable en humedad, a la radiación visible y UV y se descompone hasta temperaturas de alrededor de 250 °C. Se demostró que es posible hacer una sustitución parcial del haluro y con ello, modificar las propiedades optoelectrónicas del material. Asimismo, puede depositarse con un método simple y con precursores baratos en forma de película delgada por rocío pirolítico. Sin embargo, los cálculos teóricos para polvos predicen que el ancho de la brecha prohibida se debe a la formación de una banda extremadamente localizada formada principalmente por orbitales d de Cu, provocando una transición óptica indirecta en los bordes de las bandas, masas efectivas altas y una baja absorción debido a la baja densidad de estados en los bordes de las bandas. Estos factores sugieren que este material no sería un buen absorbente muy eficiente para celdas solares. Sin embargo, presenta propiedades magnéticas muy interesantes tales como la estabilización de líquidos cuánticos de espín¹⁶⁹ aplicaciones en detectores de radiación¹⁶⁰ o para la degradación fotocatalítica de contaminantes.¹⁷⁸ Más importante aún, Cs₄CuSb₂Cl₁₂ abre las puertas para la exploración de una nueva familia de perovskitas de haluro con fórmula general $A_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}_2X_{12}$ cuya versatilidad química dará lugar a variadas propiedades optoelectrónicas como se verá en los capítulos posteriores.

Capítulo 2. Incorporando Mn en Cs₄CuSb₂Cl₁₂: soluciones sólidas de Cs₄Mn_{1-x}Cu_xSb₂Cl₁₂

Después del descubrimiento y caracterización de Cs₄CuSb₂Cl₁₂, el siguiente paso lógico fue explorar esta nueva familia de perovskitas laminares. Dado que, en esta familia de perovskitas orientadas en la dirección <111>, los materiales albergan metales con dos estados de oxidación, 2+ y 3+, las posibilidades de sustitución son mucho mayores que para las perovskitas de tipo ABX₃, que sólo pueden incorporar metales con un estado de oxidación 2+. Un parámetro que suele determinar la capacidad de sustitución de un elemento en la red cristalina de un compuesto es el radio iónico (y electronegatividad), por lo que primero se intentó sustituir al Cu²⁺ (r_{Cu} = 0.73 Å) por otros metales de transición en el mismo periodo (r_{Ni} = 0.69 Å, r_{Co} = 0.745 Å, r_{Fe} = 0.78 Å, r_{Mn} = 0.83 Å, r_{Cr} = 0.8 Å) debido a la similitud de sus radios iónicos y de sus orbitales atómicos. A pesar de que estos elementos tienen radios muy similares, sólo el Mn²⁺ logró reemplazar al Cu²⁺ en la estructura. Después se encontró que es posible formar soluciones sólidas con fórmula general Cs₄Mn_{1-x}Cu_xSb₂Cl₁₂ con 0 < x < 1. Los demás metales de transición sólo se incorporan en pequeñas cantidades o se oxidan fácilmente a su estado 3+ (durante la síntesis por precipitación en HCl o estado sólido), como es el caso para Cr²⁺ o Fe²⁺ que forman los compuestos Cs₃CrCl₉ (violeta) o Cs₃Fe₂Cl₉ (naranja), respectivamente. A continuación, se describe la síntesis y la caracterización optoelectrónica y magnética de esta nueva familia de perovskitas de haluro.

2.1. Síntesis y estructura

De manera semejante a Cs₄CuSb₂Cl₁₂, el análogo de Mn, Cs₄MnSb₂Cl₁₂, puede ser sintetizado por precipitación en HCl concentrado, síntesis en estado sólido y precipitación en MeOH (Figura A4). La nueva perovskita Cs₄MnSb₂Cl₁₂ tiene un color blanco-rosa, característico de los materiales que contienen Mn²⁺ que se debe a una absorción débil de las transiciones prohibidas *d-d* del Mn²⁺ en una longitud de onda de alrededor de 550 nm.¹⁷⁹ Su estructura cristalina se determinó por SCXRD con monocristales que se formaron por el método de enfriamiento lento. Su estructura es muy similar a la de su análogo con Cu, ya que también es una perovskita 2D orientada en la dirección <111> con n = 3 y octaedros alternados de MnCl₆ y SbCl₆. A diferencia de la estructura con Cu, la perovskita con Mn cristaliza en el grupo trigonal $R\bar{3}m$ ya que las distancias Mn-Cl ecuatoriales y axiales en los octaedros de MnCl₆ son iguales (2.522 Å) formando octaedros perfectos, lo que permite la transición a un grupo cristalino con mayor simetría, de monoclinico C2/m a trigonal $R\bar{3}m$. Dado que los octaedros de MnCl₆ no presentan la distorsión de JT, la distancia entre dos centros de Mn vecinos es la misma, 7.477 Å, y los octaedros SbCl₆ presentan menos distorsión ya que sólo tienen dos distancias de enlace Sb-Cl distintas, 2.840 y 2.466 Å (Figuras 26 y 27).

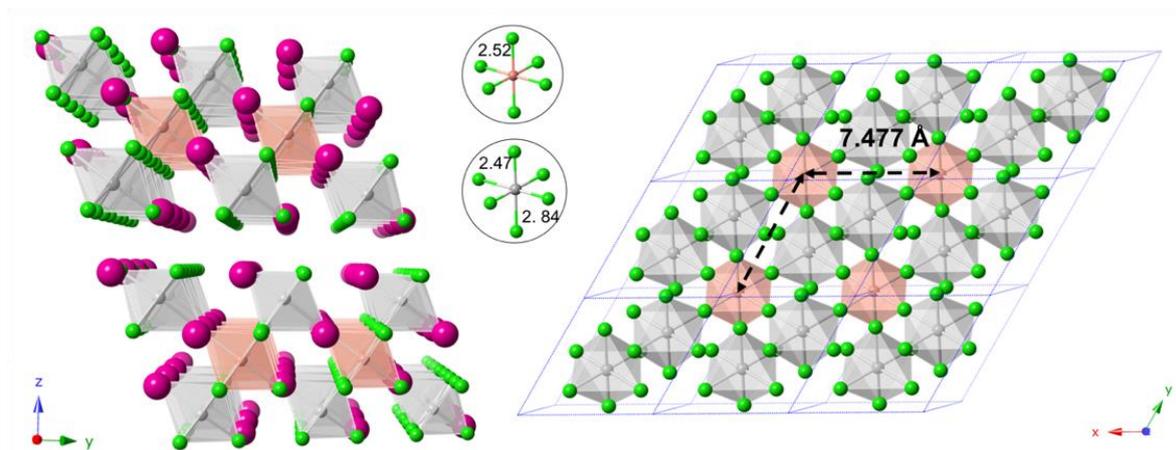


Figura 26. Izquierda: perovskita laminar $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, Las esferas rosa claro, gris, verde y rosa oscuro representan los átomos de Mn, Sb, Cl y Cs, respectivamente. Los recuadros circulares muestran las distancias de enlace en los octaedros de MnCl_6 (superior) y en los octaedros de SbCl_6 (inferior). A la derecha se muestran la distancia entre Mn vecinos.

Tabla 5. Datos cristalográficos de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ obtenidos a partir del refinamiento del monocristal.

Fórmula empírica	$\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$
Peso molecular (mg/mol)	1264.08
Temperatura	100 K
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\bar{3}m$
Dimensiones de la celda	$a = 7.477(1) \text{ \AA}$ $b = 7.477(1) \text{ \AA}$ $c = 36.302(4) \text{ \AA}$
Volumen	$1752.4(4) \text{ \AA}^3$
Z	1

Las soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ con $0 < x < 1$, se sintetizaron por el método de precipitación en HCl concentrado que se describió en la sección anterior. Para esto, se disolvieron las cantidades apropiadas de CuCl_2 y MnCl_2 y Sb_2O_3 en HCl concentrado para después agregar CsCl, y provocar la precipitación de los microcristales. Se intentó analizar los monocristales de estos compuestos, pero no fue posible diferenciar los átomos de Mn y Cu dada su densidad electrónica semejante. El análisis elemental por EDS reveló que la concentración de elementos en los materiales coincide con la cantidad nominal (Tabla M4). Esto significa que se tiene un buen control de la incorporación de elementos a distintas concentraciones con un método simple de síntesis.

Para analizar la evolución estructural de esta familia de soluciones sólidas, se midieron los patrones de PXRD de las perovskitas con concentraciones crecientes de Cu (Figura 27-B). Los patrones muestran una clara evolución desde una fase trigonal (perovskita de puro Mn) a una fase monoclinica (perovskita de puro Cu), sin presencia visible de fases secundarias (ver Tabla A2 para una indexación más completa de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$). Esto sugiere que el Cu^{2+} efectivamente sustituye al Mn^{2+} en las estructuras. Por ejemplo, la Figura 27-C muestra la evolución de los picos a 24° , correspondientes a los planos (110) y (018) para la muestra con puro Mn. Conforme aumenta la concentración de Cu, los picos se traslapan hasta que sólo se observa un pico para $x > 0.8$, que en realidad corresponde al doblete de picos ($\bar{3}11$) y ($11\bar{3}$) en la fase monoclinica con Cu^{2+} . Luego, para $x > 0.6$, un nuevo pico de difracción termina por alcanzar su máxima intensidad para la muestra con puro Cu. Estos nuevos picos corresponden a los planos (020) y (202) de la fase monoclinica de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Asimismo, se observa que los picos a 24° se corren ligeramente hacia menores ángulos. Esto resulta sorprendente porque el radio iónico del Cu es menor al radio iónico del Mn, por lo que se esperaría un corrimiento hacia ángulos mayores. Para investigar el origen de este corrimiento, se calcularon las distancias interplanares en cada una de las fases con las siguientes fórmulas:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \text{ para un sistema monoclinico}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{a}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \text{ para un sistema trigonal}$$

donde d es la distancia interplanar correspondiente al plano con índices de Miller h, k, l y β es el ángulo de la celda monoclinica. De acuerdo a estas fórmulas y utilizando los parámetros de red obtenidos del refinamiento de monocristal, se obtiene lo siguiente: $d_{110} = 3.74 \text{ \AA}$ y $d_{018} = 3.716 \text{ \AA}$ para la fase trigonal, $d_{\bar{3}11} = 3.73 \text{ \AA}$ y $d_{11\bar{3}} = 3.73 \text{ \AA}$ para la fase monoclinica. Las distancias son prácticamente las mismas, lo que indica que idealmente no debería haber un corrimiento. La micro-deformación de los planos (“strain”) también puede provocar el corrimiento de los picos, que este caso, podría ser causada por una creciente concentración de octaedros distorsionados de CuCl_6 .

En otros picos de difracción (Figura 27-D), por ejemplo, sí se observa el corrimiento a mayores ángulos del pico a 34° correspondiente al plano (222) de la perovskita de puro Cu y al plano ($02\bar{8}$) en la perovskita de puro Mn con distancias interplanares $d_{222} = 2.578 \text{ \AA}$ y $d_{02\bar{8}} = 2.635 \text{ \AA}$, respectivamente. Vale la pena mencionar que, para este pico, además del corrimiento, la intensidad disminuye y el ancho aumenta progresivamente hasta $x = 0.5$ y luego, la intensidad vuelve a aumentar y el ancho a disminuir. Este fenómeno se observa también para los picos a 42° y 48° . Esto sugiere una disminución en la

crystalinidad de las muestras en las soluciones sólidas con $0.4 \leq x \leq 0.6$, común en las soluciones sólidas.¹⁸⁰

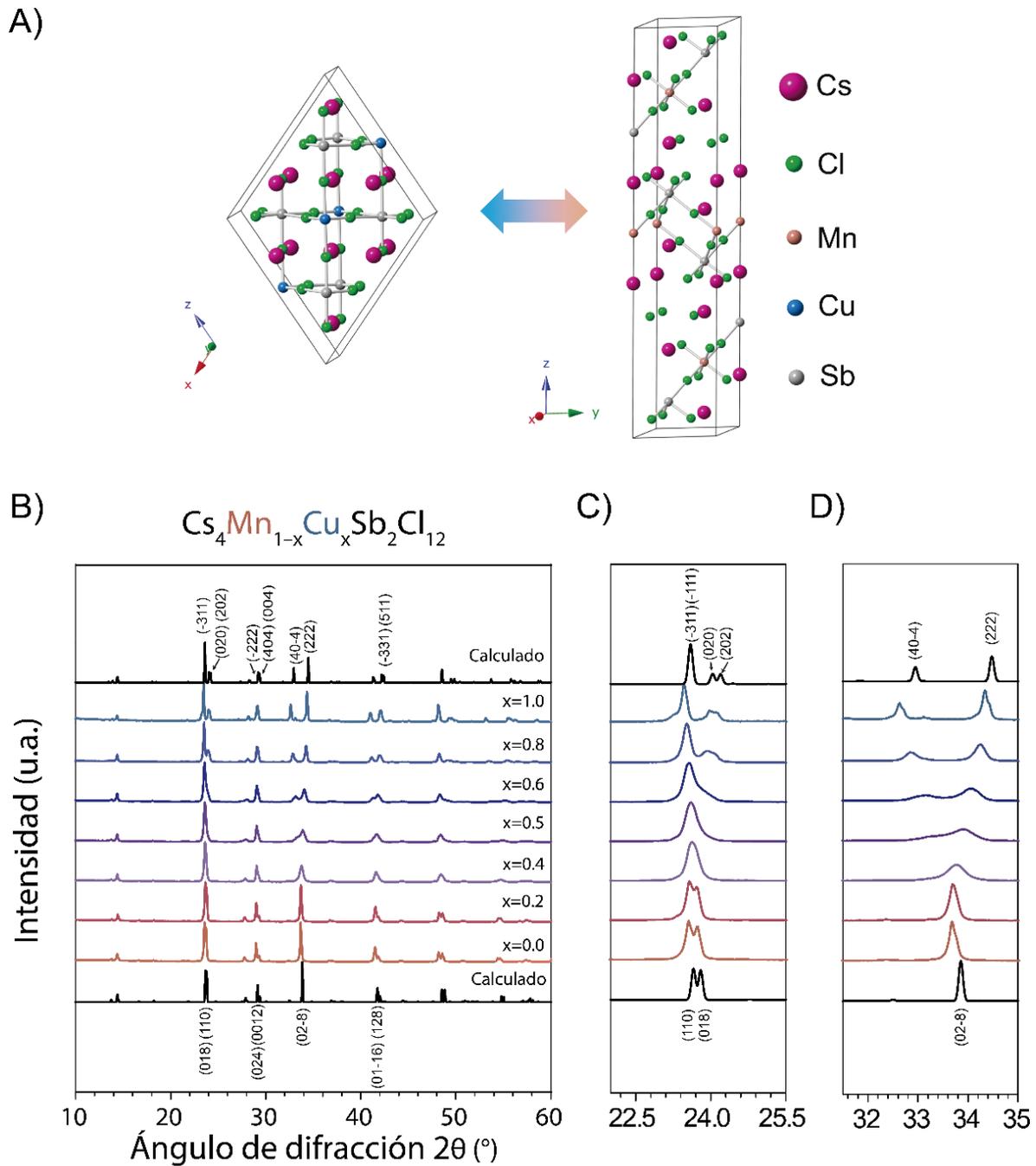


Figura 27. A) Celdas unidad monoclinica y trigonal de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, respectivamente. B) Patrones de difracción de las soluciones sólidas de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para diferentes contenidos de Mn, en los extremos de la figura se muestran los patrones calculados de la perovskita con $x = 0.0$ (inferior) y con $x = 1.0$ (superior). C) El recuadro muestra un acercamiento del pico de difracción a 24° y la formación de nuevos picos de difracción conforme aumenta la concentración de Cu. D) Acercamiento de los picos a 34° .

Para investigar más a fondo los cambios en la estructura, el Dr. Joelis Rodríguez realizó el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, tomando como estructuras iniciales los datos cristalográficos de las perovskitas de Cu y Mn ($x = 1.0$ y 0.0). Los resultados del refinamiento en las Tablas A3 y A4 muestran que los compuestos se pueden dividir en tres categorías: las fases ricas en Cu ($x \geq 0.8$) que se ajustan mejor a una fase monoclinica; las fases ricas en Mn ($x \leq 0.2$), que se ajustan mejor a una fase trigonal; y finalmente, las fases intermedias ($0.2 < x < 0.8$) o desordenadas, que se describen mejor con una mezcla de fases trigonal y monoclinica. Vale la pena especificar que, aunque el modelo describe como mezcla de fases algunos de los materiales, se demostró previamente que los materiales forman una familia de soluciones sólidas que incorporan de manera sustitucional al Mn y al Cu. Este comportamiento es una consecuencia de la diferencia en la geometría de los centros metálicos. Para altos contenidos de Mn ($x \leq 0.2$), el Cu se ve forzado a adoptar una geometría octaédrica perfecta de la fase trigonal. Como se mencionó anteriormente, la disminución en los parámetros de red no se expresa como un corrimiento a mayores ángulos para todos los picos de difracción, pero de acuerdo con el refinamiento de estructuras, el volumen de las celdas unidad sí disminuye conforme aumenta la concentración de Cu (Figura 28).

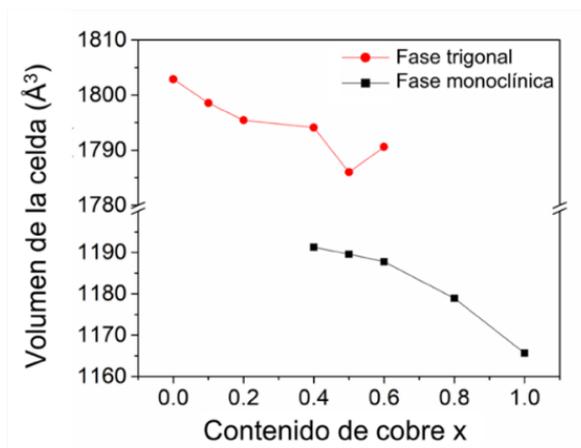


Figura 28. Volumen de las celdas unidades trigonal y monoclinica obtenidos a partir del refinamiento de Rietveld de acuerdo el contenido de Cu.

2.2. Propiedades optoelectrónicas de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

Como se mencionó en la sección anterior, la perovskita de puro Mn es blanca con un ligero tono rosa. Al incorporar pequeñas cantidades de Cu, los polvos adquieren una coloración morada y conforme sigue aumentando la cantidad de Cu, se tornan completamente negros para concentraciones mayores a $x = 0.4$ (Figura 29-C). Esto se observa claramente en los espectros de absorción que muestran la formación de dos bandas de absorción, una centrada en 520 nm, y la otra centrada en 900 nm (Figura 29-A). Para un contenido de Cu $x = 0.20$, la banda en 520 nm alcanza su máximo de intensidad por lo

que se obtiene un compuesto violeta. A partir de $x = 0.3$, la banda en 900 nm da un salto en intensidad (compuesto casi negro con una coloración violeta) y luego sigue aumentando hasta alcanzar su máximo, por lo que se observa una absorción en todo el visible y parte del IR cercano. Además, el espectro de absorción de la perovskita de Mn presenta una caída muy pronunciada, característica de los semiconductores de brecha directa (que se confirma con cálculos de DFT como se muestra más adelante), y luego una cola de absorción desde 450 nm hasta 900 nm, que se atribuye a transiciones $d-d$ del Mn^{2+} (generalmente alrededor de los 500 y 600 nm) y probablemente también, a la presencia de defectos y/o desorden en el material.

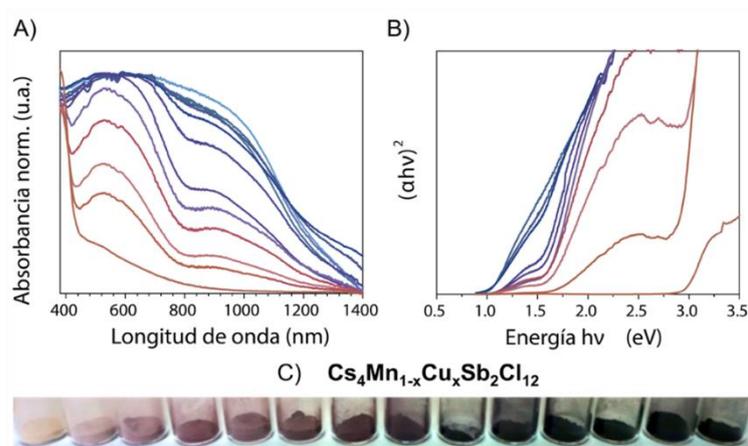


Figura 29. A) Absorbancia normalizada en el UV-Vis de las soluciones sólidas $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$, de arriba (azul) hacia abajo (rosa) $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ y 0.0 . B) Gráficas de Tauc de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ considerando una transición directa, de izquierda (azul) a derecha (rosa): $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.01$ y 0.0 . C) Imagen de los polvos de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ partiendo de izquierda a derecha: $x = 0.0, 0.002, 0.005, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ y 1.0 .

Las brechas ópticas de las perovskitas (calculados por el método de Tauc tomando una transición directa para todos los compuestos) de puro Mn y puro Cu son de 3.0 eV y 1.0 eV, respectivamente (Figura 29-B). El cambio en el ancho de la brecha prohibida en los materiales mixtos no es lineal con respecto de la concentración de Cu (Figura 30). Para bajas concentraciones de Mn, el ancho de la brecha disminuye rápidamente, incluso para pequeñas concentraciones de Cu, por ejemplo, para $x = 0.02$, hay un salto de 3.0 eV a 1.6 eV. Esto indica que el cobre tiene un efecto muy importante en la estructura electrónica de esta familia de materiales. Este efecto se ha reportado en otras perovskitas, como $Cs_2AgBiBr_6$ dopada con Tl, aunque no con cambios tan drásticos.⁷⁰ Para $0.1 < x < 0.3$, el ancho de la brecha disminuye linealmente de 1.58 eV a 1.46 eV, luego vuelve a caer hasta 1.1 eV y comienza a disminuir linealmente con una pendiente mucho más pequeña, casi igual a 0. Este comportamiento se puede relacionar con el cambio en las fases cristalinas de los materiales, lo que es indicativo de la geometría y el entorno electrónico de los centros metálicos (Figura 30-A). La brecha prohibida de los

materiales mixtos varía entre 1.7 y 1.0 eV, por lo que podrían absorber luz en la región del visible e infrarrojo cercano, que de acuerdo con la teoría de SQ, estaría en el intervalo de conversión más eficiente en celdas solares de un solo absorbente. Además, este rango de variación es mucho mayor que el rango de modulación en perovskitas de plomo y estaño.¹⁸¹

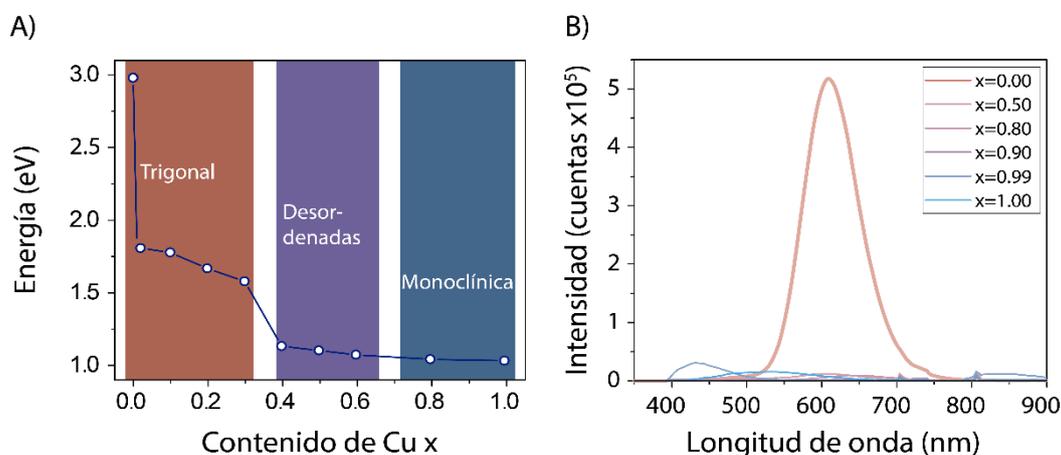


Figura 30. A) Brecha óptica de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para un contenido de Cu x en el que se distinguen tres zonas de acuerdo a las fases cristalinas que presentan los compuestos. B) Espectros de emisión de fotoluminiscencia de la familia $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para varios contenidos de Cu.

El Mn^{2+} es un elemento muy utilizado como dopante en semiconductores porque produce emisión de fotoluminiscencia. Por esta razón y para estudiar las propiedades fotoluminiscentes de esos compuestos, se midieron los espectros de emisión de la familia $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para varios contenidos de Cu (Figura 30-B). Para la perovskita con puro Mn, la emisión relativamente intensa en 608 nm proviene de la transición prohibida por espín y por paridad del Mn^{2+} en coordinación octaédrica, ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$. Sin embargo, ninguno de los compuestos con Cu presenta una emisión similar, ya que su emisión es de muy baja intensidad y podría deberse a defectos o incluso a luz residual en el fotomultiplicador del detector.

2.3. Estructura electrónica de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

Para entender mejor las propiedades de estos materiales, se realizaron cálculos de su estructura electrónica tomando en cuenta los espines desapareados del Mn^{2+} , en colaboración con el Mtro. Raúl Torres y el Dr. Eduardo Menéndez. Estos cálculos muestran que, a diferencia de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, la perovskita con Mn tiene una brecha ancha, lo que es consistente con las mediciones de absorbancia y el ancho de la brecha calculado por el método de Tauc (3.1 eV). La estructura de bandas también tiene baja dispersión (aunque no tan baja como la banda intermedia de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$) característica de sistemas de menor dimensión, por lo que la diferencia de energía entre una transición directa e indirecta es prácticamente despreciable.

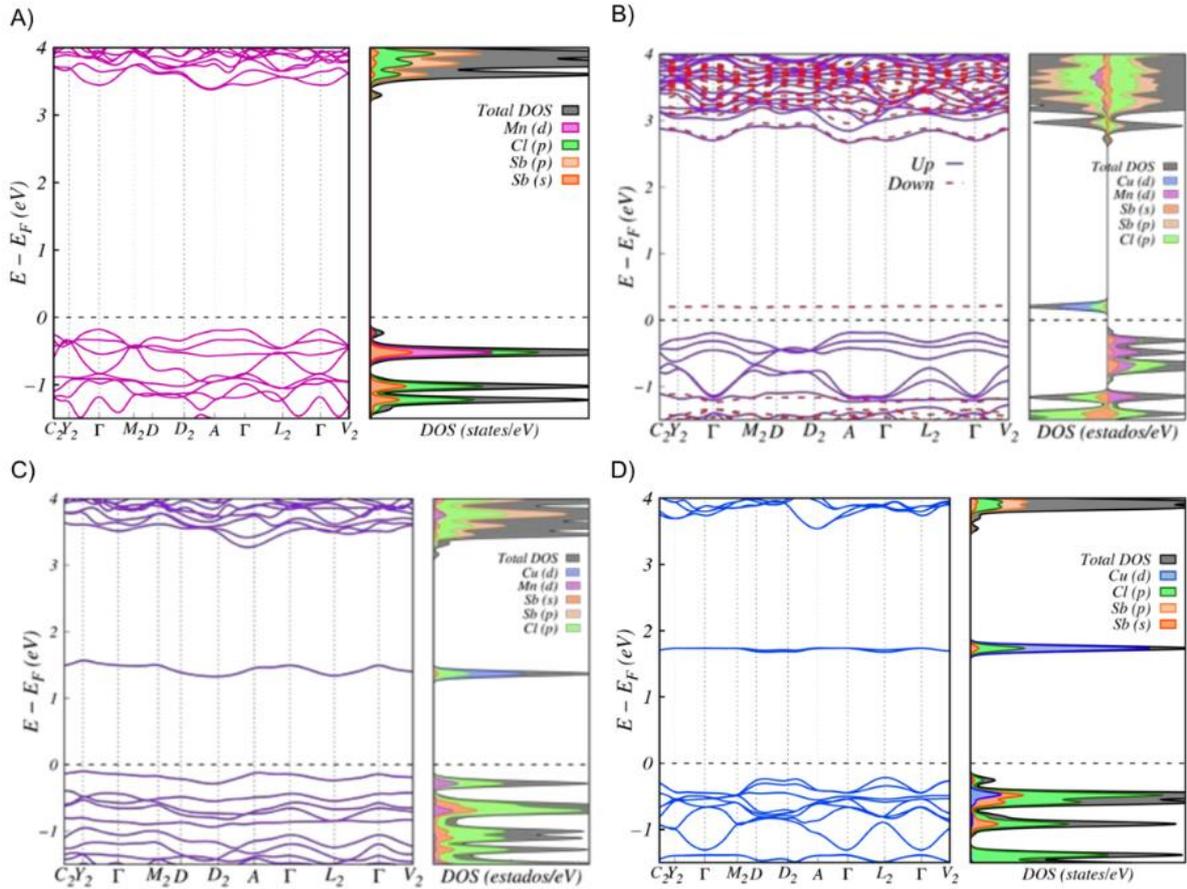


Figura 31. Estructura de bandas, densidad de estados total (DOS) y proyección de la DOS (pDOS) de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ con A) $x = 0.0$, B) $x = 0.25$ (configuración FiM), C) $x = 0.5$ (configuración AFM III) y D) $x = 1.0$. El diagrama de bandas de C) y D) se obtuvo de la tesis de maestría del Mtro. Raúl Cadena.¹⁴⁷

En el caso de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, el borde de la BC se compone de estados $\text{Sb } p\text{-Cl } p$ mientras que el borde la BV se compone de estados $\text{Mn } d\text{-Cl } p\text{-Sb } s$. Esto significa que los estados d del Mn no forman la banda intermedia que se aprecia en la estructura de bandas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Sin embargo, al incorporar el Cu, se forma la banda intermedia (Figura 31-B y C) compuesta mayoritariamente de orbitales de $\text{Cu } d\text{-Cl } p$, lo que explica la formación de la banda situada a ~ 900 nm en los espectros de absorbancia y el drástico cambio de color de los compuestos aún con pequeñas cantidades de Cu. Asimismo, la formación de esta banda explica la ausencia de fotoluminiscencia en los compuestos con Cu. La transición responsable de la emisión de fotoluminiscencia del Mn^{2+} es prohibida, por lo que sólo es posible mediante transferencia de energía hacia los centros de Mn^{2+} . En un modelo idealizado en donde los iones de Mn^{2+} se tratan como centros aislados de emisión en una matriz semiconductor, la transferencia de energía depende de la posición de la transición ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ con respecto de la posición de las bandas y del ancho de la brecha prohibida del semiconductor.¹⁸² Como la banda intermedia disminuye drásticamente el ancho de la brecha, la transferencia de energía se vuelve

prácticamente imposible. En un modelo de bandas, el Mn^{2+} no aporta densidad de estados al borde de la BC por lo que las transiciones radiativas desde el borde de la banda no son posibles.

2.3. Propiedades magnéticas

En el capítulo anterior, se vio que $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ presenta propiedades magnéticas características de un sistema magnético de menor dimensión debido a la estructura laminar que permite aislar cuasi-cadenas unidimensionales de centros de cobre con espín total $S = 1/2$. Se sabe que un factor decisivo en la existencia (o no existencia) de un orden magnético en cristales 3D es la dimensión del espín (n) y la dimensión espacial del material (D).^{171,183} La dimensión espacial es el número de direcciones en las que pueden ocurrir interacciones magnéticas no-nulas entre espines en el sistema (pueden ser no-nulas en un plano o cadenas pero nulas entre los planos o entre las cadenas). En el caso de estas perovskitas laminares, $D = 2$ ya que las distancias entre dos planos de octaedros MCl_6 ($M = \text{Cu}^{2+}$ y Mn^{2+}) son de 13.006 y 12.848 Å, respectivamente, debilitando probablemente las interacciones entre las láminas de espines. A manera de comparación, se han reportado materiales magnéticos 2D con distancias Mn^{2+} - Mn^{2+} entre planos de tan sólo 5.91 Å.¹⁸⁴ En nuestro caso, la distancia es sólo un parámetro tentativo ya que sabemos que el acoplamiento se da mediante superintercambio pero, dado que láminas de vacancias separan los bloques de láminas, es poco probable que exista un camino de superintercambio entre centros de Mn de láminas paralelas. La dimensión del espín (n), se relaciona con el grado de anisotropía en el sistema, es decir, con el número de ejes en los que los espines pueden orientarse. Por ejemplo, para los sistemas de Heisenberg o isotrópicos, $n = 3$. Una característica particular de estos materiales es que, de acuerdo al teorema de Mermin-Wagner, las fluctuaciones térmicas en los sistemas magnéticos 2D isotrópicos de Heisenberg ($n = 3$) destruyen el orden de largo alcance,¹⁸³ aunque esto no significa que este orden sea imposible y en sistemas reales, siempre alcanzan ese estado a bajas temperaturas.

Para analizar el comportamiento magnético de los materiales con Mn, primero se analizaron por medio de EPR a temperatura ambiente y luego se midió la magnetización con respecto de la temperatura para tres concentraciones mixtas y la perovskita de puro Mn (Figura 32). El Mn^{2+} tiene un espín total $S = 5/2$ y un núcleo ^{55}Mn (con 100% de abundancia natural) con $I = 5/2$. Además, sabemos que el Mn^{2+} se encuentra en un campo cristalino octaédrico perfecto por lo que no se esperarían efectos anisotrópicos en el factor g y por lo tanto, se esperaría un espectro con 6 líneas hiperfinas (ver Figura A12). Sin embargo, como se puede observar en la Figura 32, no se distingue una estructura hiperfina, sólo una señal ancha para todas las muestras que contienen Mn^{2+} . Este tipo de señal se atribuye a una interacción de intercambio entre iones Mn^{2+} vecinos que, para estos materiales, se presenta incluso para la perovskita con un contenido de $x = 0.20$.^{185,186} En general, la estructura hiperfina se distingue a bajas concentraciones de iones paramagnéticos, en un régimen diluido en el que no pueden interactuar. Al

aumentar la cantidad de Mn^{2+} (régimen intermedio), la interacción dipolar entre espines se vuelve importante, lo que ensancha las transiciones hiperfinas formando una única señal ancha.^{186,187}

Un experimento interesante sería obtener los espectros de EPR de estos materiales a menores concentraciones de Mn^{2+} para determinar la concentración a partir de la cual la interacción de intercambio supera la interacción espín-núcleo. El espectro de EPR con un contenido de Cu^{2+} de $x = 0.2$ tiene una amplitud ligeramente mayor que el espectro para $x = 0.0$, lo que podría deberse a una diferencia en la cantidad de muestra durante la medición.

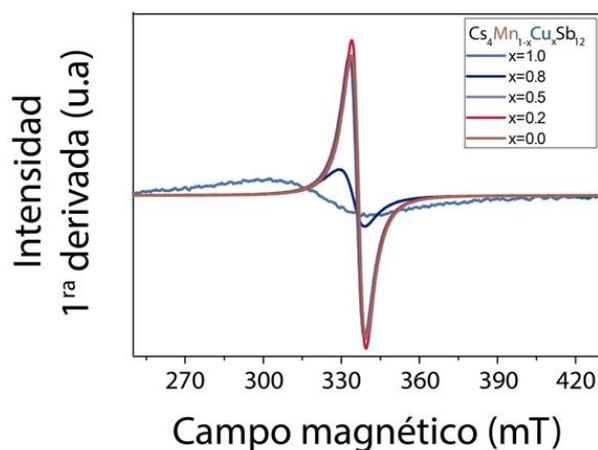


Figura 32. Espectros de EPR en la banda X medidos a temperatura ambiente de las soluciones sólidas $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para varios contenidos de Cu, para la perovskita de Cu ($x = 1.0$), el espectro se amplificó 10 veces.

La señal de EPR del Cu^{2+} en $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ es mucho menos intensa que la del Mn^{2+} en $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$ (por lo que se tuvo que amplificar para comparar sus señales) y no se observa su contribución en los espectros de las muestras con Mn^{2+} . Sin embargo, se observa un ligero aumento en el factor g (de 1.993 para $x = 0.0$ hasta $g = 2.1$ para $x = 1.0$). Esto confirma el cambio en el ambiente local de los iones Mn^{2+} , observado previamente en los difractogramas de PXRD y en absorción.

Las gráficas de susceptibilidad magnética de la Figura 33, muestran que la perovskita $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$ presenta interacciones de intercambio antiferromagnéticas a bajas temperaturas, aunque no se observa la transición al estado ordenada a una temperatura crítica T_N . El comportamiento antiferromagnético se confirma al graficar χT , que para este tipo de materiales, se desvía hacia 0 para temperaturas cerca del cero absoluto. Esta gráfica también permite determinar el momento efectivo μ_{eff} del material ya que $\chi T \propto \mu_{eff}$. En la gráfica, el μ_{eff} máximo corresponde al valor al que tiende la gráfica cuando T aumenta, por lo que para $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, $\mu_{eff} = 5.67\mu_B$, un valor cercano al máximo valor posible para un material con $S = 5/2$, $\mu_{eff} = g^2(S(S + 1))^{1/2} = 5.92\mu_B$ (tomando $g = 2.0$). En cambio, el inverso

de la susceptibilidad χ^{-1} tiene un comportamiento lineal cuyo ajuste arroja una constante de Curie de $C = 4.14 \text{ emu K/mol}$ y una temperatura de Weiss $\theta = -6.9 \text{ K}$. En la aproximación de campo promedio, suponiendo una interacción con 6 vecinos, $\theta(S) = \frac{zS(S+1)J}{3k_B}$ por lo que $J = -0.274 \text{ cm}^{-1} o \frac{J}{k_B} = 0.393 \text{ K}$. A diferencia de la perovskita de puro Cu^{2+} , en la perovskita de puro Mn^{2+} no se aprecia la contribución del estado desordenado de corto alcance (SRO por sus siglas en inglés) en el rango de temperatura del experimento (cuya contribución a la susceptibilidad se observaría como una banda ancha).

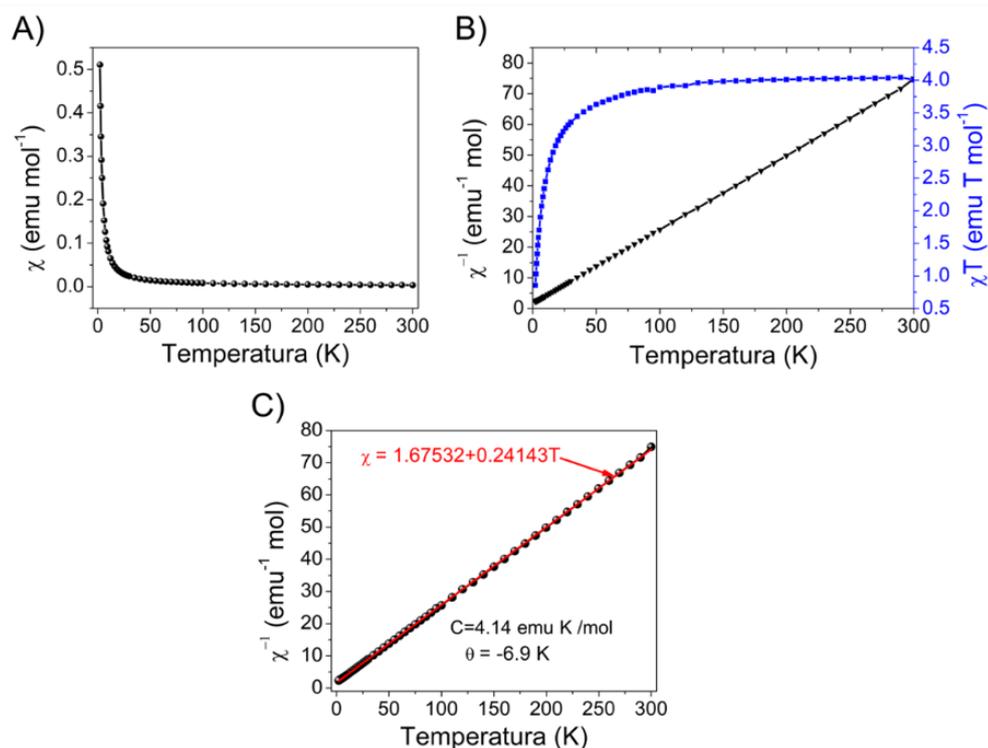


Figura 33. A) Susceptibilidad magnética χ , B) inverso de la susceptibilidad χ^{-1} (negro) y χT (azul), y C) ajuste lineal (rojo) del inverso de la susceptibilidad de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.

En la perovskita de puro Mn^{2+} , los octaedros de MnCl_6 son perfectos haciendo que el traslape de los orbitales $\text{Mn}-\text{Cl}-\text{Sb}-\text{Cl}-\text{Mn}$ sea el mismo entre las cadenas y en las cadenas (Figura 34-C), por lo que no se cumple la condición $J \gg J'$ (donde J es el intercambio en la cadena y J' entre las cadenas) necesaria para estabilizar la cuasi-cadena lineal. En general, existen pocos materiales reportados que presentan magnetismo de tipo Heisenberg 1D con $S = 5/2$ porque las interacciones entre cadenas estabilizan más fácilmente el orden de largo alcance (LRO) en cadenas con espines grandes (clásicos).¹⁷² Sin embargo, este material se puede ver como un antiferromagneto bidimensional de Heisenberg con espín $5/2$ (Figura 34). En estos sistemas, no siempre se observa la contribución del SRO (banda ancha en la susceptibilidad) como en $[\text{CuX}(\text{pyz})_2](\text{BF}_4)$ ¹⁸⁸ o $\text{Ba}_8\text{MnNb}_6\text{O}_{24}$,¹⁸⁹ aunque también cabe la posibilidad

de que su comportamiento magnético sea característico de un sistema 3D, por lo que la aproximación de campo promedio daría una buena aproximación del intercambio en este material.¹⁹⁰

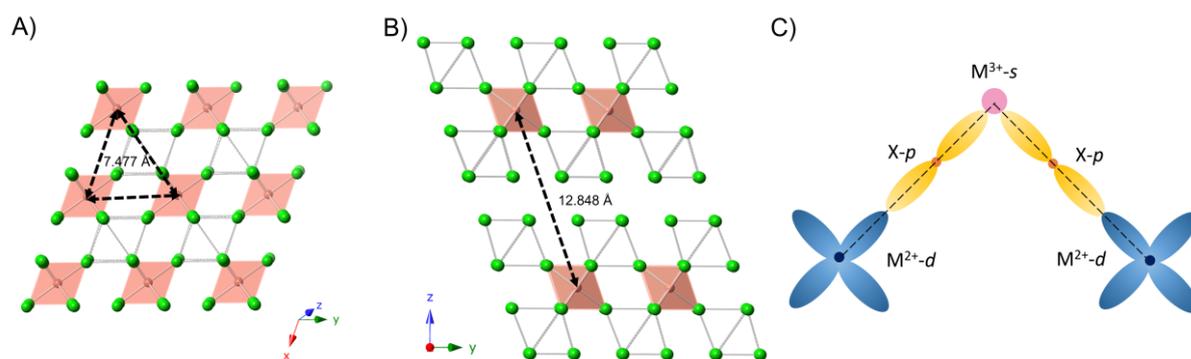


Figura 34. Estructura magnética de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$. A) Interacción del Mn^{2+} central con 6 vecinos en el plano xy , B) estructura magnética en el plano yz que muestra la distancia entre planos de Mn y C) orbitales responsables del superintercambio entre pares de Mn^{2+} .

Una vez que se determinó el comportamiento magnético de los materiales en los extremos, se investigó el comportamiento de los materiales intermedios con contenidos de Cu^{2+} de $x = 0.8, 0.5$ y 0.2 (Figura 35). Estos materiales intermedios se clasifican como sistemas magnéticos mixtos o sistemas magnéticos aleatorios regulares que mezclan dos sistemas magnéticos diferentes, en este caso, sistemas magnéticos con $S = 1/2$ y $S = 5/2$ (este último generalmente se considera como un espín clásico). Además, estas dos mezclas tienen distintos tipos de anisotropía magnética, uno es una cuasi-cadena lineal de Heisenberg y el otro es un sistema tridimensional clásico, aunque ambos presentan una interacción AFM a bajas temperaturas. Esta interacción es de tipo AFM III, de acuerdo a los cálculos teóricos, en donde las que las cadenas de octaedros de $[\text{MnCl}_6]$ exhiben un ordenamiento antiferromagnético en la dirección $[010]$.¹⁴⁶ En los sistemas mixtos, se espera una competencia entre las varias interacciones magnéticas que dependen de la magnitud de las interacciones $J_{\text{Mn-Mn}}$, $J_{\text{Mn-Cu}}$ y $J_{\text{Cu-Cu}}$ y de la concentración de los iones magnéticos.^{170,191-195}

Este tipo de sistemas se dividen en dos categorías dependiendo de la concentración de la impureza. Partiendo de la perovskita de $\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuCl}_{12}$, para regímenes diluidos o de tipo “enlace débil”, las cadenas de Cu^{2+} se dividen en segmentos de cadena conectados por impurezas de Mn^{2+} (que en principio no interactúan entre ellas), por lo que la interacción magnética entre cadenas se hace mediante uno o varios Mn^{2+} . Los resultados de EPR indican que para las concentraciones que se consideraron en estos experimentos, este no es el caso, ya que los centros de Mn^{2+} claramente están interactuando entre ellos. A mayores concentraciones de Mn^{2+} o régimen de “percolación”, se forman cúmulos de centros Mn^{2+} y Cu^{2+} .^{195,196} Límite de percolación para una red triangular es de $p_c = 0.500$ de acuerdo a¹⁹⁷

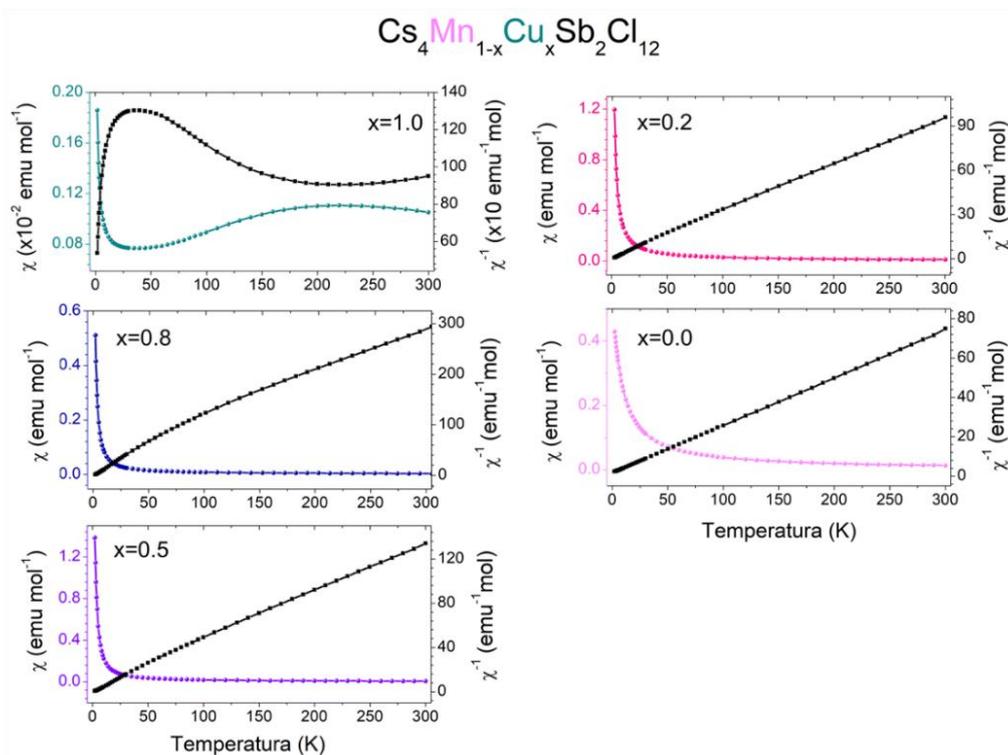


Figura 35. Gráficas de χ y su inverso para las soluciones sólidas de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ y 0.0 .

Al graficar el inverso de la susceptibilidad para los compuestos con Mn y Cu, se puede notar que a altas temperaturas tienen un comportamiento típico de antiferromagnético que sigue la ley de Curie-Weiss. Sin embargo, a menores temperaturas χ^{-1} se desvía ligeramente del comportamiento ideal, mostrando una “mayor interacción paramagnética” que se ha atribuido a la presencia de espines no compensados.¹⁹⁸ Este comportamiento anómalo se expresa a mayores temperaturas conforme aumenta la concentración de Cu^{2+} . Un comportamiento similar se ha reportado en varias soluciones sólidas con matrices diamagnéticas y con matrices AFM que presentan cambios de fase.^{198–200} A partir del ajuste lineal de las curvas de χ^{-1} a altas temperaturas, se obtienen las temperaturas de Curie θ para varios contenidos de Cu^{2+} (Figura 36-A). Claramente se observa que θ se multiplica por un factor de 6 para un contenido de $x = 0.8$, lo que significa que la interacción de intercambio entre los iones del material aumenta en la misma proporción. Luego, después de alcanzar ese máximo, la interacción vuelve a disminuir para la perovskita de puro Cu. Esta variación en la magnitud del intercambio magnético se puede correlacionar también con los cambios de fase que sostienen los materiales al aumentar el contenido de Cu, ya que para $x < 0.4$ (fases trigonales) θ disminuye lentamente, luego para $0.4 < x < 0.8$ (fases desordenadas) la constante disminuye drásticamente hasta -59 K, y finalmente, para $x > 0.8$ vuelve a haber un aumento drástico hasta -9.4 K (fases monoclinicas). Este comportamiento es un tanto

sorprendente porque ninguno de los dos materiales extremos presenta la magnitud de la interacción que presentan las combinaciones de ambos materiales.

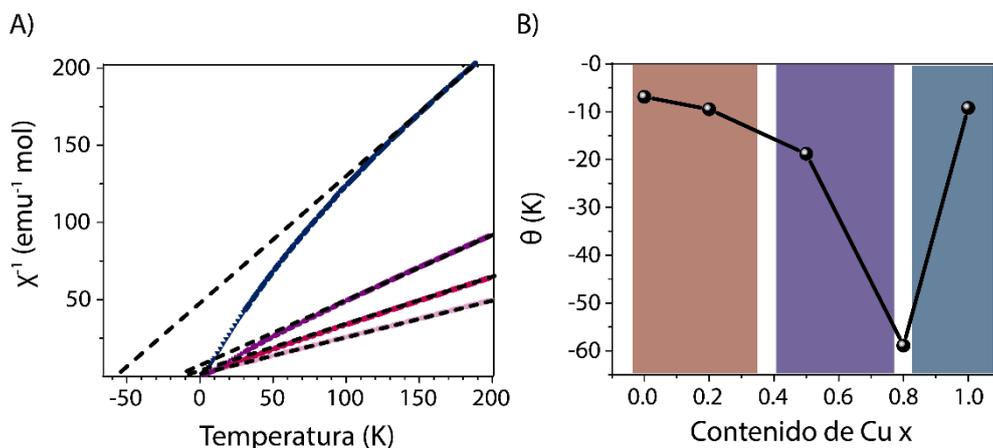


Figura 36. A) Ajuste lineal de χ^{-1} a altas temperaturas de las soluciones sólidas de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ y 0.0 . B) Temperaturas de Curie obtenidas a partir del ajuste lineal.

Finalmente, es interesante mencionar que los materiales con $x = 0.5$ y 0.8 , se podrían ver como una serie de cadenas ferrimagnéticas con espines $1/2$ y $5/2$ alternados suponiendo que los centros metálicos se acomodan de manera alternada, lo que no es totalmente increíble basándose en argumentos de repulsión electrónica. En este caso, la intensidad de χT disminuye conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un mínimo y luego vuelve a divergir al seguir disminuyendo la temperatura (Figura A13). Este mínimo correspondería a un estado de orden de corto alcance en donde los espines de los centros magnéticos adyacentes son anti-paralelos, pero no hay correlación entre las unidades vecinas.^{173,201}

2.4. Estabilidad de la familia $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

Al igual que su análogo de Cu, la perovskita de Mn es estable en condiciones de humedad relativa de hasta 50% (Figura 37). El análisis termogravimétrico de los compuestos indica que los materiales intermedios se descomponen alrededor de $230\text{ }^\circ\text{C}$, independientemente de la cantidad de Cu (ver Figura A14) y no sufren cambios de fase en el rango de temperaturas de $-85\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Al igual que $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, los materiales intermedios se pueden sintetizar por el método de síntesis en estado sólido (ver Figura A9), indicativo de su estabilidad.

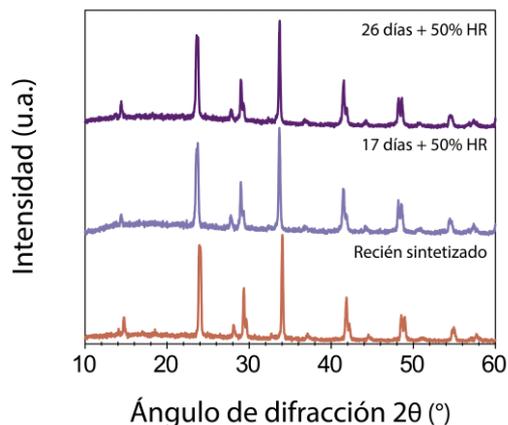


Figura 37. Patrones PXRd de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ en condiciones hasta 50% humedad relativa después de 17 días y 26 días.

2. 5. Conclusiones

En este capítulo, se demostró que es posible incorporar nuevos elementos en el sitio del metal divalente y formar soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ con $0 \leq x \leq 1$ con estas perovskitas dobles laminares orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$. Esta sustitución permitió modular sistemáticamente las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de los materiales, mostrando un amplio rango de posibles aplicaciones más allá de absorbentes como celdas solares: desde fotoluminiscencia hasta materiales magnéticos bidimensionales. Esta diversidad de propiedades aunada a su estabilidad a la humedad y luz, demuestra el potencial de esta familia de perovskitas en aplicaciones optoelectrónicas, lo que nos alentó a seguir explorando nuevos materiales y sus propiedades optoelectrónicas y magnéticas.

Capítulo 3. Expandiendo la familia de perovskitas orientadas en la dirección <111>

En capítulos anteriores, se describió la estructura y las propiedades optoelectrónicas y magnéticas de una nueva familia de perovskitas laminares con fórmula general $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ con $0 < x < 1$. Además de ser muy estables a la humedad y luz, se demostró que es posible controlar la cantidad de metal divalente que se incorpora en la estructura por medio de un método sencillo de síntesis, y que se pueden formar soluciones sólidas para cualquier concentración del metal divalente (desde concentraciones en el rango de dopantes menores al 10%, hasta soluciones sólidas). Esto a su vez permitió modular la estructura electrónica de los materiales y, por ende, sus propiedades ópticas y magnéticas. Continuando con la búsqueda de nuevos materiales en esta familia de perovskitas y explorando su diversidad química, en este capítulo se presenta un método exploratorio acelerado que permite descartar materiales mediante criterios estructurales y termodinámicos. Este método desembocó en la síntesis de cinco nuevos materiales.

3.1. Predicción de nuevas estructuras por cálculos teóricos

Las combinaciones posibles para formar perovskitas laminares de la forma $\text{A}_4\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{X}_{12}$ es enorme cuando se consideran los posibles elementos que podrían ocupar cada una de las posiciones: A^+ , M^{2+} , M^{3+} y X^- . Algunos de los posibles elementos para estas posiciones se muestran en la Figura 38. Desde el punto de vista experimental, probar cada una de las posibles permutaciones requeriría una cantidad de tiempo, dinero y esfuerzo considerable. Es por esto que, para hacer la búsqueda de nuevos compuestos más eficiente, y determinar si las estructuras consideradas son viables, es necesario implementar un método que evalúe su estabilidad estructural y termodinámica. El método que se implementó fue inicialmente propuesto por J. Xiu.¹⁶³ Este método se basa en filtros sucesivos que van descartando estructuras hasta obtener los materiales potencialmente estables con las características esperadas. En este caso, sólo se buscaba determinar las estructuras potencialmente estables y sintetizar esas estructuras. Los cálculos teóricos fueron llevados a cabo por el M. en C. Raúl Torres Cadena y se pueden consultar con más detalle en su tesis de maestría.¹⁴⁷

El primer filtro evalúa la estabilidad cristalográfica de los materiales en la estructura de perovskita, para esto se utiliza un criterio de Goldschmidt empírico adaptado a las perovskitas laminares con la forma $\text{A}_4\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{X}_{12}$ como se vio en el capítulo 1, sección 1.4. Las estructuras estables deben cumplir con los criterios $0.81 < t_{\text{eff}} < 1.11$ y $0.41 < \mu_{\text{eff}} < 0.90$. La Figura 39 muestra los valores de tolerancia vs el factor octaédrico para 90 perovskitas con fórmula $\text{A}_4\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{X}_{12}$ ($\text{A} = \text{Rb}^+$ y Cs^+ ; $\text{M}^{2+} = \text{Ti}^{2+}$, V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} ; $\text{M}^{3+} = \text{Sb}^{3+}$ y Bi^{3+} ; $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- y I^-).

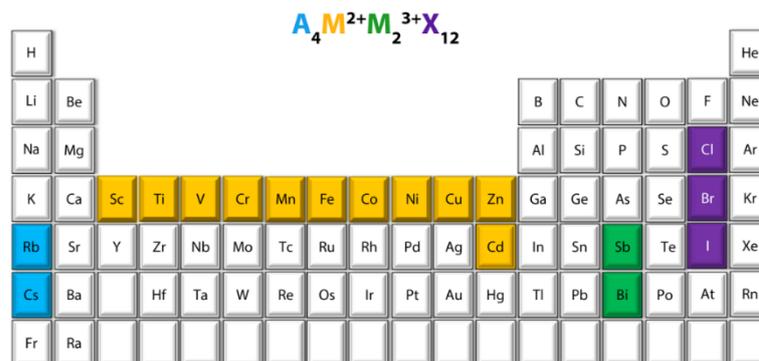


Figura 38. Elementos que se consideraron para la predicción de nuevas estructuras tipo $A_4M^{2+}M_2^{3+}X_{12}$: en azul los elementos considerados para A, en amarillo los metales divalentes, en verde los metales trivalentes y en morado los haluros.

En la Figura 39, se puede observar que la mayoría de los cloruros con Sb cumplen con los criterios de estabilidad, que el único bromuro estable es $Cs_4CdSb_2Br_{12}$ y que ningún ioduro con Sb se encuentra dentro del área de estabilidad. Esto se debe a que se necesitan cationes M^{3+} más grandes para estabilizar las estructuras con haluros más pesados. Por otro lado, todas las estructuras con Bi^{3+} se encuentran dentro de la zona de estabilidad, lo que se puede atribuir a que los enlaces $Bi-X$ son más largos, pero también pone en duda los límites de estabilidad y lleva a preguntarse si los límites deberían ser reevaluados (la respuesta es probablemente sí). Hay que recordar que estos límites se obtuvieron a partir de estadísticas de perovskitas cúbicas, pero a medida que el número de perovskitas laminares aumente, estos límites se podrán reajustar específicamente para esta familia.

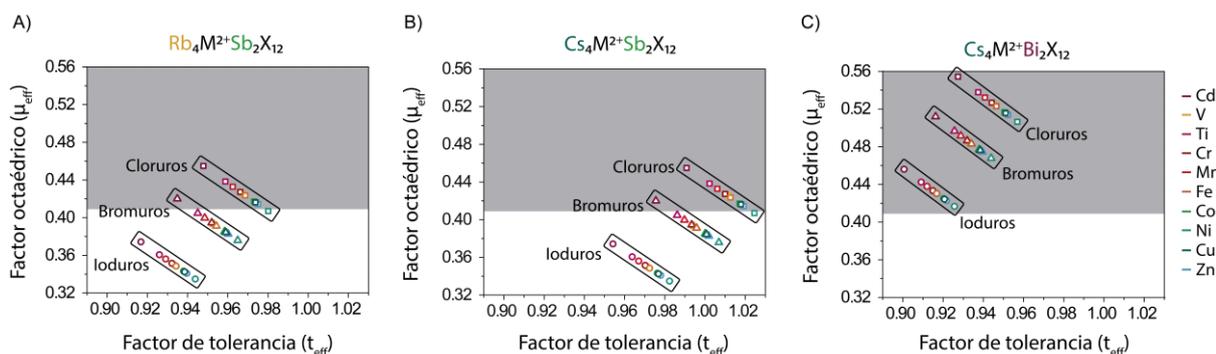


Figura 39. Factor de tolerancia vs factor octaédrico de los 90 candidatos. El área gris indica el área estable de (estabilidad estructural) las perovskitas: A) $Rb_4M^{2+}Sb_2X_{12}$, B) $Cs_4M^{2+}Sb_2X_{12}$ y C) $Cs_4M^{2+}Bi_2X_{12}$.

De las 90 estructuras que se consideraron inicialmente, sólo 27 resultaron estables bajo el criterio de empaquetamiento iónico de Goldschmidt. El siguiente paso en el método fue evaluar la estabilidad de formación de estas estructuras. Debido a restricciones computacionales, sólo se hicieron los cálculos para las estructuras con cloruros. Para este segundo criterio, se calcularon las energías de formación

(ΔH) de los candidatos y se compararon con respecto de las energías de los posibles productos de descomposición (Figura 40), incluyendo los materiales ya sintetizados con Cu^{2+} y Mn^{2+} . ΔH se define como la diferencia de energía entre los productos de descomposición y la perovskita, es decir que cuando $\Delta H < 0$, los productos de descomposición son más estables que la perovskita. Para los productos de descomposición, se tomaron en cuenta productos binarios y ternarios. Como se puede apreciar en la Figura 39, los dos miembros confirmados en esta familia, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, son estables de acuerdo con los cálculos, lo que válida en cierto grado el método. El método predice 28 candidatos estructuralmente estables, de los cuales 11 son termodinámicamente estables (para $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ y Cd^{2+} ; para $\text{Rb}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ y Cu^{2+} ; para $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ y Cd^{2+}). Dos de esos 11 materiales ($\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$) ya habían sido previamente sintetizados y caracterizados experimentalmente por lo que se procedió a intentar sintetizar los otros nueve candidatos. Además, los cálculos teóricos sugieren que todos estos materiales tendrían una brecha prohibida directa, como se puede observar en los diagramas de bandas de la referencia ²⁰². Cabe mencionar que los cálculos de Huang y colaboradores, también predijeron que $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ son semiconductores estables de brecha directa.¹⁶³ Y. Lin y colaboradores también predicen la existencia de estas perovskitas, pero sus estudios teóricos consideran una estructura cúbica ligeramente distinta a la aquí propuesta.¹²⁶

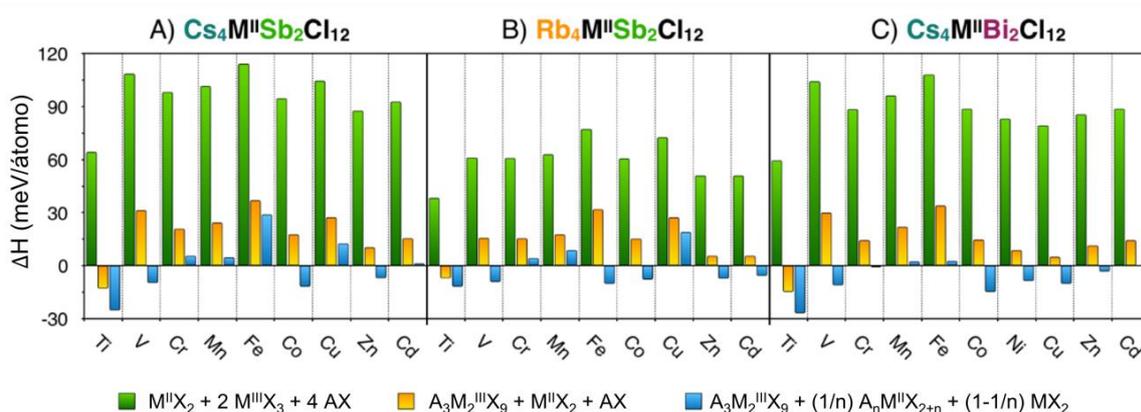


Figura 40. Energías relativas de descomposición calculadas a partir de DFT para las 27 estructuras. En el caso de $\text{M}^{2+} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Cd se utilizó AM^{2+}X_3 como compuesto ternario, cuando $\text{M}^{2+} = \text{Cr}$ y Zn , se utilizó $\text{A}_2\text{M}^{2+}\text{X}_4$ como compuesto ternario. A) $\text{Cs}_4\text{M}^{2+}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, B) $\text{Rb}_4\text{M}^{2+}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ y C) $\text{Cs}_4\text{M}^{2+}\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$.

3.2. Síntesis y estructura de las nuevas perovskitas

Las nuevas estructuras se intentaron sintetizar en estado sólido, precipitación en ácido concentrado o en metanol, aunque, como ya se mencionó en capítulos anteriores, con los métodos por precipitación se suelen producir fases puras. Finalmente, de las nueve estructuras estables propuestas, se lograron sintetizar 5 nuevas estructuras: $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y

Rb₄MnSb₂Cl₁₂, las tres primeras por precipitación en HCl concentrado y las dos últimas por precipitación en metanol. Desafortunadamente, no se pudieron sintetizar los materiales con Cr²⁺ (Cs₄CrSb₂Cl₁₂, Rb₄CrSb₂Cl₁₂) o Fe²⁺ (Cs₄FeSb₂Cl₁₂, Rb₄FeBi₂Cl₁₂), lo cual se puede atribuir a dos factores principales: primero, estos dos metales en estado de oxidación 2+, se oxidan fácilmente por lo que es difícil mantenerlos en el estado divalente, y segundo, a diferencias en las solubilidades en disolventes como metanol. Y tercero, quizá las condiciones de síntesis que se intentaron fueron inadecuadas.

Tabla 6. Grupo espacial y parámetros de la celda unidad de Cs₄CdSb₂Cl₁₂, Cs₄MnBi₂Cl₁₂ y Cs₄CdBi₂Cl₁₂ obtenidos a partir del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

	Cs ₄ CdBi ₂ Cl ₁₂	Cs ₄ CdSb ₂ Cl ₁₂	Cs ₄ MnBi ₂ Cl ₁₂
<i>Celda Unidad</i>			
Grupo espacial	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Parámetros de la celda	a = b = 7.5903(2)	a = b = 7.5930(1)	a = b = 7.5446(1)
	c = 37.1638(14)	c = 36.8442(11)	c = 36.9099(11)
V(Å ³)	1854.25(10)	1839.61(8)	1819.47(7)
Z	3	3	3

Al igual que sus contrapartes con Cs, las perovskitas de Rb₄CuSb₂Cl₁₂ y Rb₄MnSb₂Cl₁₂ son negra y blanca con una coloración rosa, respectivamente. Por su parte, las perovskitas con Cs₄CdSb₂Cl₁₂ y Cs₄CdBi₂Cl₁₂ son blancas y Cs₄MnBi₂Cl₁₂ es blanca con una leve coloración rosa. La estructura de los materiales con Cs se determinó a partir de PXRD mediante refinamiento de estructuras por el método de Rietveld (Tabla 6). Los difractogramas de polvos de estos materiales se muestran en la Figura 41. Estas estructuras tienen la misma estructura laminar que los materiales descritos en capítulos anteriores ya que todos pertenecen a la familiar de las perovskitas orientadas en la dirección <111> y comparten el grupo espacial $R\bar{3}m$ (Figura 41-C y D). Los materiales tienen patrones de difracción similares porque todas las estructuras pertenecen al mismo grupo espacial (excepto por Cs₄CuSb₂Cl₁₂), pero los patrones de difracción de los materiales con Sb presentan dobles reflexiones en 23.5°, 29°, 41.5°. Por ejemplo, el pico de difracción más intenso para todas las perovskitas se encuentra en alrededor de 23.5° y corresponde a los planos (110) y (108). En los materiales con Bi, la diferencia entre los dos planos es de 0.05° por lo que no se distinguen dos picos diferentes. En cambio, en las estructuras con Sb, la diferencia entre los mismos planos es de 1.44°, lo que hace visible el desdoblamiento de los dos picos de difracción o la “doble reflexión” (Figura 42). El radio iónico de los cationes aumenta como sigue: Cu < Sb < Mn < Cd < Bi, y esto se refleja en el corrimiento de los picos de difracción y en el cambio de los volúmenes de las celdas unitarias calculados a partir del refinamiento (Tabla 6). Por ejemplo, la celda unidad más grande corresponde a la perovskita de Cs₄CdBi₂Cl₁₂ (que contiene los dos metales con los radios iónicos más grandes) tiene los parámetros de red más grandes de entre todos las perovskitas, lo que se refleja en el corrimiento de los picos de difracción hacia mayores ángulos (Figura 41-B). De acuerdo al

refinamiento, los octaedros $[M^{2+}Cl]_6$ de las tres estructuras con Cs son perfectos (no presentan distorsión de JT), y en $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, la distancia de enlace Cd–Cl es mayor (2.59 Å) que en $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ (2.57 Å). En cambio, las dos distancias de enlace $M^{3+}-Cl$ de los octaedros $M^{3+}Cl_6$ varían significativamente dependiendo de la estructura (Figura 41-C y E).

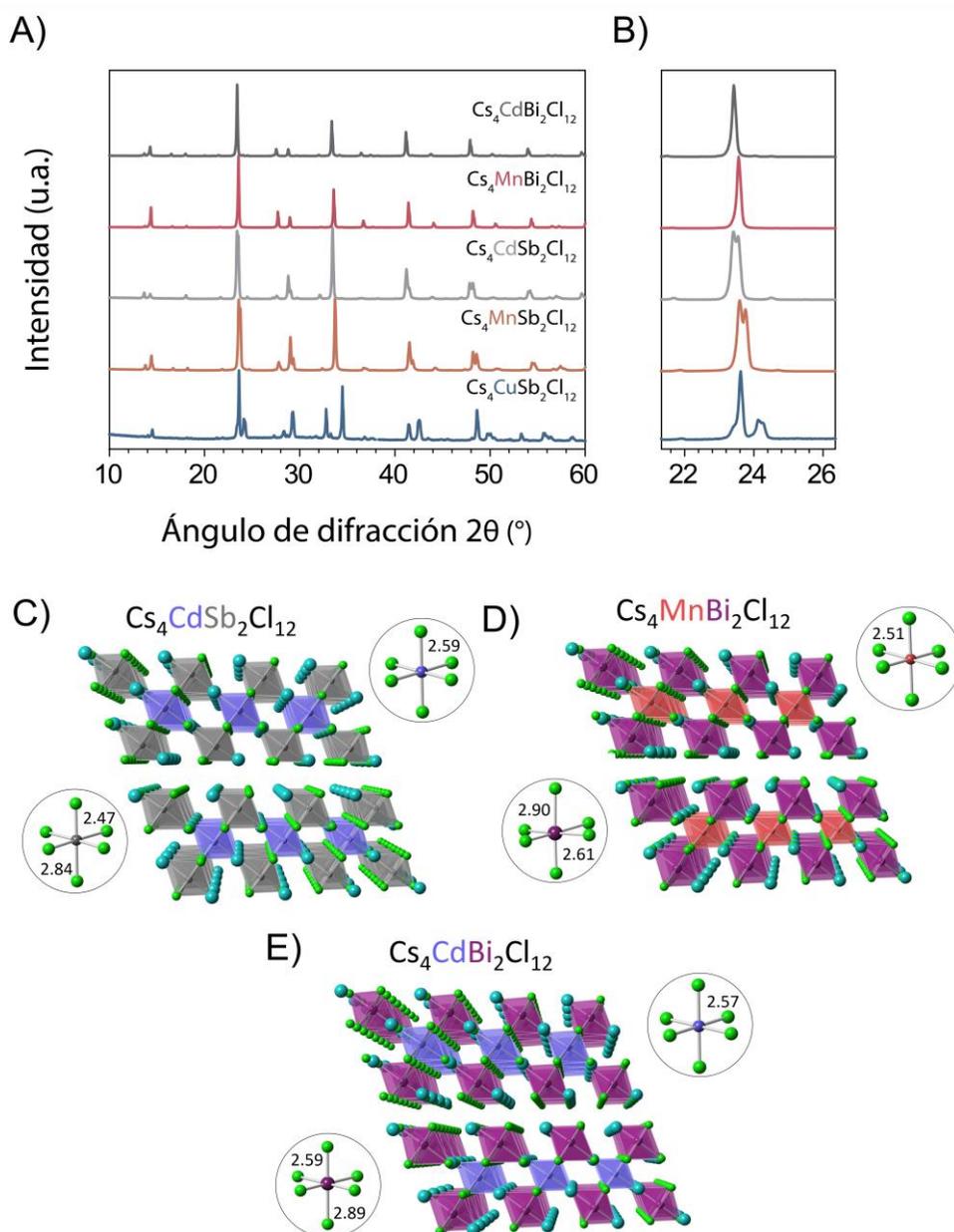


Figura 41. A) Comparación de los patrones PXRD de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ con respecto de los materiales reportados previamente ($Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$). B) Acercamiento de los picos de difracción a $\sim 24^\circ$. C) Estructuras de $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ y las respectivas distancias de enlace $M^{2+}-Cl$ y $M^{3+}-Cl$ en los recuadros circulares. Los átomos de Cs y Cl están representados por esferas azules y verdes, respectivamente; los poliedros de coordinación de Sb, Mn, Bi, Cd se muestran en gris, rosa, vino y lavanda, respectivamente.

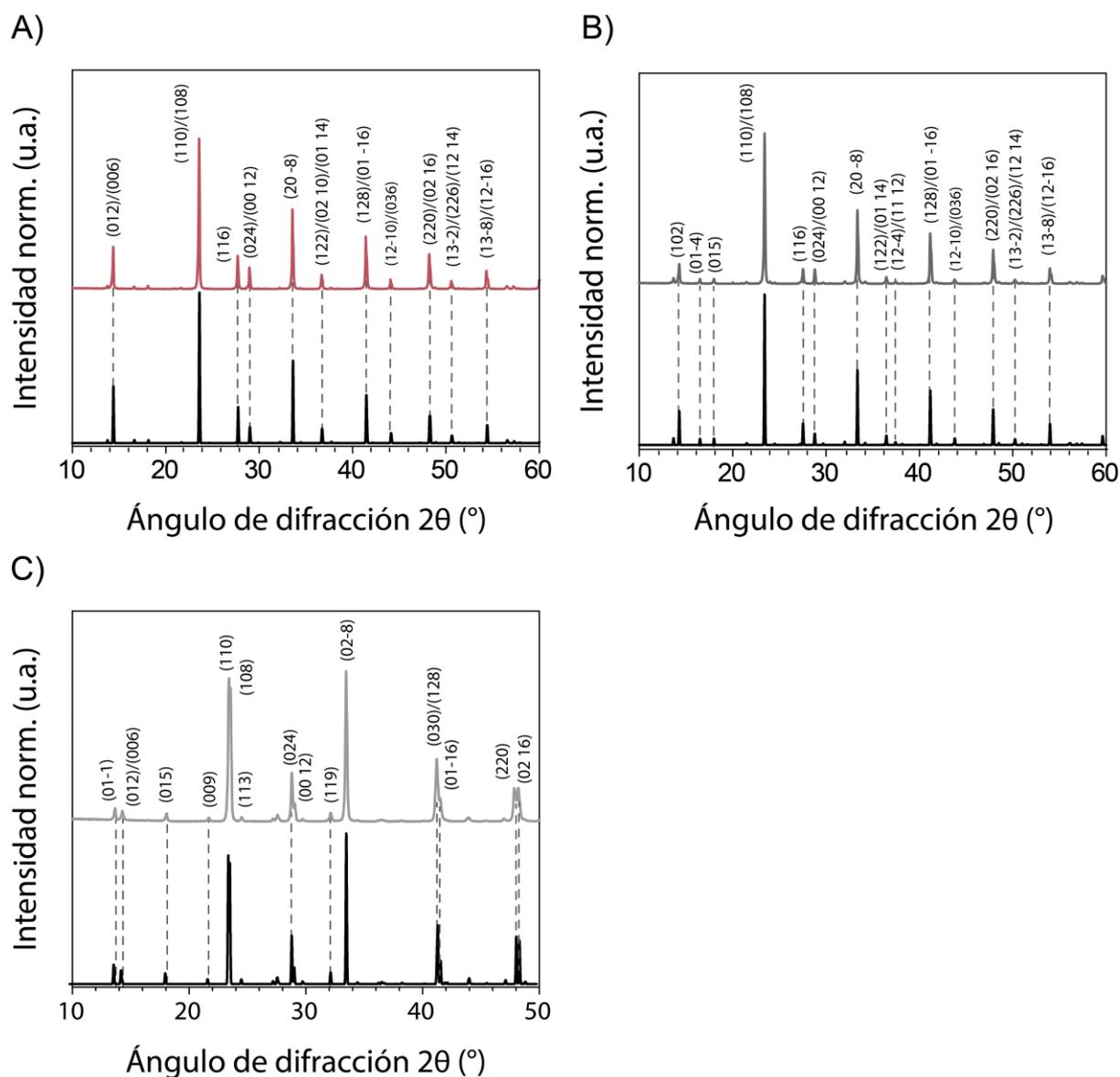


Figura 42. Comparación entre los patrones de PDRX teórico y experimental de A) $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, B) $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ y C) $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, y su respectiva indexación.

Con respecto de las estructuras con Rb, no fue posible determinar con certeza su estructura ya que se descomponen relativamente rápido en una atmósfera de aire y humedad, probablemente debido a que las sales de Rb suelen ser más higroscópicas y volátiles. Aunque se intentó sintetizarlas por el método de precipitación en HCl concentrado, nunca se obtuvo el producto deseado. No fue hasta que se disolvieron RbCl, SbCl₃ y MnCl₂ en metanol y se evaporó el solvente hasta sequedad, que precipitaron las perovskitas Rb₄CuSb₂Cl₁₂ y Rb₄MnSb₂Cl₁₂. Cabe mencionar que cuando el solvente no se evapora completamente, los materiales se descomponen rápidamente al exponerse a aire húmedo (humedad relativa de ~ 40%), especialmente la perovskita con Mn²⁺, que llega a descomponerse después de unos minutos de formarse. A pesar de esto, se lograron obtener patrones de PXRD mediante escaneos rápidos

(Figura 43), lo que permitió determinar la celda unidad y los grupos espaciales por medio de un ajuste de LeBail (Tabla 7). Esto nos permitió determinar que también presentan la estructura laminar que las otras estructuras (Figura 43-C y D).

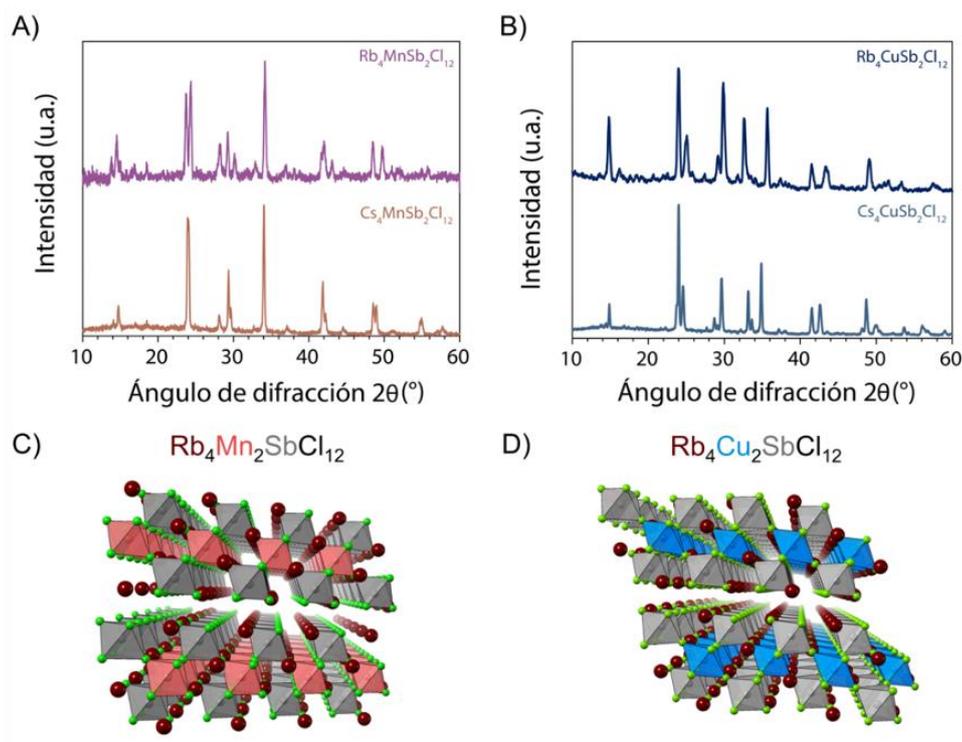


Figura 43. A) y B) son los patrones de difracción de rayos X de las estructuras con Rb. C) y D) representan las estructuras: los átomos de Rb y Cl están representados por esferas vino y verdes, respectivamente; los poliedros de coordinación de Sb, Mn y Cu se muestran en gris, rosa y azul, respectivamente.

En comparación con sus análogos con Cs (Figura 41) y a pesar de que los patrones de difracción de estos materiales son bastante similares, las perovskitas con Rb presentan algunos picos de difracción adicionales, probablemente por la presencia de fases secundarias que no pudieron identificarse. Otra posible explicación para los picos adicionales es que la diferencia de radios iónicos del Rb y del Cs podría estar provocando una mayor distorsión o inclinación de los octaedros, disminuyendo la simetría del cristal (similar a lo que sucede con la perovskita de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$) como se ha reportado en otras perovskitas.²⁰³ Otro indicio de que el compuesto con Rb y Cu es una perovskita laminar, es su color negro, un color totalmente diferente de los reactivos con los que se sintetizó (RbCl y SbCl_3 son compuestos blancos y CuCl_2 es café o verde cuando se hidrata), o incluso de posibles productos ternarios alternos de formación como RbCuCl_3 (color verde)²⁰⁴ o Rb_2CuCl_4 (color rojo-café).²⁰⁵ Para determinar las estructuras de Rb, sería ideal obtener monocristales de estos materiales para poder determinar su estructura por SCXRD. Desafortunadamente, hasta el momento, no ha sido posible obtenerlos.

Tabla 7. Parámetros de celda obtenidos para los materiales de Rb a partir del refinamiento de LeBail.

	Rb₄CuSb₂Cl₁₂	Rb₄MnSb₂Cl₁₂
<i>Celda unitaria</i>		
Grupo espacial	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
Parámetros de la celda en Å	a = 13.161	a = 13.127
	b = 7.400	b = 7.359
	c = 12.872	c = 12.996
	β = 111.65	β = 111.57

3.3. Estabilidad de los materiales

Las perovskitas que contienen Cs son estables hasta temperaturas de 200 °C (Cs₄CdSb₂Cl₁₂) y 350 °C (Cs₄MnBi₂Cl₁₂ y Cs₄CdBi₂Cl₁₂) como lo muestran sus termogramas (Figura 44-A y C). Además, no muestran transiciones de fase en un rango de -85 °C hasta 200 °C o 300 °C, como se puede ver en los resultados de DSC (Figura 44-D y F). Asimismo, toleran muy bien la humedad y la luz ya que los patrones de difracción de polvos no muestran la formación de fases secundarias incluso después de una exposición a estas condiciones por hasta 7 meses (Figura 45).

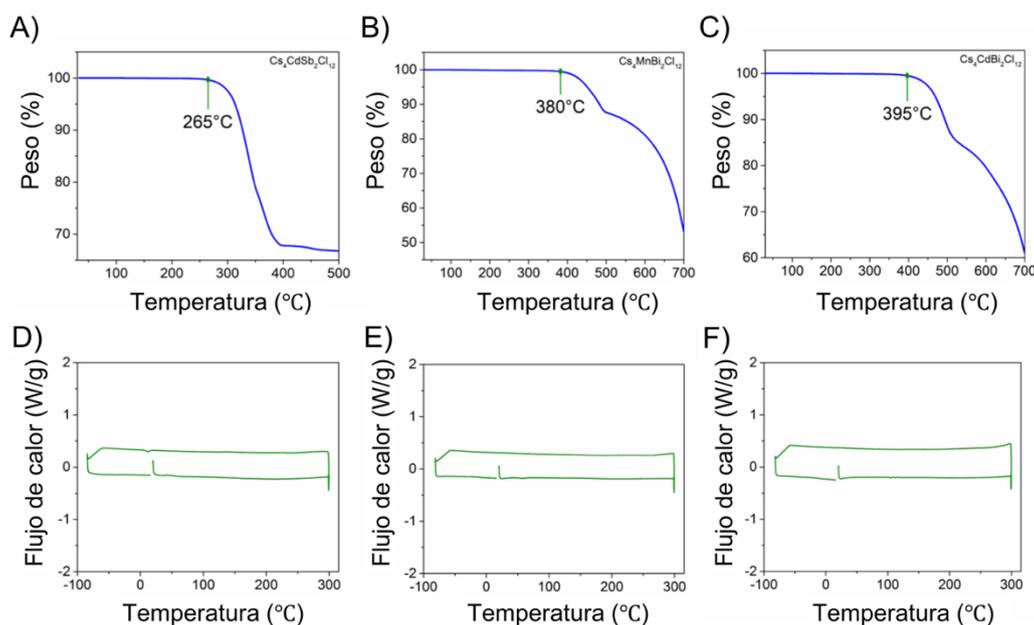


Figura 44. TGA de A) Cs₄CdSb₂Cl₁₂, B) Cs₄MnBi₂Cl₁₂ y C) Cs₄CdBi₂Cl₁₂. Escaneo por calorimetría diferencial de D) Cs₄CdSb₂Cl₁₂, E) Cs₄MnBi₂Cl₁₂ y F) Cs₄CdBi₂Cl₁₂.

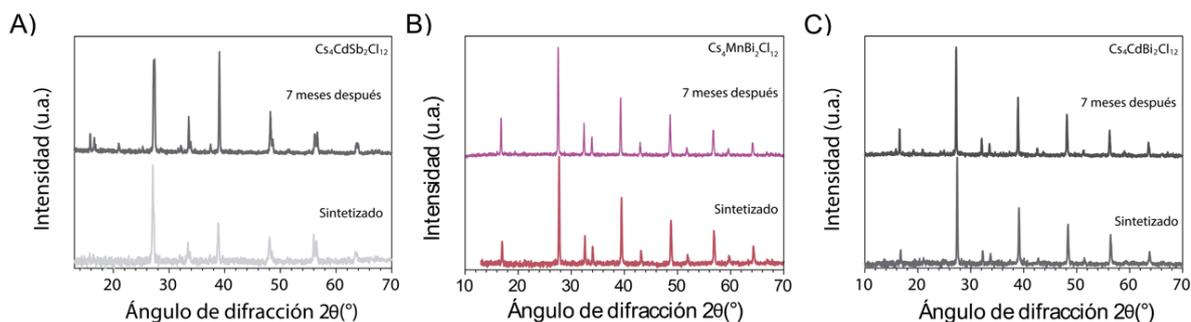


Figura 45. Patrones de difracción de rayos X de los polvos recién sintetizados y 7 meses después de: A) $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, B) $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y C) $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$.

En cuanto a las perovskitas con Rb, como ya se mencionó anteriormente, no son tan estables como sus contrapartes con Cs. Como se puede observar en los termogramas, estos materiales se empiezan a descomponer a una temperatura de alrededor de $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 46). Para $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, si durante la síntesis se evaporó por completo el metanol, a los 5 días todavía mantiene su estructura (aunque si hay algunos cambios en las intensidades) como se puede observar en la Figura 47-A. Sin embargo, a los 2 meses, aunque todavía se pueden observar los picos de difracción de la perovskita, se han formado fases secundarias que no ha sido posible identificar. En cuanto a la perovskita $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, después de dos meses toda traza de la estructura original se ha perdido, básicamente el compuesto se ha descompuesto por completo de acuerdo a su patrón de difracción (Figura 47-B).

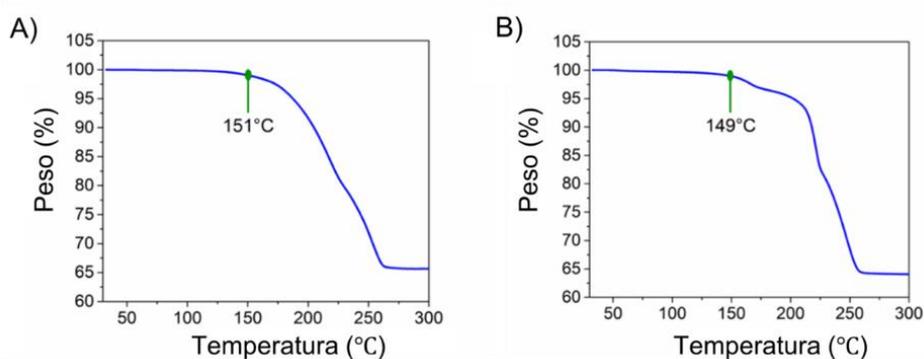


Figura 46. Termogramas de: A) $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y B) $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.

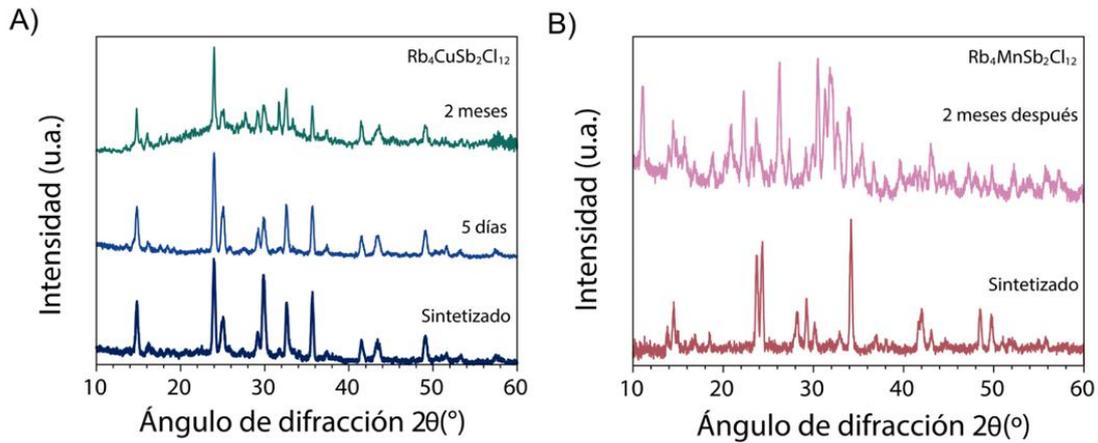


Figura 47. Patrones de PXRD de las perovskitas recién sintetizadas y después de dos meses para A) $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y para $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.

3.4. Propiedades ópticas

Todos los materiales, excepto por la perovskita de $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, presentan una absorción característica de un semiconductor de brecha ancha cercanos a 3.0 eV (Tabla 9). Por otro lado, $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ es un sólido con una brecha más angosta, de alrededor de 0.9 eV, muy similar a la de su contraparte con Cs, $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ que tiene una brecha de 1.0 eV, lo que sugiere que el catión A no juega un papel significativo cerca de los bordes de las bandas en estos materiales. Lo anterior es consistente con la $p\text{DOS}$ calculada para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y discutida en el capítulo 1. En cuanto a la naturaleza de la transición óptica, directa o indirecta, los cálculos sugieren que la mayoría son semiconductores directos, pero se requieren más estudios para determinarlo inequívocamente.

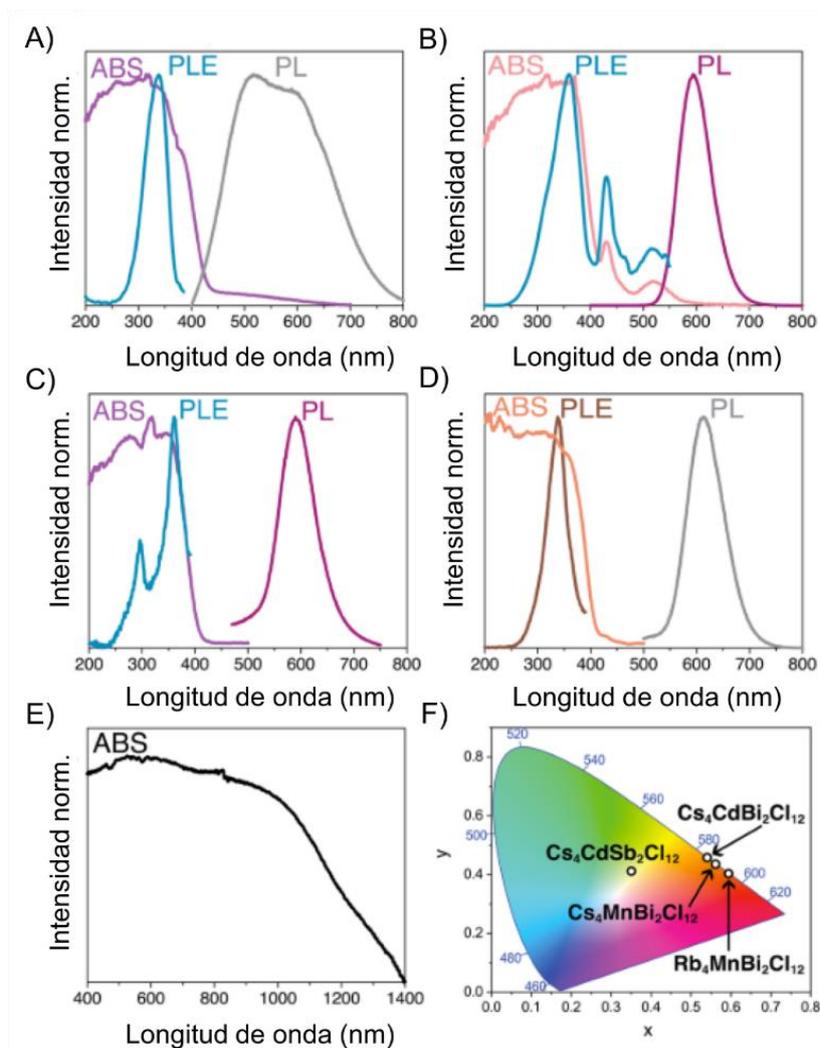


Figura 48. Espectros de absorción (ABS), fotoluminiscencia (PL) y excitación (PLE) de A) $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, B) $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, C) $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ y D) $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$. E) Espectro de absorción de $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. El panel F) muestra el diagrama de cromaticidad CIE de $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.

Finalmente, se estudió la fotoluminiscencia PL (por sus siglas en inglés) de estos nuevos materiales (Figura 48). Todos los materiales, excepto $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, presentan una emisión de fotoluminiscencia relativamente ancha y de baja intensidad (aunque el material $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ tiene una emisión visible a simple vista). En particular, $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$ tiene una fotoluminiscencia muy ancha que abarca todo el espectro visible con un ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) de 220 nm. Esto significa que $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$ se puede clasificar como un emisor de luz blanca con coordenadas CIE (acrónimo de Commission Internationale de l'Éclairage) que generalmente se consideran como luz blanca cálida (Figura 48-F). Esta emisión ancha se ha atribuido a la presencia de excitones auto-atrapados (STEs) en otras perovskitas de haluros.^{206,207} En cuanto a las perovskitas que contienen Mn, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, sus espectros de emisión son muy similares porque la emisión proviene de la transición $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ del Mn^{2+} en coordinación octaédrica. Sin embargo, se sabe que el campo cristalino en

el que se encuentra el Mn afecta fuertemente la emisión.^{179,208} Como en cada una de las estructuras el campo es distinto, la longitud de emisión varía de 595 nm en Cs₄MnBi₂Cl₁₂ hasta 610 nm en Rb₄MnSb₂Cl₁₂, cambiando también sus coordenadas CIE. La perovskita Cs₄CdBi₂Cl₁₂ también presenta una emisión de baja intensidad centrada en 600 nm que podría atribuirse a la transición electrónica ³E_g → ¹A_{1g} del Cd²⁺ en coordinación octaédrica.²⁰⁹

Tabla 8. Valor de la brecha considerando una transición directa e indirecta calculado a partir del método de Tauc para los 5 materiales nuevos.

Material	Directo (eV)	Indirecto (eV)
Cs ₄ CdBi ₂ Cl ₁₂	3.2	2.9
Cs ₄ MnBi ₂ Cl ₁₂	3.1	2.8
Cs ₄ CdSb ₂ Cl ₁₂	3.0	2.7
Rb ₄ CuSb ₂ Cl ₁₂	0.9	0.6
Rb ₄ MnSb ₂ Cl ₁₂	3.2	2.9

3.5. Conclusiones

Antes de este estudio, sólo existían 2 estructuras confirmadas en la familia de perovskitas orientadas en la dirección <111> con n = 3. A partir de este estudio mixto computacional-experimental, se lograron predecir y sintetizar 5 nuevas perovskitas en esta familia. La diversidad de propiedades optoelectrónicas que presentan es un testimonio de la aplicabilidad de estos compuestos. En particular, se demostró que es posible reemplazar los sitios A, M²⁺, M³⁺ en estos compuestos con fórmula A₄M²⁺M³⁺₂Cl₁₂. Quizá lo más importante, es que se demostró que esta familia tiene una vasta versatilidad química, lo que se traduce en un potencial enorme en el descubrimiento de nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas.

Capítulo 4. Familias de perovskitas luminiscentes con fórmula general $Cs_4Mn_{1-x}Cd_x(Bi/Sb)_2Cl_{12}$

En el capítulo anterior se implementó un método para acelerar el descubrimiento de nuevas perovskitas dobles laminares. Con este método fue posible sintetizar 5 nuevas estructuras en la familia de las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$. Todas las estructuras que no contienen Cu, presentaron fotoluminiscencia en un amplio rango de energías, intensidades y anchos de emisión. En particular, la perovskita $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$ presentó una emisión relativamente intensa centrada en 595 nm, por lo que se decidió investigar con más detalle sus propiedades luminiscentes. En el capítulo 2, se demostró que estos materiales tienen la capacidad de formar soluciones sólidas reemplazando el metal divalente, por lo que se intentó reemplazar al Mn por Cd en $Cs_4MnBi_2Cl_{12}$. No sólo fue posible sintetizar las soluciones sólidas con fórmula general $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ con $0 \leq x \leq 1$, también se logró modular la eficiencia de la emisión cambiando la relación de contenido Mn/Cd en las estructuras. Asimismo, se estudió el efecto de la sustitución del halógeno en las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. Después, se estudió brevemente el efecto de la sustitución parcial del Cl por el Br en $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ en las propiedades ópticas y en la fotoluminiscencia. Finalmente, para estudiar el efecto del metal trivalente en estas propiedades, se sintetizaron los materiales $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4Cd_{1-x}Mn_x(Sb_{1-y}Bi_y)_2Cl_{12}$. El estudio de las propiedades ópticas de todas estas familias de materiales nos permitió entender mejor sus propiedades optoelectrónicas y proponer un mecanismo fotofísico del proceso de emisión en estos materiales.

4. 1. Dimensión estructural y electrónica

Como se mencionó en los antecedentes, una manera de reducir la dimensión en las perovskitas de haluro es introduciendo cationes orgánicos entre las láminas inorgánicas, logrando materiales que se conocen como perovskitas de haluro híbridas orgánicas-inorgánicas. Sorprendentemente, el ancho de las placas (el número de láminas que conforma una placa) se puede modular modificando las relaciones estequiométricas de los reactivos durante la síntesis. A diferencia de las perovskitas híbridas, las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ la estructura laminar se genera por formación de vacancias para compensar la diferencia de carga al incorporar un catión trivalente en el sitio de un catión divalente en la perovskita canónica (Figura 49). El ancho de las placas se modula mediante la incorporación de cationes con diferentes valencias: para $n = 2$, las estructuras incorporan solo cationes trivalentes (como $Cs_3Sb_2Cl_9$) y para $n = 3$, se utilizan cationes divalentes y trivalentes ($Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, etc.) y combinaciones de los mismos (como se mostró en el capítulo 2), razón por la cual las propiedades optoelectrónicas de los materiales muestran tanta variabilidad cuando $n = 3$.^{124,146,202,210} En las perovskitas híbridas, la inestabilidad termodinámica de las estructuras aumenta a medida que aumenta

el número de láminas, por lo que sería interesante investigar si es posible seguir aumentando el número de láminas en las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ como han propuesto de manera teórica algunos grupos de investigación.¹⁵⁰ Por otro lado, en capítulos anteriores se observó que las propiedades magnéticas de las perovskitas que contienen elementos con espines desapareados son características de sistemas magnéticos de menor dimensión y que esto es una consecuencia de la menor dimensión estructural de los materiales.

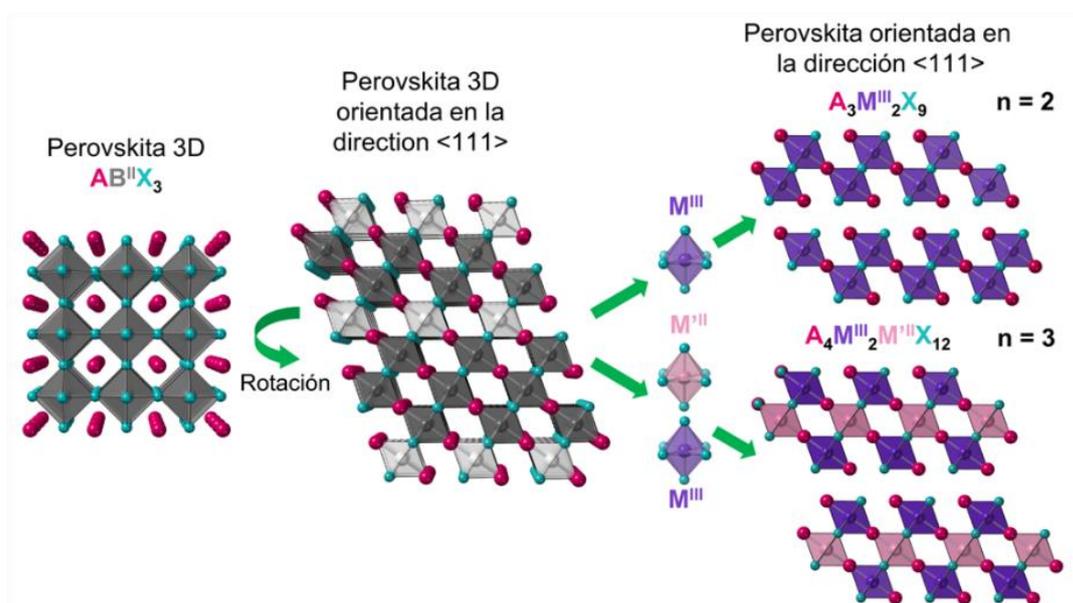


Figura 49. Representación esquemática de la relación entre las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ y sus análogos 3D, los octaedros blancos representan vacancias que se formarían al hacer el reemplazo heterovalente del Pb^{2+} . Al reemplazar un metal B^{II} por un metal trivalente M^{III} ($n = 2$) o una combinación de metales divalentes M^{II} y trivalentes ($n = 3$) se puede obtener la estructura laminar.

Recientemente, Yanfa Yan definió la dimensión electrónica como la conectividad de los orbitales atómicos que conforman el fondo de la banda de conducción (LCB) y el tope de la banda de valencia (UBM).²¹¹ Por ejemplo, una estructura con dimensión electrónica 3D presentará un LCB y un UBM con dispersión en todas las direcciones y por lo tanto, los portadores de carga en esos materiales tendrán una alta movilidad (anisotrópica) en todas las direcciones. Para muchos materiales, la dimensión estructural coincide con la estructura electrónica, como es el caso para la perovskitas híbridas de haluro de Pb. Por ejemplo, el máximo de la banda de valencia (VBM) de la perovskita $CsPbI_3$ se compone de estados de $Pb\ 6s-I\ 5p$ mientras que el mínimo de la banda de conducción (CBM) se compone de $Pb\ 6s$, de tal forma que se puede clasificar como un compuesto con dimensión electrónica 3D. En cambio, su análogo estructural 2D, Cs_2PbI_4 , tiene las mismas contribuciones de estados en las bandas, pero la conexión de orbitales en la dirección perpendicular a las láminas es prácticamente nula, por lo que también es 2D electrónicamente. La consecuencia de la menor dimensión electrónica y estructural es que los portadores

de carga exhiben masas efectivas (prácticamente) infinitas en la dirección perpendicular a las láminas y masas efectivas más pequeñas en la dirección paralela a las láminas, confinando las cargas en las láminas. Como se puede modular el número de láminas que conforman una placa en una perovskita 2D, la dimensión estructural varía y se puede expresar cuantitativamente como $3 - 1/n$. Por ejemplo, para las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ con $n = 2$ ($A_3B^{3+}_2X_9$), la dimensión estructural sería 2.5, mientras que para $n = 3$ ($A_4M^{2+}M^{3+}_2X_{12}$) aumenta ligeramente a 2.67.

4. 2. Caracterización estructural y estabilidad

Todo lo anterior adquiere relevancia cuando se quiere evaluar o explicar las propiedades fotoluminiscentes de un material. En particular, se sabe que en perovskitas de haluros, la reducción dimensional produce efectos de confinamiento electrónico en materiales en bulto sin la necesidad de hacer nanoestructuras.²¹² Una baja dimensión electrónica en conjunto con la pasivación de defectos y dopajes son factores esenciales para lograr altas eficiencias en perovskitas emisoras de luz.²¹³ Esto se debe a que el confinamiento de los portadores de carga (ya sean cargas libres o excitones) favorece la recombinación radiativa de estos portadores, por lo que muchos materiales 0D presentan altos rendimientos cuánticos de luminiscencia PLQY (igual al cociente del número de fotones emitidos entre el número de fotones absorbidos). Por ejemplo, los materiales 0D ($C_4N_2H_{14}X$)SnX₆ (X = Br o I) y (C_9NH_{20})₂SbCl₅ tienen PLQYs cercanos a 100%,²¹⁴ (OCTAm)₂SnBr₄ (OCTAm = octilamina) tiene un PLQY = 95.5 %²¹⁵, ($C_{18}H_{35}NH_3$)₂SbBr₄ ($C_{18}H_{35}NH_3$ = oleilamina) con un PLQY = 88% en suspensión coloidal.²¹⁶ Un artículo de revisión de Kovalenko y colaboradores explora más a fondo los haluros metálicos 0D con orbitales 5s.¹²⁸ Incluso se han reportado perovskitas dobles, $Cs_2AgIn_{0.875}Bi_{0.125}Cl_6$, emisoras de luz blanca con un PLQY de 86%.²¹⁷

Una manera de modular la emisión de fotoluminiscencia de los materiales es incorporando metales de transición o lantánidos.^{218–220} Entre los metales de transición, el Mn^{2+} se ha estudiado extensivamente como dopante en muchas matrices semiconductoras para aplicaciones foto y electroluminiscentes.²²¹ El mecanismo de emisión del Mn^{2+} en coordinación octaédrica se da través de la fotoexcitación del semiconductor seguido de una transferencia de energía no radiativa hacia el estado $^4T_1(G)$ del Mn^{2+} , que luego se relaja de nuevo al estado basal $^6A_1(S)$ emitiendo un fotón con longitud de onda alrededor de 590 nm. Esta transición $d-d$ no se puede excitar directamente porque está prohibida por paridad y por espín, por lo que es dependiente de la transferencia de energía desde el semiconductor y por lo tanto, dependiente de la posición de las bandas y el ancho de la brecha del semiconductor (Figura 50).²²⁰

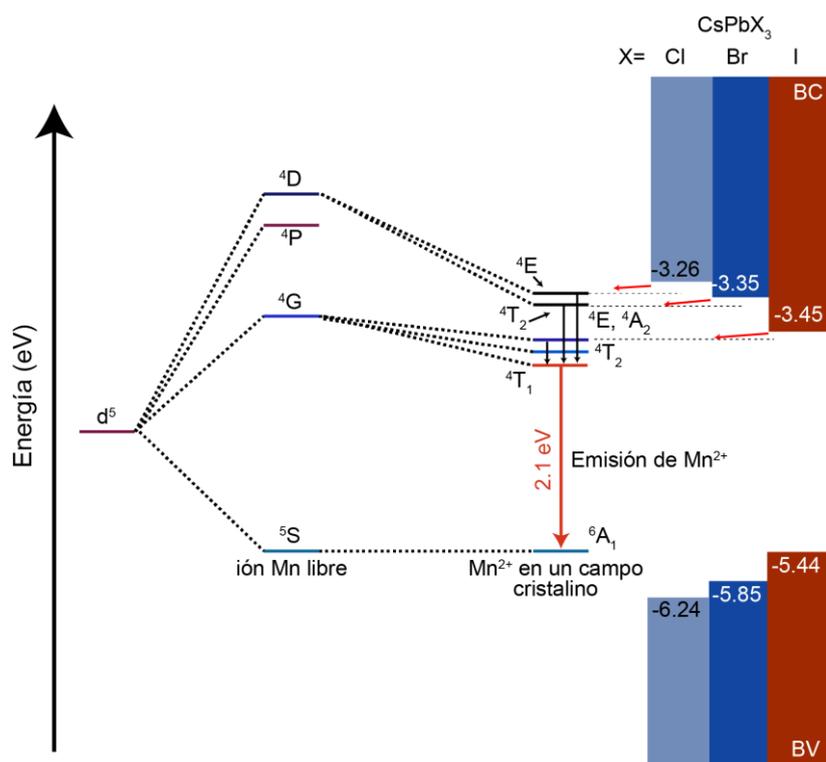


Figura 50. Esquema de los niveles energéticos del Mn^{2+} en coordinación octaédrica con respecto del diagrama de bandas de CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y la transferencia de energía (flechas rojas) de estas bandas hacia el Mn^{2+} . Las flechas negras verticales indican el decaimiento no radiativo de las cargas hacia el nivel ${}^4\text{T}_1$ donde ocurre el decaimiento radiativo hacia ${}^6\text{A}_1$ con una energía de alrededor de 2.1 eV.^{222,223}

Las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ presentan una menor dimensión y, además, las que incorporan Mn^{2+} presentan emisión relativamente intensa, lo que nos llevó a seguir indagando en sus propiedades luminiscentes. En particular, se ha observado que en otros semiconductores, el exceso de centros de manganeso resulta en una disminución de la fotoluminiscencia (“quenching” en inglés), por lo que se decidió explorar la posibilidad de disminuir la concentración de centros de Mn en estos materiales. Para lo anterior, se sintetizó la nueva familia de soluciones sólidas de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ por el método de precipitación de los haluros metálicos (CsCl , MnCl_2 , CdCl_2 y BiCl_3) en HCl concentrado. En acuerdo con lo previamente reportado, los patrones de PXRD de los materiales intermedios no presentan fases secundarias visibles y preservan el mismo grupo espacial $R\bar{3}m$ con tamaños de celda muy similares (Figura 51-A). Como el radio iónico del Mn es menor al del Cd, los patrones de difracción muestran el corrimiento de los picos hacia mayores ángulos conforme aumenta la cantidad de Mn (recuadro de la Figura 51-A). Los análisis por ICP-OES (Figura 50-B), mostraron que la composición de los materiales es muy similar a la cantidad nominal de Mn. Este resultado es importante ya que en perovskitas de haluro dopadas con Mn, suele ser difícil controlar la incorporación de Mn en la red cristalina o alcanzar altas concentraciones de Mn dentro de las estructuras.²¹⁹

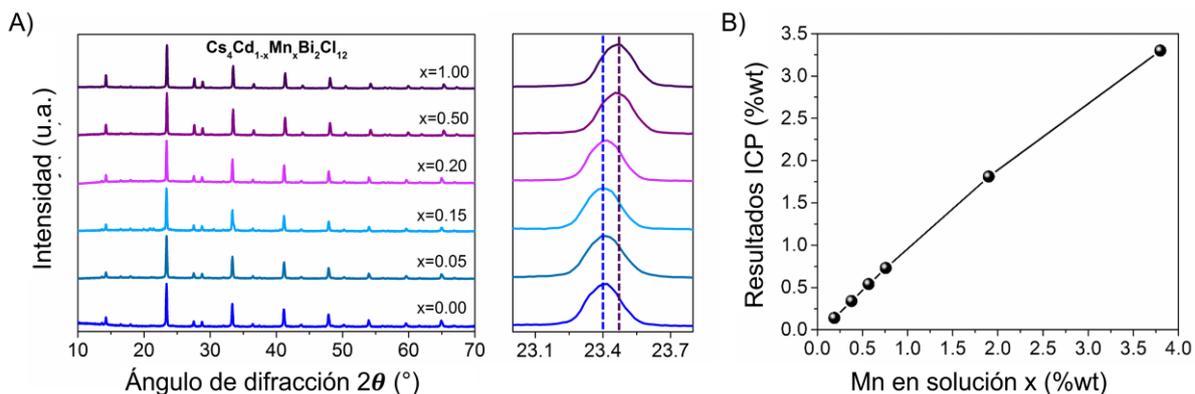


Figura 51. (A) Difractogramas de RX de polvos de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ para contenidos de Mn entre $0 < x < 1$. El recuadro muestra el corrimiento del pico a $\sim 23.5^\circ$ correspondiente al plano de difracción (110) en función del contenido de Mn. (B) Contenido de Mn en los materiales determinado por ICP-OES en comparación con el contenido nominal de Mn.

Después de confirmar la estructura de los materiales, se evaluó la estabilidad de los materiales en condiciones de humedad, luz y temperatura. El TGA en los polvos indica que los materiales se empiezan a descomponer alrededor de los 300°C , independientemente del contenido de Mn. Los resultados de la DSC indican que no hay cambios de fase en el rango de 25 a 300°C .²¹⁰ De la misma manera, los patrones de PXRD expuestos durante 4 meses a una atmósfera húmeda (aproximadamente 50% de humedad relativa) o expuestos a radiación UV (370 nm) no muestran la formación de fases secundarias (Figura 52).

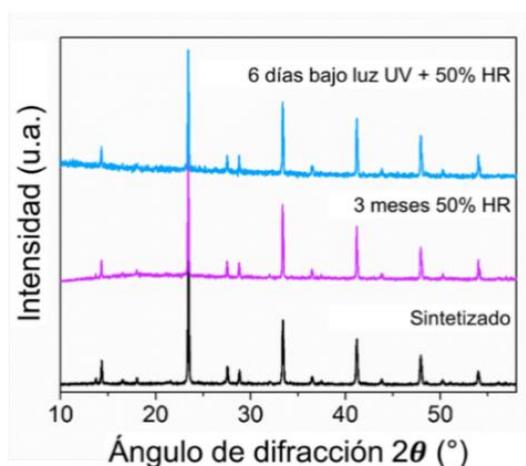


Figura 52. Patrones de PDRX de polvos de la muestra con $x = 0.1$ después de exponerse a condiciones de humedad relativa (HR) de hasta 50% durante 120 días y después de 6 días bajo irradiación UV ($\sim 375\text{ nm}$).

4.3. Absorción y fotoluminiscencia

Para estudiar las propiedades ópticas de los materiales, se midió la absorción óptica por espectroscopía UV-Vis y la fotoluminiscencia de los materiales en polvo. Cuando las estructuras son 0D o muestran una dimensión electrónica 0D, los espectros de absorción se pueden analizar como excitaciones localizadas de los octaedros de BiCl_6 .^{64,224} Como muestran los espectros de absorbancia en la Figura 52, los materiales presentan una banda de transferencia de carga asociada con la transición $6s^2 \rightarrow 6s^1p^1$ de los octaedros de BiCl_6 .²²⁵ Esta banda se puede dividir en un doblete cuando existe una distorsión de JT dinámica en el ion, lo que explicaría las dos bandas en ~ 310 nm y ~ 340 nm. El borde de absorción se corre ligeramente hacia mayores longitudes de onda conforme aumenta la concentración de Mn (el ancho de la brecha disminuye de 3.2 eV para el material con puro Mn a 3.1 eV para el material con puro Cd), lo que sugiere que el Mn tiene un efecto mínimo en el borde de las bandas. Cabe mencionar que estos resultados difieren con los resultados de Woodward,²²⁵ ya que el borde de absorción en su versión de estos materiales, varía de 3.4 eV para el material de puro Cd a 3.1 eV para el material de puro Mn. Ellos observan un ensanchamiento de la banda, lo que atribuyen a un aumento en la dimensión electrónica de los materiales conforme aumenta la cantidad de Mn. Las bandas de menor intensidad que se encuentran en 430 nm y 520 nm, corresponden a las transiciones prohibidas por espín ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$ y ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ del Mn^{2+} , respectivamente.^{179,226} Estas transiciones no suelen ser visibles cuando el Mn se encuentra en coordinación octaédrica porque están prohibidas de acuerdo a las reglas de selección, pero el acoplamiento magnético entre pares de Mn^{2+} , contribuciones que rompen la simetría de los octaedros, el acoplamiento electrón-fonón y el acoplamiento espín-órbita pueden relajar estas reglas de selección.²²⁷

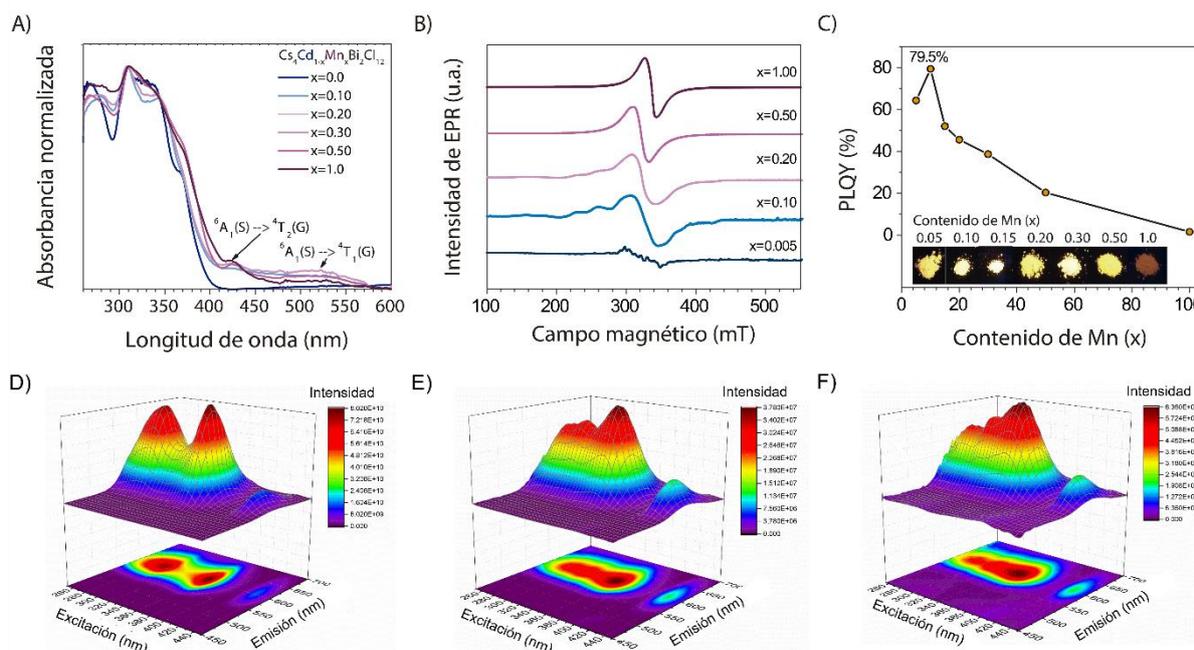


Figura 53. A) Absorbancia normalizada, B) espectros de resonancia paramagnética de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ para contenidos de Mn $x = 0.005, 0.10, 0.20, 0.50$ y 1.0 . C) PLQY de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ en función del contenido de Mn, y curvas de excitación-emisión para contenidos de D) $x = 0.10$, E) $x = 0.3$ y F) $x = 1.0$.

Las curvas de emisión-excitación dan un panorama más preciso de la fotoluminiscencia de un material porque se obtienen a partir de un barrido de longitudes de excitación en el rango de 200 a 450 nm. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Figura 53, y se puede observar que, al aumentar la cantidad de Mn, la intensidad de la banda en 320 nm disminuye a la vez que se forma una nueva banda en 340 nm. En cambio, la banda en 440 nm correspondiente a la transición ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ va aumentando en intensidad, probablemente debido al incremento de la cantidad de pares de Mn^{2+} acoplados magnéticamente. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia muestran una emisión centrada en 595 nm con un ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) de 65 nm. Esta emisión naranja es característica del Mn^{2+} en coordinación octaédrica y se debe a la transición prohibida por espín y por paridad ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$.²²⁸ El espectro de emisión parece ser independiente de la longitud de excitación y además, no se observa formación de bandas adicionales en los espectros de emisión en todo el rango de longitudes de excitación, lo que indica un camino predominante de decaimiento en todas las muestras (Figuras A15-A18). Cabe mencionar que en ninguno de estos materiales fue posible observar la emisión debido a las transiciones en los bordes de las bandas o una emisión excitónica como la observada en perovskitas híbridas de plomo dopadas con Mn o de NCs de CsPbX_3 dopados con Mn.²¹⁹ La ausencia de esta emisión sugiere que, por lo menos en este aspecto, estas perovskitas se asemejan más a los calcogenuros que a las perovskitas de plomo, en donde la transferencia de energía es tan rápida que no permite una luminiscencia excitónica significativa.²²⁷⁻²³⁰

Las mediciones de PLQY indican que el máximo valor de 79.5% se obtiene para un contenido de Mn de $x = 0.1$. Para mayores concentraciones, este rendimiento disminuye, lo que generalmente se debe a una transferencia de energía entre los centros de Mn hasta llegar hasta llegar a un defecto donde ocurre una recombinación no radiativa, fenómeno que se conoce como “quenching” por concentración. Este valor de PLQY, es el valor más alto reportado para perovskitas dobles de haluro dopadas con Mn o NCs^{231–234}, perovskitas híbridas dopadas con Mn (78%)^{182,234,235} incluyendo NCs y quantum dots(70%)^{236,237} o incluso “quantum dots” de calcogenuros dopados con Mn²³⁰ y perovskitas de haluro de plomo inorgánicas.²³⁸

Para estudiar el entorno local de los iones paramagnéticos e investigar más a fondo el acoplamiento magnético de los centros de Mn en $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$, se midieron las muestras por resonancia paramagnética de electrones EPR (Figura 53-B). Los espectros de EPR se pueden dividir en tres categorías: para un contenido de Mn de $x = 0.005$, se observa claramente la estructura hiperfina característica de los iones de Mn aislados. Para contenidos de Mn de $0.05 < x < 0.2$, las líneas hiperfinas se fusionan en una sola señal ancha, lo que indica que los iones Mn ya no se encuentran aislados y están interactuando entre ellos y que la interacción magnética es más fuerte que la interacción hiperfina. Para $x > 0.5$, la estructura hiperfina desaparece por completo y en los espectros solo se observa una señal con un ancho menor al de las muestras con menores concentraciones de Mn. Esto confirma que el aumento de la intensidad de las transiciones prohibidas ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ y ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ se puede asociar al acoplamiento de los iones Mn. Lo anterior es consistente con lo recientemente reportado por Woodward para estos mismos materiales, quien a través de mediciones de susceptibilidad magnética confirma una interacción antiferromagnética entre pares de Mn.²²⁵ Al igual que para $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, la gráfica de susceptibilidad para $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ que reportan no muestra un máximo a mayores temperaturas, lo que confirmaría que este material presenta un comportamiento magnético de menor dimensión. Un experimento interesante sería medir la susceptibilidad magnética de los materiales con distintas concentraciones de Cd, ya que estos sistemas se clasifican como sistemas magnéticos diluidos (porque el Cd no es un ion paramagnético), lo que permitiría seguir estudiando los diferentes comportamientos magnéticos en esta familia de perovskitas. Esta interacción, al igual que para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, se da por un mecanismo de superintercambio gracias al traslape de los orbitales de Mn–Cl–Bi–Cl–Mn. De la misma manera, es una interacción de muy largo alcance que, de hecho, se ha descrito como un mecanismo de súper-superintercambio por algunos investigadores.²³⁹ Cabe mencionar que el máximo de la emisión se corre 5 nm hacia mayores longitudes de onda en todo el rango de concentraciones (Figura A17). Este corrimiento al rojo depende de la matriz. Por ejemplo, para $\text{Mn}@CaZnOS$,²⁰⁸ la emisión se corre 8 nm pero para NCs de $\text{Mn}@CsPbCl_3$, la emisión se desplazó 40 nm.²⁴⁰ De acuerdo a Ronda y colaboradores, este corrimiento depende del cociente de la interacción de intercambio en el estado excitado J^* y el estado basal J , J^*/J , lo que explica la variabilidad en los

corrimientos.²⁴¹ Este corrimiento también se debe a que la contracción de la red cristalina aumenta la fuerza del campo cristalino en los centros de Mn^{2+} reduciendo la energía de la transición.²⁴⁰

4.4. Estudios foto-físicos de la familia $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$

Para entender el mecanismo de decaimiento de fotoluminiscencia de estas perovskitas, se llevaron a cabo estudios de fotoluminiscencia dependiente del tiempo y a temperatura variable. Desafortunadamente, la intensidad de fotoluminiscencia de la perovskita $Cs_4CdBi_2Cl_{12}$ es muy baja y no se pudo obtener el decaimiento de la PL con respecto del tiempo. Como se observa en la Figura 53-A, la emisión dependiente del tiempo muestra un decaimiento exponencial que se puede ajustar con una función bi-exponencial para las muestras con $x < 0.2$ (eq. 1), y una función tri-exponencial (eq. 2) para las muestras con $x > 0.2$. El ajuste bi-exponencial tiene dos componentes, una rápida y una lenta con tiempos de decaimiento τ_1 y τ_2 respectivamente (para el material con $x = 0.05$, $\tau_1 = 45.8 \mu s$ y $\tau_2 = 396.6 \mu s$).

$$I(T) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (1)$$

$$I(T) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2) + A_3 \exp(-t / \tau_3) \quad (2)$$

La diferencia en magnitud entre los tiempos de decaimiento es de un orden de magnitud, con ambos valores en el orden de microsegundos, de acuerdo con la naturaleza prohibida de la transición.^{227,242} En acuerdo con los resultados de EPR, la componente lenta τ_2 se puede asignar a la emisión de los iones Mn^{2+} aislados, y la componente rápida τ_1 con la emisión de los iones Mn^{2+} acoplados ya que las reglas de selección se relajan para los iones Mn^{2+} que interactúan magnéticamente (Tabla A7 y Figura A19).²³⁰ A medida que aumenta la cantidad de Mn en los materiales, el tiempo de decaimiento en ambos procesos disminuye y al llegar el contenido a $x = 0.5$, un tercer camino de decaimiento aparece, con un tiempo de decaimiento de $\tau_1 = 1.2 \mu s$. Ambas observaciones se pueden explicar por la introducción de nuevos caminos de recombinación no radiativos que también son responsables de la disminución del PLQY (Figura 54).

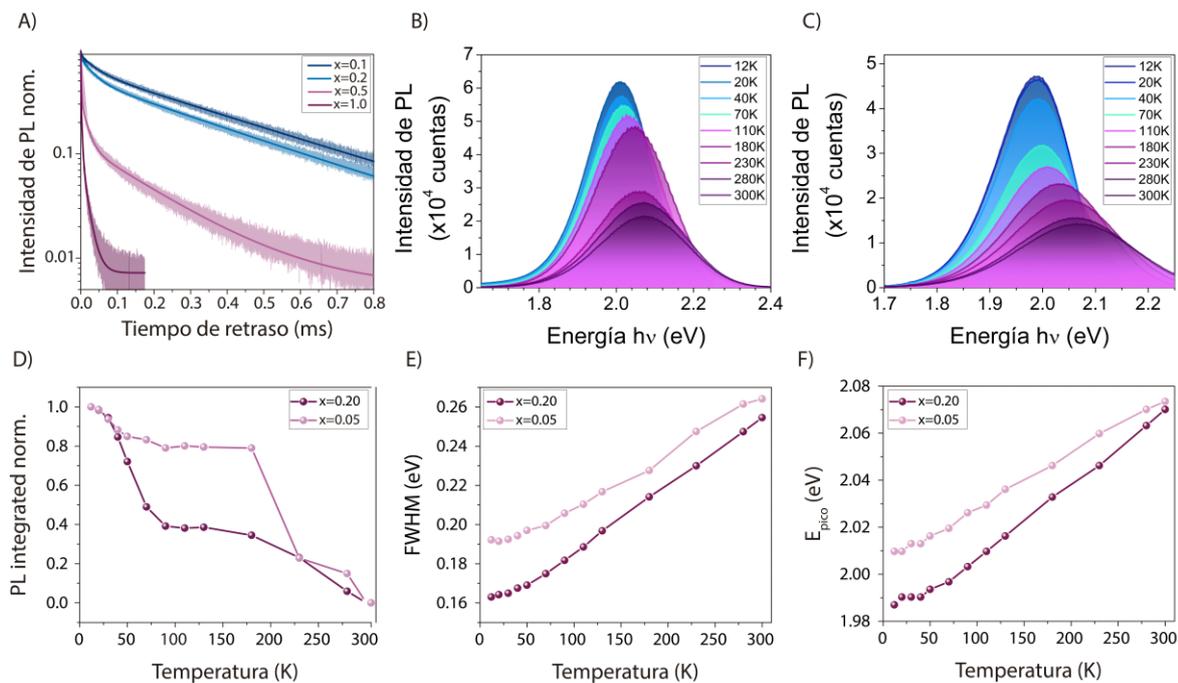


Figura 54. (A) Intensidad de PL dependiente del tiempo a temperatura ambiente y el ajuste correspondiente para las muestras con $x = 0.1, 0.2, 0.5$ y 1.0 . La longitud de excitación fue de 325 nm y la emisión se detectó a 605 nm . (B) PL a temperatura variables para $x = 0.05$ y (C) $x = 0.20$. (D) Integral de la integral de la PL para $x = 0.05$ y 0.20 . (E y F) Ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y corrimiento del pico de emisión para las muestras con $x = 0.05$ y 0.20 .

Las mediciones de PL a temperatura variable pueden proveer información sobre la fuerza del campo cristalino en el dopante, la transferencia de energía entre excitones y dopantes y el acoplamiento fonónico. Para $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$, la transición ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ para los materiales con $x = 0.05$ y $x = 0.2$ sufrió un corrimiento continuo hacia el rojo y una disminución del ancho de la emisión al disminuir la temperatura (Figura 54-B y C). La fuerza del campo cristalino aumenta debido a la contracción térmica de la red cristalina, lo que resulta en una contracción de la transición y el consecuente corrimiento del pico de emisión hacia el rojo. Como se puede observar en la Figura 54-F, el máximo de la emisión para la muestra con menor contenido de Mn ($x = 0.05$) es mayor a 12 K que para la muestra con $x = 0.20$, pero al llegar a 300 K , ambas muestras alcanzan el mismo valor de energía de la emisión, lo que significa que hay otro factor además de la contracción de la red cristalina que está actuando a bajas temperaturas. Esto podría deberse a que una mayor cantidad de Mn podría estar causando una mayor deformación de la red cristalina y provocar un aumento en la fuerza del campo cristalino.²⁴³ El cambio del ancho de la emisión se debe al ensanchamiento fonónico (o acoplamiento electrón-fonón). En la Figura 54-B, se puede observar que la intensidad de la emisión disminuye conforme aumenta la temperatura, fenómeno que se conoce como “quenching” térmico.

El “quenching” térmico se puede deber a tres factores o combinaciones de estos factores: relajación cruzada (“crossover”) no radiativa vía acoplamiento electrón-fonón, ionización térmica de los electrones $5d$ de Mn^{2+} hacia la banda de conducción de la red cristalina seguido del atrapamiento de carga en defectos, y “quenching” térmico activado por concentración. Este último mecanismo depende de una migración de energía no radiativa activada térmicamente entre los dopantes hacia centros donde ocurre una recombinación no radiativa. Como la probabilidad de la transferencia de energía entre los iones Mn^{2+} incrementa con el aumento de la concentración de Mn, la probabilidad de atrapar la energía de excitación en estas trampas también aumenta. El grado de resonancia de transferencia de la energía de excitación depende del grado de traslape entre el espectro de excitación y emisión. Este traslape aumenta conforme aumenta la temperatura debido al ensanchamiento térmico del espectro.²⁴⁴ La migración de energía también puede aumentar como resultado de una mayor variación del entorno local de los iones con el aumento de la concentración, es decir que la distribución de energía de los niveles es más ancha. En la Figura 54-C, se observa que la PL integrada de la muestra con mayor cantidad de Mn, empieza a disminuir a menor temperatura, lo que sugiere que en estos materiales el mecanismo de “quenching” se debe al “quenching” térmico por concentración y por relajación cruzada por acoplamiento electrón-fonón. Sin embargo, se deben hacer más estudios (fotoconductividad dependiente de la temperatura o termoluminiscencia) para entender mejor el proceso de “quenching”.

A diferencia de otras perovskitas de haluros, en estos materiales no fue posible observar el decaimiento radiativo del borde de las bandas en el rango de temperaturas de 12 K a 300 K. Esto sugiere una transferencia de energía muy eficiente de la banda de conducción hacia los centros de Mn^{2+} . A su vez, esto se debe, en parte, a una diferencia pequeña entre el borde de la BC y los niveles del Mn^{2+} .²²³ Para investigar esto, se determinó de manera aproximada la alineación de las bandas mediante XPS. Se encontró que los bordes de la banda de valencia y conducción se encuentran en -5.6 eV y -2.5 eV, respectivamente. Esta alineación es similar a la de $Mn@CsPbCl_3$, lo que es consistente con una transferencia de energía eficiente. Sin embargo, a diferencia de las perovskitas de plomo dopadas con Mn (o NCs) en donde la diferencia de radios iónicos limita la incorporación de Mn en las estructuras y promueve la formación de defectos y trampas, en estas perovskitas es posible agregar cantidades grandes de Mn, lo que permite obtener mayores PLQYs.

En base a todos estos resultados, se propuso un mecanismo de fotoluminiscencia para la familia $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$. Primero, bajo irradiación UV, se generan excitones en el material huésped. Luego, se da una transferencia eficiente de energía gracias a ciertos factores: los niveles de energía de los iones Mn^{2+} y las bandas y el confinamiento derivado de la menor dimensión de la estructura. Como la emisión del material proviene de los iones Mn^{2+} , conforme aumenta la concentración, el PLQY también aumenta ya que hay una mayor probabilidad de transferencia de energía de la matriz a los centros de Mn^{2+} ,

llegando a un máximo de eficiencia de 79.5% para un contenido de Mn de $x = 0.1$. La energía se transfiere de manera eficiente hacia el nivel ${}^4T_1(G)$ del Mn^{2+} desde donde ocurre el decaimiento radiativo al nivel ${}^6A_1(S)$, lo que da lugar a la emisión naranja-roja. Al aumentar la cantidad de iones Mn, estos se acoplan magnéticamente formando pares Mn^{2+} , relajando las reglas de selección permitiendo una transferencia de energía más rápida y eficiente. Pero al seguir aumentando la cantidad de Mn, el número de pares que interactúan también aumenta, llevando a un quenching por concentración, lo que explica la disminución del PLQY (Figura 55).

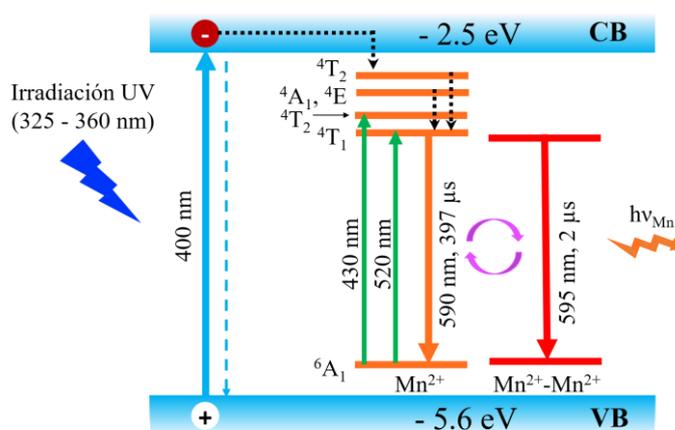


Figura 55. Representación esquemática del mecanismo de emisión para la familia de perovskitas laminares de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$. Las líneas sólidas representan transiciones de absorción y de emisión. Las líneas punteadas representan transiciones no radiativas. Las flechas moradas representan interacciones de intercambio entre pares de Mn^{2+} .

El estudio de estos materiales se publicó a la par de un estudio de los mismos materiales por el grupo de investigación de Woodward.²²⁵ Ellos proponen que el mecanismo de emisión se da a través de la absorción localizada de los octaedros de $BiCl_6$ y posterior transferencia de energía por un mecanismo tipo Dexter hacia los centros de Mn. Esto es posible porque la dimensión electrónica disminuye al aumentar la cantidad de Cd en los materiales, lo que permite aislar las unidades Mn–Bi y mejorar la transferencia de energía. Sin embargo, sus resultados de PLQY y absorbancia difieren de los reportados aquí, tal vez por diferencias en el método de síntesis.

En la misma línea, recientemente el grupo de investigación de Lacie Dube y Ou Chen,²⁴⁵ publicaron el estudio de las nanopartículas de estos materiales sintetizadas por un método modificado de “hot injection”. Formar los materiales en su forma nanocrystalina es una estrategia que se utiliza para aumentar los PLQYs de materiales luminiscentes porque promueve el confinamiento de los portadores de carga. En este sentido, estos investigadores proponen que estos materiales en su forma de nanocrystal ayudan a aislar los octaedros de $MnCl_6$ formando una pseudo-estructura 0D que impide la transferencia de energía entre pares de Mn (acoplamiento magnético) o pérdidas de energía en defectos en la superficie

o en la red cristalina. Aunque esto resulta cierto (la estructura hiperfina de los iones de Mn aislados es visible hasta 10.1% de Mn), su máxima eficiencia es de solo 4.6%, lo que atribuyen a caminos de relajación no radiativos inducidos por defectos en la superficie de los NCs, un problema reportado previamente para NCs de otras perovskitas dobles.²⁴⁶

Más recientemente, el grupo de Keli Han sintetizó los NCs de esta familia de materiales con una alta cristalinidad y pasivando los defectos que provocan la recombinación no radiativa, logrando un PLQY de hasta 47.9%. Además, proponen mediante estudios de mediciones de absorción dependiente del tiempo, que la transferencia de energía en estas perovskitas dobles se da mediante excitones auto-atrapados debido al fuerte acoplamiento fonón-electrón y no por excitones libres como en la perovskitas de haluros.^{247,248}

4.5. Sustitución del haluro en la familia de perovskitas $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$

Una manera de modular la emisión en las perovskitas híbridas de plomo es mediante la sustitución del haluro. En estas perovskitas, el haluro aporta estados a los bordes de las bandas por lo que, al sustituir el Cl por halógenos más pesados (Br o I), el ancho de la brecha se reduce porque el Br es menos electronegativo que el Cl y la VB sube en energía disminuyendo el ancho de la brecha prohibida.⁴⁸ Como la emisión del Mn^{2+} depende de la posición de la transición $d-d$ con respecto de las bandas, la sustitución del halógeno modifica la transferencia de energía hacia estos niveles y el entorno químico de los iones Mn^{2+} , lo que permite modular la emisión de PL del excitón y del Mn^{2+} .²²³

En el *capítulo 1* se determinó que el Br en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ sólo puede sustituir de manera parcial al Cl debido a que los radios iónicos del Cu^{2+} y el Sb^{3+} son relativamente pequeños y no permiten acomodar un halógeno más grande en altas concentraciones en la estructura. Sin embargo, el Cd^{2+} y el Bi^{3+} tienen radios iónicos significativamente más grandes que en principio, sí permitirían incorporar totalmente al Br en $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ o por lo menos una mayor cantidad que en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$. Para confirmar esto, se procedió a sintetizar los materiales con fórmula $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x = 4, 6$ y 10 por el método de precipitación en HCl agregando $\text{CsBr}/\text{BiCl}_3/\text{CdCl}_2/\text{MnCl}_2$ en las cantidades apropiadas para $x = 4$ y $\text{CsCl}/\text{BiBr}_3/\text{CdCl}_2/\text{MnCl}_2$ para $x = 6$ y $\text{CsBr}/\text{BiBr}_3/\text{CdCl}_2/\text{MnCl}_2$ para $x = 10$. De la misma manera, se eligió agregar 20% de Mn porque el máximo de PLQY se obtuvo para esta concentración y facilita observar los cambios a simple vista.

Los difractogramas de PXR (Figura 56-A) indican que se forma una (o varias) fase(s) secundaria(s) en baja concentración a partir de $x = 6$ que no fue posible identificar (los picos extra en 32.5° y 39°). Además de la formación de esta fase, también se observa un corrimiento continuo hacia menores ángulos de difracción al aumentar la cantidad de Br (recuadro de la Figura 56-A), lo que indica que el Br se incorpora en la estructura. Por cuestiones de tiempo, no se determinó la cantidad exacta de

Br en los compuestos por lo que x indica la cantidad nominal y no la cantidad que se incorporaría en los materiales.

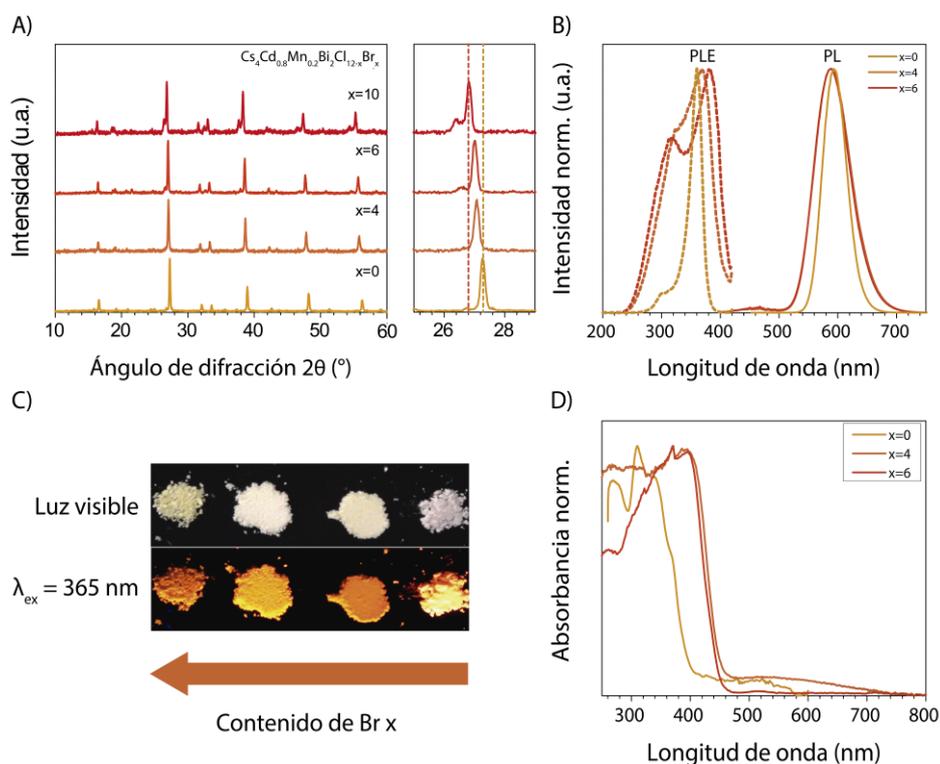


Figura 56. A) Patrones de PXRd de Cs₄Cd_{0.8}Mn_{0.2}Bi₂Cl_{12-x}Br_x para contenidos nominales de Br de x = 0, 4, 6, y 10. B) Espectros de emisión y excitación normalizados para contenidos nominales de Br de x = 0, 4 y 6. C) Imagen de los polvos de los materiales bajo excitación con luz en el visible y bajo luz UV (de derecha a izquierda x = 0, 2, 4, 10). D) Espectros de absorbancia normalizados de las muestras con x = 0, 4 y 6.

En cuanto a los resultados de fluorescencia (Figura 55-B), la disminución del campo cristalino inducida por el aumento en las dimensiones de la celda cristalina provoca que la emisión de fotoluminiscencia se corra 5 nm hacia el azul (de 594 nm para x = 0 hasta 588 nm para x = 6). Ambas muestras con x = 4 y 6 tienen la misma emisión, lo que sugiere que estos materiales han prácticamente alcanzado el límite de sustitución de Br. Cabe mencionar que la intensidad de la emisión se reduce drásticamente con la incorporación de Br como se observa en la Figura 56-C. Los espectros de excitación muestran un corrimiento del máximo hacia el rojo y un aumento de la intensidad de la banda en ~300 nm aunque la forma general del espectro no parece mostrar bandas adicionales, lo que sugiere que el proceso de excitación no cambia. Este corrimiento se relaciona con el corrimiento del borde absorción hacia el rojo (Figura 56-D) de 400 nm para x = 0 hasta 452 nm para x = 6, que también se observa en la coloración amarilla que adquieren de los polvos al aumentar la cantidad de Br (Figura 56-D). Al igual que los espectros de emisión, el borde de absorción se corre abruptamente para las dos muestras con contenido de Br x = 4 y 6, lo que explicaría la drástica disminución de la intensidad de la emisión. En estas perovskitas laminares, los orbitales del halógeno aportan densidad de estados a los bordes de las

BV y BC (ver anexos-Capítulo 4) por lo que la sustitución del Cl por Br disminuiría el ancho de la brecha del compuesto, disminuyendo la transferencia de energía del borde de la BC hacia los niveles de Mn como se ha reportado en NCs de $\text{CsPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ dopados con Mn.²²³ Woodward y colaboradores proponen que el desorden inherente a la mezcla de Cl/Br provoca un aumento en la recombinación no radiativa en los materiales, lo cual es también plausible.²⁴⁹

Estos resultados confirman de manera indirecta que parte del Br se incorpora en las soluciones sólidas, aunque no en las cantidades que se agregan durante la síntesis. Efectivamente, la incorporación del Br permitió una ligera modulación de la emisión debida probablemente, al cambio en el campo cristalino por la sustitución del Cl por el Br. Esta sustitución también provocó un cambio en los niveles de energía de las bandas disminuyendo la transferencia de energía hacia los centros de Mn y disminuyendo drásticamente la intensidad de la emisión de los compuestos. Esta disminución podría tal vez compensarse aumentando la cantidad de Mn pero esto a su vez disminuiría el tamaño de la celda cristalina y cambiaría el acoplamiento magnético entre pares de Mn, factores que podrían disminuir la intensidad de la emisión.²³⁵

4.5. Sustitución del metal M^{3+} en la familia de perovskitas $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{Cl}_{12}$

Los materiales $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ mostraron propiedades fotoluminiscentes prometedoras. Para investigar el papel del metal trivalente en la luminiscencia de estos materiales, se intentaron sintetizar las soluciones sólidas reemplazando al Bi^{3+} por Sb^{3+} . A pesar de la diferencia de radios iónicos entre el Cd^{2+} y el Mn^{2+} , sí fue posible sintetizar las soluciones sólidas con fórmula $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ por precipitación de las respectivas sales en HCl concentrado. Los polvos tienen una ligera coloración amarilla o rosa para $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$. Los difractogramas obtenidos a partir PXRD indican que los materiales son puros e isoestructurales a los compuestos $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$ (Figura 57-A). Los picos de difracción se corren hacia mayores ángulos (recuadro Figura 57-A) y el volumen de la celda y de los octaedros de $(\text{Cd}_{1-x}/\text{Mn}_x)\text{Cl}_6$ obtenidos a partir del refinamiento de estructuras (llevados a cabo por el Dr. Oscar Ovalle) disminuyen conforme aumenta la cantidad de Mn (Figura 57-C), lo que sugiere que el Mn efectivamente se incorpora en las estructuras. Los análisis por ICP-OES también indican que la cantidad de Mn que se agrega en la solución coincide con la cantidad que se incorpora en las estructuras (Tabla M9). Igual que en las demás estructuras, estos materiales también son muy estables a la temperatura ya que sus termogramas muestran que se descomponen a una temperatura de aproximadamente 265 °C.²⁵⁰ Cabe mencionar, que también es posible una sustitución parcial del Cl por el Br en estos materiales de acuerdo a los difractogramas de PXRD (Figura A20), pero no se hicieron más estudios con respecto de este fenómeno.

La primera diferencia con los materiales con Bi^{3+} empieza con la absorbancia (Figura 57-B). Recordemos que los materiales con Bi presentan una banda asociada con las transiciones localizadas $n\pi^2$

→ ns^1np^1 del metal trivalente que se desdobra en dos bandas asimétricas debido a un efecto de JT dinámico. Estas bandas, en principio, son visibles por la baja dimensión electrónica que presenta el material. A pesar de que la estructura de las perovskitas con Sb^{3+} es similar a las de Bi^{3+} , estas bandas no son visibles en los espectros de absorbancia de estos materiales ya que sólo se puede observar una banda ancha centrada en alrededor de 310 nm y un borde de absorción que empieza en 370 nm (cambia de acuerdo a la cantidad de Mn). Este borde de absorción se corre 15 nm para el material de puro Mn^{2+} con respecto del material con puro Cd^{2+} .

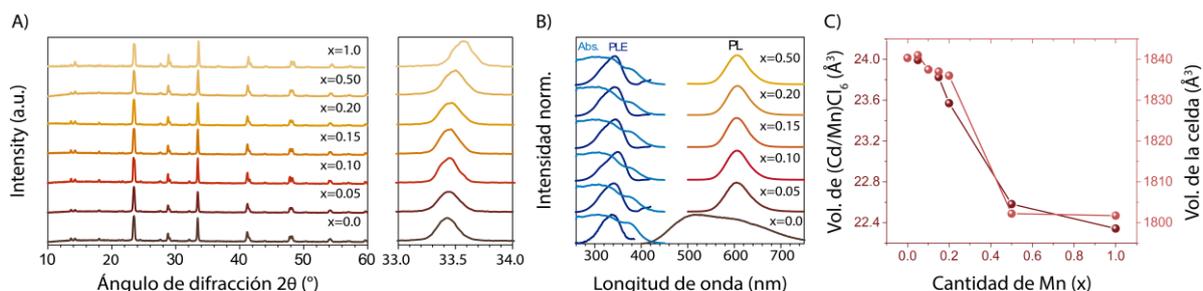


Figura 57. A) Difractogramas de PXRD de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$ para contenidos crecientes de Mn x . B) Espectros de absorbancia, espectros de emisión PL y excitación PLE para distintos contenidos de Mn. C) Volumen de los octaedros y de la celda unitaria obtenidos a partir del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

Todos los materiales con Mn presentan una emisión de fotoluminiscencia centrada en 606 nm con un FWHM de 58 nm con la misma forma (Figura 57-B). El máximo de PLQY de 28.5%, prácticamente un tercio que el máximo para los materiales de Bi, se alcanzó para un contenido de Mn $x = 0.20$ (Figura 57-A). Aunque la emisión no es tan intensa como en los materiales con Bi, el PLQY máximo se compara con el reportado para otras perovskitas de haluro dopadas con Mn.^{231,234,251} Las gráficas de excitación-emisión indican que la emisión proviene del mismo nivel de excitación ya que todas las longitudes de excitación producen el mismo perfil de emisión (Figura 57-B, A21 y A22). De la misma manera, la emisión se corre hacia el rojo en comparación con los materiales de Bi cuya emisión se centra en 595 nm para el material con puro Mn (Figura 57-C). Esto podría deberse a una disminución del tamaño de la celda unitaria al reemplazar el Bi por el Sb, lo que aumentaría la fuerza del campo cristalino induciendo una disminución en la energía de la transición. Sin embargo, el máximo de la emisión de PL no varía con el aumento de Mn, lo que sugiere que la interacción de intercambio se compensa con el aumento del campo cristalino por la contracción de la celda unitaria. Cabe mencionar que la emisión del compuesto con puro Cd es muy ancha, con un FWHM de 220 nm aunque de baja intensidad, probablemente debida a STEs como se ha reportado en materiales similares.²⁵²

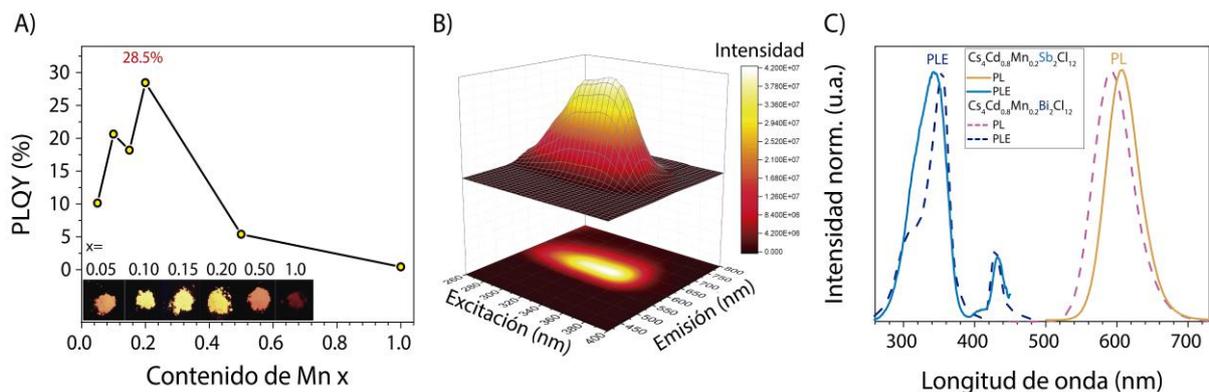


Figura 58. A) PLQY en función del contenido de Mn x de la familia de soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, B) gráficas de excitación-emisión para el material con contenido de Mn $x = 0.2$ y C) comparación de los espectros de excitación

El acoplamiento magnético en estos materiales se estudió mediante EPR (Figura 58-A). A diferencia de sus análogos con Bi en los que la estructura hiperfina sólo se manifiesta para un contenido de Mn de 0.5%, los espectros de los materiales con Sb presentan una estructura hiperfina claramente visible para concentraciones de Mn menores al 10% ($x < 0.1$) y medianamente visibles hasta un contenido de 20%. Para concentraciones más altas, la señal ancha indica que el acoplamiento magnético entre los pares de Mn^{2+} es mayor que la interacción núcleo-electrón de los centros de Mn^{2+} aislados. Este resultado se confirma con las mediciones de luminiscencia dependiente del tiempo, que se pueden modelar con un ajuste bi-exponencial para $x < 0.5$ y tri-exponencial para $x = 0.5$. El ajuste bi-exponencial arroja dos tiempos de vida, uno en el orden de los ms y el otro en el orden de los μs (Tabla A8), el primero asociado al decaimiento radiativo de los iones Mn^{2+} aislados y el segundo a los pares de Mn^{2+} acoplados magnéticamente.

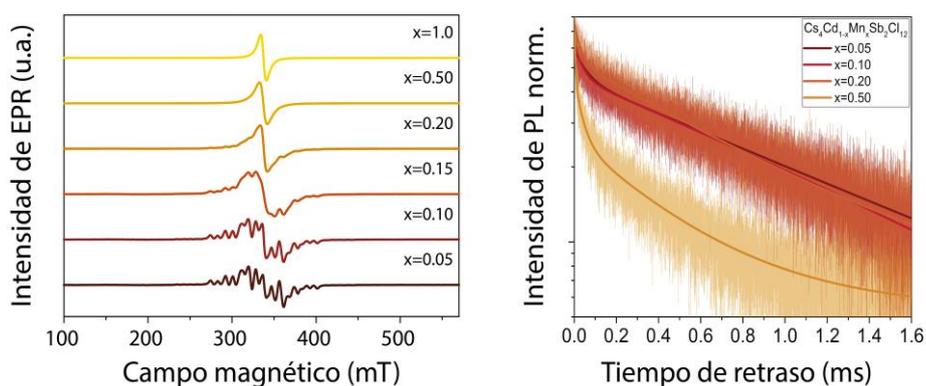


Figura 59. A) Espectros de EPR con la banda X medidos a temperatura ambiente de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ y B) curvas de decaimiento y su respectivo ajuste exponencial.

Además, los materiales con concentraciones de Mn $x < 0.5$ presentan curvas de decaimiento muy similares, con tiempos de vida similares hasta llegar a una concentración de $x = 0.5$, en donde aparece un tercer proceso. Esto, aunado a los resultados de EPR, sugiere que la interacción de intercambio entre los iones de Mn^{2+} es menor que en los materiales con Bi. Sabemos que el intercambio magnético se da por el traslape entre los orbitales de Mn–Cl–Bi, por lo que está estrechamente relacionado con las distorsiones en la estructura. Una manera de medir la distorsión en los octaedros es calculando la elongación cuadrática media y la varianza de los ángulos octaédricos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\langle \lambda_{oct} \rangle = \sum_{i=1}^6 \left(\frac{l_i}{l_0} \right)^2 / 6$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\sigma_i - 90^\circ)^2 / 11$$

donde l_i es la distancia del centro a la esquina del octaedro para un octaedro con simetría O_h cuyo volumen es igual al volumen del octaedro distorsionado con longitud de enlace l_0 .²⁵³ De acuerdo a estos cálculos (Tabla 9), las distancias de enlace no presentan mucha variación en las estructuras de Bi y Sb. Sin embargo, sí existe variación en los ángulos octaédricos en las dos perovskitas con Sb y en ambas estructuras con Cd, y aunque la diferencia es relativamente poca tal vez es suficiente para disminuir el acoplamiento magnético.

Tabla 9. Variaciones en las longitudes de enlace y ángulos de enlace para varias estructuras. Los datos para los octaedros de $BiCl_6$ se obtuvieron de los datos de difracción de monocristal reportados por Woodward.²²⁵

Material	SbCl ₆			BiCl ₆	
	Cs ₄ CdSb ₂ Cl ₁₂	Cs ₃ Sb ₂ Cl ₉	Cs ₄ MnSb ₂ Cl ₁₂	Cs ₄ CdBi ₂ Cl ₁₂	Cs ₄ MnBi ₂ Cl ₁₂
$\langle \lambda_{oct} \rangle$	1.006	1.000	1.147	1.004	1.004
σ_{θ}^2	4.570	0.003	2.401	5.519	1.970

Reemplazar al Bi^{3+} por Sb^{3+} cambia forzosamente la alineación de las bandas puesto que el metal trivalente aporta estados a los bordes de las bandas de estos compuestos de acuerdo a los cálculos teóricos.²⁰² Una consecuencia de esto es que el borde de absorción en los materiales con Sb se corre 20 nm hacia el rojo con respecto de los materiales con Bi. Sin embargo, la emisión del Mn^{2+} depende fuertemente de la posición de la alineación de las bandas y del ancho de la brecha prohibida para asegurar que la transferencia de energía sea eficiente. Entonces, para investigar con más detalle los efectos de esta sustitución, se sintetizó una nueva familia de soluciones sólidas con fórmula general $Cs_4Cd_{0.8}Mn_{0.2}(Sb_{1-y}Bi_y)Cl_{12}$ con $0 < y < 1$. De acuerdo a los patrones de difracción de estos compuestos (Figura 60-A), no se forman fases secundarias visibles y se observa un cambio sistemático y continuo

al aumentar la cantidad de Bi, lo que sugiere que efectivamente se incorpora dentro de las estructuras. La evolución de los picos de difracción es particularmente notoria en los picos marcados con asterisco en la Figura 60-A (a 29°, 41° y 48°) que empiezan siendo un doblete para $y = 0$ y terminan traslapándose por completo en un solo pico para $y = 1.0$.

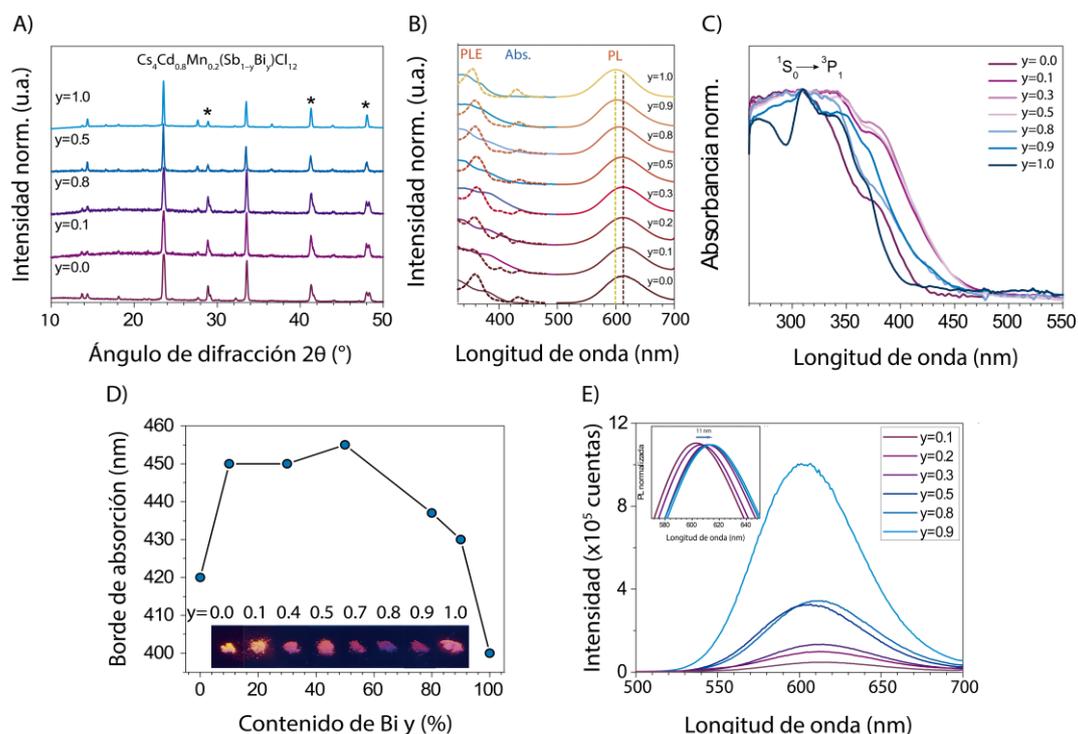


Figura 60. A) Patrones de PXRd de la familia de materiales $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)\text{Cl}_{12}$. B) Espectros de absorbancia, PL y PLE para varias concentraciones y . C) Espectros de absorbancia traslapados. D) Corrimiento del borde absorción con respecto de la cantidad de Bi y e imágenes de los polvos bajo irradiación de 365 nm. E) Espectros de PL sin normalizar y corrimiento de la banda de emisión para $0.1 < y < 0.9$.

Dado que ambos materiales con Sb y Bi presentan altos PLQYs con una concentración de Mn de 20%, se decidió incorporar esta cantidad en las soluciones sólidas con ambos metales trivalentes. Esto permitió modular el ancho de la brecha prohibida y determinar su efecto en la transferencia de energía. En cuanto a los espectros de absorbancia, los espectros para bajos contenidos de Bi ($y < 0.3$) muestran una sola banda de absorción en 310 nm, similar a los espectros de los materiales de Sb. Para mayores contenidos de Bi ($y > 0.5$), la banda se divide en el doblete característico de la transición $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ del Bi que se acompaña de un aumento en la intensidad de la emisión (Figura 60-C y D), lo que confirma de manera indirecta que el Bi se está incorporando en la estructura. Cabe mencionar que el borde de absorción no sigue un comportamiento lineal, es decir que se corre hacia mayores longitudes de onda hasta una cantidad de $y = 0.3$ y luego se vuelve a correr hacia el azul, un fenómeno conocido como “bandgap bowing” o curvatura de la brecha prohibida (Figura 60-D).^{74,83,254} La emisión de PL también

sufre cambios drásticos: la intensidad disminuye drásticamente al incorporar un poco de Bi ($y = 0.1$) y luego aumenta continuamente al seguir aumentando la cantidad de Bi (Figura 60-D y E). De la misma manera, la emisión se corre hacia el azul 11 nm en todo el rango de concentraciones.

Los espectros de excitación presentan una banda en alrededor de 400 nm que no aparece para ninguno de los materiales previamente estudiados. Esta banda se desdobra en dos bandas que alcanzan su máximo de intensidad para $y = 0.2$ y luego disminuye en intensidad hasta desaparecer por completo para contenidos mayores a 50%. La posición de la banda descarta que se trate de las transiciones ${}^4T_1(G)$ o ${}^4T_2(G)$ hacia ${}^6A_1(S)$ que se sitúan alrededor de 430 y 520 nm, por lo que probablemente se trata de la transición ${}^4A_1, {}^4E \rightarrow {}^6A_1(S)$. Previamente se atribuyó la presencia de estas transiciones prohibidas al acoplamiento magnético de los iones Mn^{2+} , pero en ninguno de los materiales con Bi o Sb aparecen estas bandas, por lo que se descarta que este sea su origen. Como se mencionó anteriormente, estas transiciones están prohibidas, pero cambios en el entorno de los metales como distorsiones en los octaedros también pueden relajar las reglas de selección, distorsiones provocadas por las diferencias de radios de todos los cationes en la estructura (tienen 6 elementos en distintas concentraciones). Estas distorsiones también podrían ser el origen de defectos en los materiales, lo que explicaría en parte la disminución de la PL.

A partir de estos estudios se proponen varios factores que afectan y disminuyen el PLQY en los materiales con Sb que tienen que ver con la transferencia de energía hacia los iones Mn^{2+} o con el decaimiento radiativo en los centros de Mn^{2+} (o ambos). Con respecto al primer factor, en la familia de materiales $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$, la absorción de los materiales no se da a través de la absorción localizada de los octaedros de $SbCl_6$ ya que los espectros tienen características que se asimilan más a las de un semiconductor que a las de una estructura pseudo-0D electrónica. Esto significa que los portadores de carga tienen mucha más movilidad y están deslocalizados por lo que es más probable que se desplacen hacia sitios donde se recombinan de manera no radiativa. Otra posibilidad es que el acoplamiento espín-órbita o la distorsión de JT dinámica que se expresa en el Bi^{3+} no sea tan fuerte en el Sb^{3+} , lo que disminuiría la absorción de luz de la transición prohibida ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ y por lo tanto afectaría negativamente la transferencia de energía.

La incorporación de Bi en las soluciones sólidas $Cs_4Cd_{0.8}Mn_{0.2}(Sb_{1-y}Bi_y)Cl_{12}$ modifica la posición de las bandas y el ancho de la brecha de manera no lineal. Este comportamiento se ha reportado previamente en las perovskitas dobles $Cs_2Ag(Sb_xBi_{1-x})Br_6$ por Hoye y colaboradores y en otras perovskitas híbridas de haluro.^{83,181,254} Es claro que las posiciones de las bandas y el ancho de la brecha tienen un efecto significativo en la emisión ya que cuando el borde se corre hacia menores energías, la emisión disminuye en intensidad mientras que cuando se corre hacia mayores energías, la intensidad aumenta, indicando claramente que la transferencia de energía es favorecida para una brecha más ancha.

Cabe mencionar que, la aparición de una banda de excitación sugiere una mayor distorsión en las estructuras lo que podría favorecer la formación de defectos y afectar también la PL.

Otro elemento clave que afecta la eficiencia del decaimiento radiativo de los iones Mn^{2+} es el acoplamiento magnético porque en general, la formación de pares Mn–Mn se asocia con la formación de caminos de recombinación no radiativos para concentraciones grandes de este catión. Aunque en los materiales con Sb la cantidad de pares Mn^{2+} acoplados no parece ser tan grande como en los materiales con Bi, al aumentar la concentración de Mn, el decaimiento de la PL en estos materiales es mucho más rápido, lo que sugiere que tiene relación con un “quenching” por concentración. El acoplamiento también permitiría explicar porque los materiales con Sb alcanzan el máximo para concentraciones de Mn mayores ($x = 0.2$) en vez de $x = 0.1$ en los materiales con Bi: al haber menos pares interactuando, la transferencia de energía tiene menos probabilidad de perderse en defectos.

4.4. Conclusiones

Se sintetizaron 4 familias de materiales con fórmula $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$, $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$, $Cs_4Cd_{0.8}Mn_{0.2}Bi_2Cl_{12-x}Br_x$ y $Cs_4Cd_{0.8}Mn_{0.2}(Sb_{1-y}Bi_y)_2Cl_{12}$ demostrando que la sustitución del haluro y del metal trivalente son posibles en estas perovskitas. En particular, se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes y mecanismos de “quenching” de $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$ y $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$, resaltando que la baja dimensión tiene un papel central en la transferencia de energía hacia los centros de Mn. Se estudió el papel del acoplamiento magnético, de la alineación y el ancho de la brecha prohibida de los materiales en las propiedades luminiscentes. Los experimentos demuestran que dadas las propiedades excitónicas y la estabilidad química de las perovskitas orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$, estos materiales tienen un gran potencial para aplicaciones optoelectrónicas, en particular, son buenos candidatos para aplicaciones luminiscentes. Estos resultados demuestran que las perovskitas dobles 2D son una alternativa atractiva a las perovskitas 3D, NCs de perovskita y perovskitas híbridas.

Conclusiones generales

Comenzando con el descubrimiento de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se desarrolló una nueva familia de perovskitas dobles laminares con fórmula general $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{X}_{12}$, donde A es un catión monovalente y X es un haluro. Esta familia fue la primera familia reportada de perovskitas laminares dobles y a diferencia de otras perovskitas dobles, permite incorporar metales en estados de oxidación +II y +III, que anteriormente no era una combinación apta para materiales tipo perovskita.

Para explorar y estudiar esta nueva familia de materiales, se sintetizaron cinco nuevas perovskitas dobles laminares con Cs con fórmula general $\text{Cs}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$ (donde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Mn}$ y Cd , $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sb}$ y Bi y $\text{X} = \text{Cl}$ y Br) y dos más con Rb ($\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$) pertenecientes a la familia de perovskitas laminares orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$. Se demostró también que es posible sintetizarlas por tres métodos distintos: el método de precipitación de las respectivas sales en HCl concentrado o en metanol, por estado sólido y mediante síntesis hidrotermal. Sin embargo, el método de precipitación demostró ser mejor pues permite obtener obtienen fases puras con rendimientos superiores al 90%. La perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se logró depositar como película delgada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, aunque la optimización de los parámetros de depósito se queda como trabajo a futuro.

Estas estructuras son lo suficientemente flexibles para soportar la sustitución de los metales divalentes y trivalentes con solubilidad total. Es así que se sintetizaron cuatro familias de soluciones sólidas con fórmula general $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_{12}$ (donde $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sb}$ y Bi) con $0 < x < 1$ y $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{Cl}_{12}$ y $0 < y < 1$, también por el método de precipitación en HCl concentrado. Aunque estas perovskitas se pueden sintetizar por síntesis en estado sólido, la síntesis por precipitación en HCl permite formar fases puras y un muy buen control de la incorporación de concentraciones variables de los cationes divalentes y trivalentes en las soluciones sólidas. Asimismo, es posible hacer sustituciones parciales del halógeno (Cl por Br) en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$ y cambiar las propiedades optoelectrónicas de los materiales.

Los materiales con Cs también se pueden formar como monocristales por el método de cristalización por enfriamiento lento, lo que permitió determinar la estructura de estos nuevos materiales por SCXRD. La variedad de métodos con los que se pueden sintetizar es prueba de la estabilidad termodinámica de estos compuestos. De la misma manera, estas perovskitas inorgánicas, particularmente las perovskitas que contienen Cs, son muy estables en humedad, luz y temperatura.

Las perovskitas con Rb son mucho más inestables en ambientes húmedos y no se logró formar monocristales, por lo que se deben implementar otras técnicas de cristalización, así como mediciones de sus propiedades en atmósferas controladas para obtener su estructura y evaluar sus propiedades con mayor precisión.

Las perovskitas tienen una estructura laminar en donde los octaedros de $M^{II}Cl_6$ y $M^{III}Cl_6$ se alternan uno a uno y los espacios entre ellos los ocupa un catión de Cs o Rb. Se clasifican como perovskitas laminares orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ con $n = 3$. Cada bloque de láminas tiene un espesor de 3 octaedros de espesor y está separado por una lámina de vacancias. Las perovskitas que incorporan Mn y Cd como metal divalente, forman octaedros perfectos $[M^{2+}Cl_6]$ y las estructuras cristalizan en un grupo espacial trigonal $R\bar{3}m$. En cambio, los octaedros de $[CuCl_6]$ en $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, presentan una distorsión de JT que disminuye la simetría de la perovskita a sistema monoclinico $C2/m$. Aunque estos compuestos tienen una dimensión estructural 2D, su dimensión electrónica parece ser 0D.

Estos materiales pueden incorporar un amplio rango de concentraciones de metales divalentes y trivalentes a pesar de la diferencia de radios iónicos entre los propios metales, como lo confirman las 4 familias de soluciones sólidas que se lograron sintetizar. Esta sustitución permite modular las propiedades optoelectrónicas y magnéticas de los materiales, que pueden cambiar drásticamente dependiendo de las sustituciones.

En particular, la presencia del Cu divalente en $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ le otorga propiedades optoelectrónicas diferentes a los demás miembros de esta familia. Este compuesto presenta características de un material semiconductor, con un ancho de brecha prohibida de 1.0 eV en polvo y 1.5 eV en película delgada, que se atribuye a la formación de una banda formada por orbitales d del Cu y orbitales p del Cl responsable de disminuir el ancho de la brecha en comparación con las otras perovskitas de la misma familia. La brecha prohibida es apropiada para aplicaciones fotovoltaicas pero la baja dispersión de las bandas debida a la baja dimensión electrónica y estructural sugiere un transporte de cargas limitado. Sin embargo, la naturaleza bidimensional de la estructura aunada a la distorsión de JT de los octaedros de $[CuCl_6]$, estabilizan un estado magnético de corto alcance característico de sistemas magnéticos de menor dimensión llamado cuasi-cadenas de Heisenberg con espín $1/2$.

Las perovskitas con Mn^{2+} y Cu^{2+} presentan una interacción antiferromagnética por superintercambio gracias al traslape de los orbitales $M^{II}-Cl-M^{III}-Cl-M^{II}$, que se confirmó mediante mediciones de EPR y susceptibilidad magnética. A diferencia de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$, las gráficas de susceptibilidad de las estructuras con Mn^{2+} no muestran el estado de corto alcance, lo que sugiere que estos materiales presentan propiedades magnéticas típicas de materiales 3D. La estabilidad de las soluciones sólidas que incorporan cationes diamagnéticos (Cd^{2+}) y paramagnéticos (Mn^{2+} o Cu^{2+}), permitió estudiar las interacciones de intercambio en sistemas magnéticos diluidos y mixtos, respectivamente. Esto finalmente permitió determinar el papel de la interacción de intercambio en las propiedades fotoluminiscentes de las familias $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4Cd_{1-x}Mn_xBi_2Cl_{12}$.

La emisión de fotoluminiscencia de los materiales con Mn^{2+} se debe a la transición electrónica prohibida por paridad y por espín ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$ del Mn^{2+} en coordinación octaédrica. En particular,

los materiales con fórmula $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ presentaron el PLQY más alto reportado entre las perovskitas híbridas dopadas con Mn, NCs y polvos de $\text{Mn}@(\text{CsPbCl}_3)_n$, con un valor máximo de 79.5%, lo que se atribuyó a la baja dimensión electrónica y estructural de los materiales y a la alineación de las bandas que permite una transferencia de energía eficiente hacia los centros de Mn.

La versatilidad química de esta nueva familia de perovskitas dobles bidimensionales les otorga una amplia gama de propiedades optoelectrónicas que podrían utilizarse en aplicaciones que van desde celdas solares hasta fósforos y LEDs. Las perovskitas aquí presentadas ofrecen una alternativa prometedora y estable a las perovskitas de haluro de plomo y su estudio sienta las bases para el diseño y descubrimiento de nuevas perovskitas de haluro.

Trabajo a futuro

- Investigar nuevas combinaciones de elementos que pueden formar este tipo de estructuras $\text{A}_4\text{M(II)M(III)}_2\text{X}_{12}$. Se podrían considerar reemplazos isovalentes en el sitio del metal divalente o trivalente, como otros metales de transición o lantánidos, respectivamente, que podrían dar lugar a nuevas propiedades luminiscentes y magnéticas. Incluso se podría explorar la sustitución con elementos aliovalentes y sus efectos en las propiedades de los materiales.
- Mejorar la calidad de las películas delgadas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ depositadas por rocío pirolítico para eventualmente lograr construir una celda solar funcional. Esto puede incluir hacer pruebas con soluciones precursoras con acetatos o acetilacetatos de los respectivos metales para mejorar la solubilidad y la adherencia de las películas a los sustratos. Esta es un área de gran interés puesto que, hasta el momento, no se han encontrado reportes de películas delgadas a partir del material en bulto. También se podría utilizar la técnica de rocío pirolítico para depositar películas delgadas de los otros materiales reportados en este trabajo, incluyendo las soluciones sólidas de materiales luminiscentes que podrían eventualmente llevar a construir un LED.
- Estudiar los parámetros internos de los materiales como la movilidad de los portadores de carga, sus tiempos de vida y longitud de difusión, que dan un panorama más general de su posible implementación en dispositivos optoelectrónicos. Determinar también la densidad de portadores de carga en los materiales ya sea por efecto Hall o por la técnica de “space charge limit current” (SCLC).
- Estudiar más a fondo el mecanismo de transferencia de energía en las familias $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ y determinar si efectivamente la transferencia de energía hacia los centros de Mn^{2+} se hace por medio de un excitón.
- Estudiar más a fondo las propiedades magnéticas de las soluciones sólidas luminiscentes para entender mejor su papel en las propiedades luminiscentes de los materiales.

Metodología

Reactivos y disolventes

Los reactivos y solventes empleados se compraron de distribuidores comerciales y se usaron sin purificación adicional, todos con purezas mayores al 98%. Los diversos disolventes usados en las síntesis son grados RA y los solventes anhidros de grado HPLC con tratamiento en un sistema de purificación de disolventes tipo Grubbs por Scripps Research. Se utilizó ácido clorhídrico HCl concentrado al 36% con una pureza >99%.

1.1. Síntesis de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$

Síntesis por precipitación en HCl concentrado

- $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.** Se disolvieron 146 mg (1.0 mmol) de Sb_2O_3 y 135 mg de CuCl_2 (1.0 mmol) en 5 mL de HCl al 36%. Al agregar 674 mg de CsCl (4.0 mmol) a la solución, precipita un polvo negro. Se eliminó el exceso de HCl filtrando al vacío con lavados de dietil éter y finalmente se dejó secando a 80 °C durante 6 horas. El rendimiento de la reacción fue de 90.8%.
- $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.** Este polvo blanco precipita al agregar 504 mg de CsCl (3.0 mmol) a una solución de 292 mg de Sb_2O_3 disuelto en 5 mL de HCl al 36% logrando un rendimiento de 86.5%. Los polvos se lavaron con dietil éter tres veces y se dejaron secando por 6 horas a 80 °C.
- $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$.** Se disolvieron las cantidades de reactivos que se indican en la Tabla M1 para 3 composiciones nominales ($x = 2, 4$ y 6) de Br en 10 ml de HCl concentrado para sintetizar 2 mmol de compuesto. Primero se disolvieron las sales de Sb y Cu en HCl y luego se agregó la sal de Cs para generar la precipitación de los polvos negros. Los polvos se lavaron con dietil éter tres veces y se dejaron secando por 6 horas a 80 °C.

Tabla M1. Reactivos y sus cantidades utilizadas para la síntesis de 2 mmol de compuesto de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para contenidos nominales de $x = 2, 4$ y 6 por precipitación en HCl concentrado.

Cantidad nominal de Br x	Masa de los reactivos (mg)				
	CsCl (8 mmol)	CsBr (8 mmol)	Sb_2O_3 (2 mmol)	CuCl_2 (2 mmol)	CuBr_2 (2 mmol)
2	1347	-----	583	-----	447
4	-----	1703	583	277	-----
6	-----	1703	583	-----	447

Síntesis en estado sólido

Esta síntesis se llevó a cabo por dos métodos:

Cs₄CuSb₂Cl₁₂. Para el método **1**, se llevó a cabo la molienda mecánica de 91 mg de SbCl₃ (0.4 mmol), 27 mg CuCl₂ (0.2 mmol) y 134.7 mg de CsCl (0.8 mmol) en las cantidades apropiadas en atmósfera de nitrógeno N₂ (ya que el SbCl₃ es extremadamente higroscópico) en un mortero de ágata por 10–15 minutos o hasta obtener una mezcla homogénea de color blanco-transparente. Después se colocaron los polvos en una ampolleta de vidrio y se selló al vacío (los polvos no estuvieron nunca en contacto con oxígeno o humedad). Luego, se calentaron los polvos a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se dejaron sinterizando por 6 horas a 250 °C (estos parámetros se variaron).

En el segundo método **2**, se molieron los compuestos Cs₃Sb₂Cl₉ (blanco) y CsCuCl₃ (naranja) secos en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea de color naranja claro. No se necesita hacer la molienda en atmósfera de N₂ porque ambos compuestos son estables. Luego, los polvos se colocaron en una ampolleta de vidrio que se dejó evacuando por 30 minutos. Finalmente se selló la ampolleta al vacío, se calentó a una velocidad de 5 °C/min hasta 250 °C y se dejó sinterizando a esta temperatura por 6 horas.

Síntesis hidrotermal

Cs₄CuSb₂Cl_{12-x}Br_x. Se utilizaron los mismos reactivos y las mismas cantidades indicadas en la Tabla M1. Los polvos se colocaron en un reactor de teflón con 10 mL de HCl concentrado. Después, se calentó el reactor hasta una temperatura de 160 °C por 12 horas. Pasadas las 12 horas, se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente (otras 3 horas aproximadamente). Los cristales negros se lavaron con dietil éter y se dejaron secando a 80 °C por 6 horas. Después se molieron para obtener los polvos policristalinos.

Depósito de películas delgadas de Cs₄CuSb₂Cl₁₂ por rocío pirolítico ultrasónico usando dos soluciones precursoras

El primer paso consistió en la limpieza de los sustratos. Para esto se cortaron portamuestras de vidrio con dimensiones de 1 cm x 1.5 cm. Se limpiaron primero con agua destilada, luego se colocaron en un matraz amplio con agua destilada de tal manera que no quedaran uno encima del otro y se volvieron a colocar en el baño ultrasónico por 10 minutos. Se eliminó el agua destilada, se reemplazó por etanol y se dejaron otros 10 minutos en el baño ultrasónico. Se secó la superficie de los vidrios con N₂ y se sometieron a un tratamiento con ozono por 15 minutos para mejorar la adherencia de las películas. El

tratamiento de plasma se realizó en un equipo UV Ozone Cleaner marca Ossila que utiliza una fuente de luz UV de alta potencia para generar ozono a partir del O₂ en el ambiente. El ozono descompone los contaminantes superficiales en compuestos volátiles que se evaporan sin dejar traza por lo que la superficie queda limpia.

Se prepararon dos soluciones: en la primera, se disolvieron 138 mg de CuCl₂ (0.02 M) y 456 mg de SbCl₃ (0.04 M) en 50 mL de MeOH. En la segunda solución, se disolvieron 538 mg de CsCl (0.08M) en 50 mL de MeOH (para disolverlo más rápido, se colocó la solución en el baño ultrasónico por 10 minutos). Cada solución se colocó en un matraz de bola en generadores ultrasónicos separados. Se utilizaron los mismos flujos de nitrógeno para las dos soluciones, entre 4 mL/min y 10 mL/min, temperaturas de depósito de entre 100 °C y 120 °C, con tiempos de depósito de un minuto y medio.

1.2. Síntesis de Cs₄Mn_{1-x}Cu_xSb₂Cl₁₂ (x=1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1)

Síntesis por precipitación en HCl concentrado

Los polvos policristalinos de estos materiales se sintetizaron disolviendo 292 mg de Sb₂O₃ (1.0 mmol), CuCl₂ y MnO en las cantidades que se indican en la Tabla M2 y 674 mg de CsCl (4.0 mmol) para provocar la precipitación de los polvos en 5 mL de HCl. El MnO es menos soluble en HCl concentrado que los otros reactivos, por lo que se calentó ligeramente la solución para mejorar la solubilidad (60 °C aproximadamente). El exceso de HCl se eliminó lavando con éter bajo filtración al vacío. Finalmente, los polvos se secaron a 120 °C por 2 horas.

Tabla M2. Cantidades de CuCl₂ y MnCl₂ que se agregaron para la síntesis de Cs₄Mn_{1-x}Cu_xSb₂Cl₁₂.

x	Masa de CuCl ₂ (mg)	Masa de MnO (mg)
0.9	125	7
0.8	111	14
0.7	97	21
0.6	83	43
0.5	69	35
0.4	55	43
0.3	42	50
0.2	28	57
0.1	14	64
0.05	7	68
0.03	4	69

Para menores concentraciones de Cu ($x = 0.005$ y 0.002), las muestras se sintetizaron agregando 2.016 g de CsCl (12 mmol) a una solución con 0.876 g de Sb_2O_3 (3.0 mmol) y $CuCl_2$ y MnO , en las cantidades que se indican en la Tabla M3, en 24 mL de HCl al 36%.

Tabla M3. Cantidades de $CuCl_2$ y $MnCl_2$ que se agregaron para la síntesis de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para contenidos de Cu de $x = 0.005$ y 0.002 .

x	Masa de $CuCl_2$ (mg)	Masa de $MnCl_2$ (mg)
0.005	0.6	211.7
0.002	0.8	212.4

Resultados del análisis por EDS

De acuerdo al análisis por EDS (Tabla M4), se puede concluir que la cantidad de Mn que se incorpora en las soluciones sólidas de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ es muy similar a la cantidad nominal de Mn.

Tabla M4. Promedio de los porcentajes atómicos de Mn, Cu, Sb y Cl (exp) y su comparación con la cantidad nominal (nom) en muestras con distintas cantidades de Cu en de $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$.

x		Mn (at%)	Cu (at%)	Sb (at%)	Cs (at%)	Cl (at%)
0.8	Exp	0	4.46±0.35	10.82±0.35	20.56±0.54	64.15±0.96
	Nom	1.06	4.2	10.53	21.05	63.16
0.6	Exp	1.84±0.66	3.69±0.84	10.79±0.23	20.21±0.49	63.47±0.72
	Nom	2.11	3.15	10.53	21.05	63.16
0.5	Exp	2.15±0.40	3.96±1.01	10.76±0.27	20.91±0.58	62.21±0.33
	Nom	2.63	2.63	10.53	21.05	63.16
0.2	Exp	3.59±0.34	2.37±0.45	10.67±0.35	20.55±0.65	62.82±1.04
	Nom	4.21	1.05	10.53	21.05	63.16
0.1	Exp	3.98±0.32	1.46±0.26	10.74±0.37	20.39±1.07	63.43±1.62
	Nom	4.74	0.53	10.53	21.05	63.16
0.0	Exp	5.07±0.74	0	11.07±0.69	22.13±1.67	61.74±2.26
	Nom	5.26	0	10.53	21.05	63.16

Síntesis en estado sólido

Se utilizaron dos métodos. El primero (1) consistió en mezclar mecánicamente en un mortero de ágata las perovskitas $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ y $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$ en distintas cantidades, dependiendo del contenido de Cu que se desea. Para $x = 0.50$, se molieron 126 mg de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ (0.1 mmol) y 126 mg de

$\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ (0.1 mmol) hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, los polvos se coloraron en una ampollita de vidrio y se dejó evacuando durante 30 min. Finalmente, se calentó la ampollita a una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo esa temperatura por 10 horas.

El segundo método (2) se utilizó para sintetizar $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$. Para $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$, se molieron 67 mg de CsCl (0.1 mmol), 46 mg de SbCl_3 (0.2 mmol) y 13 mg de MnCl_2 (0.1 mmol). Para $\text{Cs}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$, se molieron 67 mg de CsCl (0.1 mmol), 46 mg de SbCl_3 (0.2 mmol), 6.5 mg de MnCl_2 (0.05 mmol) y 6.9 mg de CuCl_2 (0.05 mmol), ambos en una atmósfera de N_2 debido a la naturaleza extremadamente higroscópica de SbCl_3 . Una vez mezclados los reactivos, para ambos métodos, se colocaron los polvos en una ampollita de vidrio y se selló al vacío. Después se sinterizaron a distintas temperaturas por cierta duración de tiempo ($300\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas).

1.3. Síntesis de $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$

Síntesis por precipitación en HCl concentrado

- $\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$.** Se precipitaron los polvos añadiendo 337 mg de CsCl (2.0 mmol) a una solución de Sb_2O_3 (146 mg, 0.5 mmol) y CdCl_2 (92 mg, 0.5 mmol) en 5 mL de HCl al 36%.
- $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$.** Los polvos precipitaron al agregar 337 mg de CsCl (2.0 mmol) a una solución que contiene BiCl_3 (315 mg, 1.0 mmol) y CdCl_2 (92 mg, 0.5 mmol) en 5 mL de HCl al 36%.
- $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$.** Los polvos precipitaron al agregar 337 mg de CsCl (2.0 mmol) a una solución que contiene BiCl_3 (315 mg, 1.0 mmol) y MnCl_2 (64 mg, 0.5 mmol) en 5 mL de HCl al 36%.

Los precipitados se dejaron en agitación durante 6 horas. Después, se lavaron con éter tres veces para eliminar las trazas de HCl. Finalmente, se secaron a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Síntesis por precipitación en metanol

Se sintetizaron $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ por el método de precipitación de las respectivas sales en metanol en una atmósfera de N_2 en una caja de guantes.

- $\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$.** Se disolvieron 48.4 mg de RbCl (0.1 mmol) en 5 mL de metanol anhidro. Luego se disolvieron 45.6 mg (0.2 mmol) de SbCl_3 y 13.4 mg de CuCl_2 (0.1 mmol) en 0.5 mL de metanol anhidro. Se mezclaron las dos soluciones en un mismo vial. Luego, se evaporó el metanol a $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta sequedad fuera de la caja de guantes. Al evaporar por completo el disolvente, precipita un compuesto policristalino color negro.
- $\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$.** Se disolvieron 48.4 mg de RbCl (0.1 mmol) en 5 mL de metanol anhidro. Luego se disolvieron 45.6 mg (0.2 mmol) de SbCl_3 y 12.6 mg de MnCl_2 (0.1 mmol) en 0.5 mL de metanol anhidro. Se mezclaron las dos soluciones en un mismo vial. Luego, se evaporó el

metanol a 80 °C hasta sequedad fuera de la caja de guantes. Al evaporar por completo el disolvente, precipita un compuesto policristalino color blanco-rosa.

1.4. Síntesis de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.5$ and 1.0)

Los polvos de estos compuestos se sintetizaron agregando 337 mg de CsCl (2.0 mmol) a una solución con 315 mg de BiCl₃ (1.0 mmol), y distintas cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ (ver Tabla M4) en 5 mL de HCl al 36%. Los precipitados se lavaron con éter en tubos Falcon, se centrifugaron a 6000 rpm por 5 minutos tres veces y luego se secaron a 80 °C por 6 horas.

Pseudo-películas de los polvos con un polímero comercial

En algunos casos, se prepararon películas de estos materiales embebiendo los polvos en un polímero comercial SYLGARD 184 Silicone Elastomer (PDMS). El procedimiento general es como sigue: primero, se preparó la mezcla de polímero y curante. Para esto, se pesaron 200 mg de la base, se le agregaron 20 mg de curante (mezcla 10:1) y se mezclaron por 5 minutos. Luego, se molieron los polvos del material durante 10 minutos, se agregaron 44 mg de los materiales a la mezcla del polímero (para obtener una concentración al 20% wt) y se mezclaron hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, se colocó la mezcla sobre un portamuestra de vidrio de 1.5 cm x 1.5 cm que se limpió previamente con etanol. Se purgó la muestra durante 10 minutos para eliminar el aire dentro de la mezcla y evitar formación de burbujas. Finalmente, se calentó la muestra a 100 °C por otros 15 minutos para desencadenar la reacción de polimerización y obtener la película del material.

Tabla M5. Cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ que se agregaron en la síntesis de $\text{Cs}_4\text{Bi}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_{12}$.

Contenido de Mn x	Masa de CdCl ₂ (mg)	Masa de MnCl ₂ (mg)
0.0	91.6	0
0.15	77.9	9.6
0.2	73.3	12.8
0.3	64.1	19.5
0.5	45.8	32.1
1.0	0	65

Para menores cantidades de Mn ($x = 0.05$ y 0.01), las muestras se sintetizaron agregando 674 mg de CsCl (4.0 mmol) a una solución con 631 mg de BiCl₃ (2 mmol) y las cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ que se muestran en la Tabla M5, en 10 mL de HCl al 36%.

Tabla M6. Cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ que se agregaron en la síntesis de Cs₄Cd_{1-x}Mn_xBi₂Cl₁₂ para x = 0.05 y 0.01.

Contenido de Mn x	Masa de CdCl ₂ (mg)	Masa de MnCl ₂ (mg)
0.05	174.2	6.4
0.10	165	12.8

La cantidad nominal de dopante o sustituyente no corresponde forzosamente a la cantidad que se incorpora en los materiales. Para determinar la concentración real de Mn en las perovskitas, se hizo un análisis de las muestras por ICP-OES, que muestra que la cantidad nominal de Mn y la cantidad de Mn en los materiales es similar (Tabla M6).

Tabla M7. Concentración de Mn nominal y en los materiales en Cs₄Cd_{1-x}Mn_xBi₂Cl₁₂ de acuerdo a los resultados obtenidos por ICP-OES.

Contenido de Mn x	Concentración nominal de Mn wt%	Concentración de Mn en los materiales wt%
0.05	0.19	0.14
0.10	0.38	0.34
0.15	0.57	0.54
0.20	0.76	0.73
0.50	1.9	1.81
1.0	3.8	3.3

1.5. Síntesis de Cs₄Cd_{1-x}Mn_xSb₂Cl₁₂ (x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.5 and 1.0)

Los polvos de estos compuestos se sintetizaron agregando 337 mg de CsCl (2.0 mmol) a una solución con 146 mg de Sb₂O₃ (0.5 mmol), y distintas cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ (ver Tabla M6) en 5 mL de HCl al 36%. Los precipitados se lavaron con éter en tubos Falcon, se centrifugaron a 6000 rpm por 5 minutos tres veces y luego se secaron a 80 °C por 6 horas.

La Tabla M8 muestra la cantidad real de Mn que se incorpora en estos materiales de acuerdo al análisis por ICP-OES.

Tabla M8. Cantidades de CdCl₂ y MnCl₂ que se agregaron en la síntesis de Cs₄Cd_{1-x}Mn_xSb₂Cl₁₂.

Contenido de Mn x	Masa de CdCl ₂ (mg)	Masa de MnCl ₂ (mg)
0.0	91.6	0
0.10	82.5	6.
0.15	77.9	9.6
0.2	73.3	12.8
0.3	64.1	19.5
0.5	45.8	32.1
1.0	0	65

Tabla M9. Concentración de Mn nominal y en los materiales en Cs₄Cd_{1-x}Mn_xSb₂Cl₁₂ de acuerdo a los resultados obtenidos por ICP-OES.

Contenido de Mn x	Concentración nominal de Mn wt%	Concentración de Mn en los materiales wt%
0.05	0.22	0.16
0.10	0.44	0.42
0.15	0.63	0.58
0.20	0.80	0.73
0.50	2.20	1.98

2. Difracción de Rayos X de polvos (PXRD)

La técnica de difracción de RX consiste en la reflexión elástica y coherente de un haz de rayos X que interactúa con un material cristalino. La condición de difracción se presenta cuando la diferencia de camino óptico de los rayos X incidentes sobre una familia de planos paralelos con los mismos índices de Miller hkl, y con la misma distancia interplanar d_{hkl} entre ellos, es igual a un entero de la longitud de onda de los rayos. Esta condición se conoce como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esta técnica sirve para identificar la fase o fases cristalinas de un material, no su composición química. Asimismo, se puede utilizar para calcular el porcentaje de cristalinidad de un material (% cristalinidad)

= $lc/(la+lc)*100$, donde lc es el integral del área de los picos cristalinos y la es el área total debajo de todo el patrón de difracción) y un promedio del tamaño de cristal en un plano de difracción particular de acuerdo a la fórmula de Scherrer $\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ (K es un factor de forma con valor cercano a 1, β es el ensachamiento a la mitad de la intensidad máxima después de sustraer el ensachamiento debido al equipo y θ es el ángulo de Bragg).

Las mediciones de difracción de rayos X en polvos se llevaron a cabo en un difractómetro Rigaku Ultima IV utilizando una longitud de onda $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54056 \text{ \AA}$) funcionando a 40 kV y 44 mA con un detector de centelleo D/teX Ultra. Las muestras se molieron previamente en un mortero de ágata y luego se presionaron sobre un portamuestra de vidrio para formar una superficie plana. El instrumento estaba en funcionamiento en la geometría Bragg Brentano. Los tiempos de adquisición se hicieron con un incremento de 0.02° y un tiempo de adquisición de entre 0.5 s y 1 s por paso.

También se utilizó un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con blanco de Cu que emite radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) funcionando a 30 kV y 30mA con un detector Vantec. Las muestras se molieron en un mortero de ágata y se colocaron en un portamuestras de vidrio cuidando que se ocupara todo su volumen y que la superficie del compuesto quedara lo más plana posible. El instrumento se utilizó en la geometría Bragg Brentano, con un paso de 0.02° y un tiempo de adquisición de 1 s por paso. De acuerdo al tiempo disponible en el difractómetro, se ajustó el tiempo de adquisición a 0.5 s por paso.

Los patrones de polvos calculados o teóricos se obtuvieron a partir de los datos cristalográficos del material con el software Crystal Maker versión 9. 2. 9.

3. Mediciones de conductividad eléctrica

La conductividad σ en un semiconductor es proporcional a la concentración de los electrones n en la banda de conducción y de los huecos p en la banda de valencia y de la movilidad μ_n y μ_p de los electrones y huecos, respectivamente.

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p$$

Si se trata de un semiconductor intrínseco $n = p = n_i$ por lo que la conductividad es

$$\sigma = qn_i(\mu_n + \mu_p)$$

A una temperatura de 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de que algunos electrones pasen a la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción está dado por:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$$

donde $n_0 = 2 \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4}$ y k , h son las constantes de Boltzmann y Planck, y m_n^* y m_p^* son las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente. Esto significa que la conductividad varía como sigue de acuerdo a la temperatura:

$$\sigma = q n_0 (\mu_n + p q \mu_p) \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$$

De acuerdo a esta ecuación, n_i y σ se relacionan con la temperatura por una ecuación de Arrhenius o lo que es lo mismo, la conductividad es un proceso de tipo Arrhenius. Este tipo de mediciones permiten estudiar la densidad de portadores de carga y las movilidades en semiconductores.

Para las mediciones de conductividad de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, se pesaron 0.7 g del material y se comprimieron con una presión de 5.5 tons para formar pastillas en forma de disco con un diámetro de 1.34 cm y 0.15 cm de espesor. Luego, las pastillas se pulieron por los dos lados hasta obtener superficies planas. Finalmente, se recubrieron las dos superficies con pintura de plata (PELCO Leitsilber 200 Silver Paint) para usarlas como electrodos.

Las curvas VI se obtuvieron usando una fuente de voltaje Keithley 2400 SourceMeter previamente calibrada. Las mediciones eléctricas DC se llevaron a cabo en aire con un barrido de voltajes de -1V a 1V con ayuda de un dispositivo que permitía presionar un cable de platino en cada electrodo de plata. Las mediciones se hicieron en un rango de temperaturas de 40°C a 150°C en intervalos de 10°C , esperando 40 min para hacer el barrido a cada temperatura.

4. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el análisis termogravimétrico (TGA) se mide el cambio de la masa de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo. La muestra se calienta a una velocidad de calentamiento constante y tiene una masa constante M_i hasta que se empieza a descomponer a una temperatura T_i . La descomposición se da en el rango de temperaturas T_i a T_f , y a esta última temperatura, se obtiene un residuo con masa M_f . Las masas M_i y M_f son propiedades fundamentales de la muestra y se pueden utilizar para calcular cambios en la composición. En cambio, las temperaturas T_i y T_f dependen de la velocidad de

calentamiento, la naturaleza del sólido (por ejemplo, del tamaño de partícula) y de la atmósfera en la que se realiza el análisis. De acuerdo a esta descripción, esta técnica permite determinar la estabilidad térmica del material.

Los análisis en este trabajo experimental se llevaron a cabo con un equipo de TA Instruments TGA Q5000 V3.17 Build 265 en una atmósfera de nitrógeno N_2 con un flujo de 10 mL/min, en un soporte de platino, con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$. El rango de temperatura se varió dependiendo de la muestra, pero en general, los materiales con Bi y Sb se midieron hasta alcanzar una temperatura de $600^\circ C - 700^\circ C$ y aquellos que contienen Rb, hasta $300^\circ C$.

La calorimetría diferencial de barrido DSC es un tipo de análisis térmico en el que se mide el flujo de calor que sale o entra de una muestra en comparación con una muestra de referencia, como función de la temperatura. Esto permite determinar transiciones vítreas, cambios de fase en el material y separar los cambios de fase reversibles de los irreversibles cuando se siguen los cambios térmicos en ciclos de calentamiento y enfriamiento, y estabilidad térmica.

Los DSCs de los materiales en esta tesis se llevaron a cabo en un equipo DSC Q2000 V24.11 Built 124 de TA Instruments en atmósfera de N_2 con un flujo de 50 mL/min en un soporte de aluminio con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$. Las curvas de calentamiento se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta una temperatura $50^\circ C$ menor a la temperatura de descomposición que se determinó previamente por TGA. Luego, se enfrió el material hasta $-80^\circ C$ y se volvió a calentar hasta temperatura ambiente.

5. Análisis por plasma de acoplamiento inductivo acoplado con espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)

El análisis por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es un método de análisis químico que se utiliza para determinar concentraciones de elementos en una muestra, con la ventaja de que se pueden determinar concentraciones en el rango de trazas (en el orden de ppm y bpm).

El método requiere de muestras líquidas, por lo que suele hacerse una digestión (generalmente con HNO_3 o una combinación de HNO_3/HCl) de los materiales sólidos. Luego, las muestras líquidas se nebulizan para crear un aerosol fino que se transfiere a un plasma de Ar. Se utiliza un plasma de Ar porque la mayoría de los elementos en la tabla periódica tienen un potencial de ionización mucho menor que el del Ar (que es de $15.76 eV$), por lo que la mayoría de los elementos se pueden ionizar efectivamente en este plasma. El plasma de Ar se produce como sigue: el aparato tiene una antorcha cuya punta está rodeada por una bobina de inducción que está conectada a un generador de radio frecuencia (RF). Este generador de radiofrecuencia genera una corriente de alta frecuencia que induce

un campo electromagnético en la antorcha que ioniza al Ar, generando un plasma con una alta densidad electrónica y temperatura de hasta 10 000 K. Al inyectar el aerosol en la antorcha con un flujo de Ar, el plasma ioniza la muestra, generando iones que se pueden extraer y coleccionar por lentes electrostáticas. Estas lentes enfocan y guían el haz de iones hacia el espectrómetro (Figura M1).²⁵⁵ Cuando los elementos decaen a su estado basal emiten radiación característica de cada elemento que se analiza con el espectrofotómetro. La intensidad de la emisión que detecta el espectrómetro es proporcional a la concentración del elemento, por lo que se utilizan soluciones estándares con concentraciones conocidas de los elementos para poder determinar la concentración en el material.

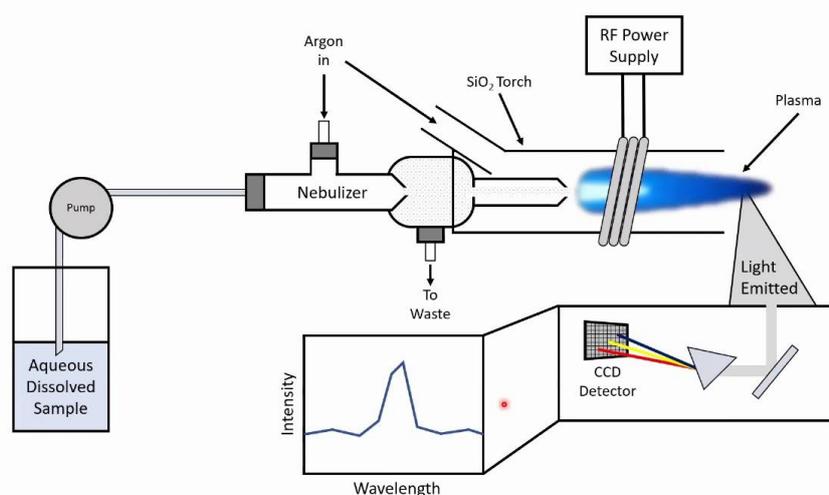


Figura M1. Esquema del aparato utilizado para hacer el análisis por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un espectrofotómetro.

La digestión de los materiales $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ se hizo empleando un horno de microondas Anton Paar Multiwave 3000 en tubos cerrados de teflón y con una presión máxima de trabajo de 20 Bar. Se pesaron entre 20-50 mg de muestra y se adicionaron 10 mL de HNO_3 concentrado (JT. Baker Instra analyzed). Se corrió una rampa de calentamiento en la que se alcanzó la temperatura de 180 °C en 5.5 minutos y se mantuvo esta temperatura por 4.5 minutos. Pasado este tiempo, se dejó enfriar la muestra, se llevó a 50 mL y se agitó para homogenizar. Se dejó sedimentar y se decantó.

Para el análisis, se empleó un equipo ICP-OES Optima 8300 Perkin Elmer con un nebulizador Seaspray y una cámara de nebulización twister con Helix CT (ambos fabricados por Glass Expansion). Los flujos auxiliares de nebulización y de plasma empleados fueron de 0.2, 0.45 y 12 L/min. Las lecturas de Mn se realizaron a una longitud de onda de 257.610 nm. Para la preparación de la curva de calibración de Mn, se empleó un estándar multi-elemental (High Purity Standards) e Ytrio como estándar interno.

6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones de alta energía con un diámetro de 50 – 500 Å que se hace incidir sobre una muestra sólida. Este haz tiene una profundidad de penetración de alrededor de 1µm. La interacción de estos electrones con la muestra permite extraer información sobre la morfología, composición química y estructura cristalina y orientación de los materiales debido a las interacciones entre estos electrones de alta energía y los procesos que estos provocan en el material. Las señales que se pueden detectar incluyen las de los electrones secundarios (que producen las imágenes de SEM), electrones retrodispersados (distribución de un elemento ya que su energía es proporcional al número atómico Z), fotones (rayos X característicos que se utilizan para el análisis elemental), luz visible (catodoluminiscencia CL) y calor. Los electrones secundarios y electrones retrodispersados se utilizan para obtener imágenes de las muestras, pero los secundarios son más útiles para la morfología y topografía de los materiales mientras que los electrones retrodispersados se utilizan para mostrar el contraste en la composición de muestras con múltiples fases.

Asimismo, se generan rayos X por las colisiones inelásticas entre los electrones incidentes y aquellos en los orbitales discretos de los átomos en las muestras que se ionizan por el bombardeo de electrones. Cuando el elemento regresa a su estado basal, emite radiación de rayos X característica del elemento, por lo que se puede hacer un análisis semicuantitativo de estos elementos con un límite de detección de 1000-3000 ppm, si el microscopio tiene un detector de rayos X. A este método se le conoce como dispersión de energía de rayos X (EDS) y también sirve para adquirir mapeos elementales además de los análisis elementos en un solo sitio.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS), se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL JMS-7600F. El análisis elemental se realizó en 12 sitios para cada muestra.

7. Espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR a temperatura ambiente

Cuando los fotones de la radiación electromagnética entran en contacto con un sólido, se pueden producir tres tipos de interacción: la radiación puede reflejarse, transmitirse y/o absorberse. En el caso de la absorción, la energía del fotón cambia la energía del átomo en el sólido, lo que resulta en el calentamiento del sitio de absorción. En la transmisión, el fotón atraviesa el sólido sin interacciones. En cuanto a la reflexión (dispersión), el fotón puede sufrir una colisión elástica o inelástica con los átomos del sólido. En el caso de una colisión elástica, la longitud de onda del fotón emitido no cambia y se habla de reflexión. En el caso de una colisión inelástica, se habla de dispersión²⁵⁶

La absorción de la luz por un medio se puede cuantificar por medio del coeficiente de absorción α (m^{-1}) que se define como el cociente de la potencia absorbida por unidad de volumen. En términos de la disminución de la intensidad con respecto de una lámina de espesor dx , se obtiene que:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{\Phi_E(E, x)} \frac{d\Phi_E}{dx}$$

donde Φ_E es la intensidad (potencia por unidad de área) de la radiación incidente en la dirección x . Esta ecuación da lugar a la ley de Beer-Lambert que describe la atenuación de la luz en un medio:

$$\Phi_E(x) = \Phi_E(0)e^{-\alpha x}$$

Si se considera el paso de la radiación incidente a través de un medio que atraviesa una distancia z , al producto adimensional $A = \alpha z$, se le conoce como absorbancia o densidad óptica.²⁵⁷

Esta ecuación sólo aplica para el caso de líquidos o películas delgadas en donde el medio es homogéneo. Cuando se consideran medios inhomogéneos, la luz se dispersa en muchas direcciones. En estos casos, se mide la reflectancia difusa de la muestra y a partir de la ecuación de Kubelka Munk, se determina la relación entre la absorción y la dispersión del material de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$F(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

donde R_∞ es la reflectancia difusa de la muestra y $F(R_\infty)$ es la pseudo-absorbancia, k es el coeficiente de absorción de la muestra y s es un coeficiente de dispersión que, en la teoría de Kubelka-Munk, se considera constante.

En un semiconductor, la absorción de luz puede provocar la excitación de un electrón de la parte superior de la banda de valencia hasta la banda de conducción, a condición de que el fotón tenga una energía mayor al ancho de brecha prohibida E_g del semiconductor. El coeficiente de absorción depende de la velocidad de la transición de ese estado cuántico inicial a un estado cuántico final por la absorción de un fotón de frecuencia ν . Esta velocidad de transición está dada por la regla de oro de Fermi:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar} |M|^2 D_{vc}(h\nu)$$

donde D_{vc} es la densidad de estados conjunta de los estados de la banda de valencia y conducción para la transición de un electrón con energía $h\nu$ y representa la probabilidad de que un estado en la banda de valencia esté ocupado por un electrón en conjunto con la probabilidad de que un estado en la banda de

conducción, separado por la energía del fotón, esté desocupado por un electrón. M es una matriz de elementos que representa el momento eléctrico dipolar para la transición. De acuerdo a esta regla, la absorción depende de la estructura electrónica del material, y por lo tanto de la composición del material, así como de la longitud de onda de la radiación incidente. Tomando la aproximación parabólica de la densidad de estados, la densidad conjunta está dada por:

$$D_{vc}(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_{eh}^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E)^{\frac{1}{2}}d(h\nu) \text{ para } h\nu \geq E_g$$

donde m_{eh}^* es la masa reducida para electrones y huecos $m_{eh}^* = (m_e^* m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$.

De acuerdo a las reglas de selección que dependen de la simetría del cristal, la absorción para semiconductores de transición directa sigue una dependencia espectral donde:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E)^{1/2}$$

Y aquellos con transición indirecta deben absorber un fonón con energía $h\Omega$ para que la transición sea posible:

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

Por todo lo anterior, es claro que el espectro de absorción da información sobre la estructura electrónica de los materiales, el tipo de transiciones que generan el espectro de absorción, el tipo de semiconductor (de banda directa o indirecta) y mucho más.

Las mediciones de reflectancia se obtuvieron usando un arreglo de instrumentos de Ocean Optics, con un espectrómetro Flame NIR y una lámpara de xenón pulsada PX-2 conectada a una sonda de reflexión UV-Vis/dispersión específica para medir reflectancia difusa. Para calibrar las mediciones, se utilizó el blanco WS-1 de PTFE de Ocean Optics. La sonda de reflexión se colocó a 45° de la superficie plana de la muestra previamente molida en un mortero de ágata, cuidando que la superficie de polvos fuera lo más lisa posible.

Asimismo, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu (UV-2600) y un Agilent Cary 500 UV-Vis-NIR. Ambos equipos estaban equipados con una esfera de integración que se utilizó para coleccionar los datos de reflectancia difusa de las muestras en polvo.

8. Espectroscopía de fotoluminiscencia a temperatura ambiente

La luminiscencia generalmente se refiere a la emisión de luz proveniente de un material después de absorber energía. Para que esto suceda, se requiere que un átomo, molécula, o sólido pase a un estado excitado bajo cierto estímulo externo y que luego decaiga a su estado basal emitiendo un fotón. Si el estado excitado se obtiene por fotoexcitación, entonces la emisión de luz se conoce como fotoluminiscencia.

En sólidos inorgánicos o fósforos, la luminiscencia puede generarse a partir de varios mecanismos diferentes. El primero es por la emisión de centros luminiscentes localizados que se encuentran embebidos en la estructura cristalina del fósforo. El segundo es por recombinación de los portadores de carga en semiconductores, que puede ser una transición de banda a banda, vía centros de recombinación o incluso, si el material es excitónico, por recombinación del excitón. La recombinación de los portadores de carga no da forzosamente lugar a una emisión de fotoluminiscencia, ya que puede ser una recombinación no radiativa. En este caso la energía de la excitación se disipa como calor en la red cristalina.¹³⁵

Las mediciones de fluorescencia se pueden clasificar en dos tipos: en estado estacionario y resueltas en el tiempo. Las primeras se hacen con iluminación constante en donde la muestra se ilumina con un haz continuo mientras se mide el espectro de emisión del material fluorescente. En este caso, se obtiene un espectro de fotoluminiscencia en el que se excita al material con cierta longitud de onda y se mide la emisión para distintas longitudes de onda. También se puede obtener el espectro de excitación en donde se fija la longitud de emisión y se varían las longitudes de excitación, lo que indica el rango de longitudes de onda en las que el material absorbe para emitir en la longitud de onda que se eligió. Estos dos espectros permiten caracterizar al fósforo ya que se obtiene la longitud de onda de la emisión, el ancho, la intensidad, lo que ayuda a determinar el origen de la emisión.

Los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de los polvos $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$, se obtuvieron con un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax 4 utilizando un filtro paso bajo de 400 nm (para los espectros de excitación) y con los filtros apropiados de acuerdo a la longitud de excitación utilizada para reducir la dispersión.

La caracterización de la fotoluminiscencia de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{Sb}_{1-y}\text{Bi}_y)_2\text{Cl}_{12}$ se hizo usando un arreglo óptico utilizando una lámpara de Xenón, un monocromador 2300i de Acton Research (Trenton, NJ, USA) y un tubo fotomultiplicador Hamamatsu (Hamamatsu, Japón).

9. Eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQY) y gráficas 3D de fotoexcitación

La eficiencia cuántica Φ_f es una de las características más importantes para un fósforo. Este se define como el número de fotones emitidos en relación con el número de fotones absorbidos.

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr} + k_t}$$

donde k_f es la velocidad a la que se emiten los fotones, k_{nr} es la velocidad del decaimiento no radiativo y k_t es la velocidad de transferencia de energía hacia los centros fluorescentes.

La eficiencia cuántica se puede obtener a partir de la medición de la fotoluminiscencia utilizando una esfera de integración. Para esto se mide la emisión de fluorescencia E_c y la dispersión L_c de la muestra y la emisión y dispersión de un blanco (L_a y E_a). La eficiencia cuántica se obtiene de sumar los siguientes términos para todas las longitudes de onda:

$$\Phi_f = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c}$$

Las gráficas 3D de foto-excitación concentran los resultados de los espectros de emisión y excitación de un material en una sola gráfica tridimensional. Se obtiene de hacer un barrido en las longitudes de onda de emisión y excitación, de la misma forma en la que se obtiene un espectro de emisión o excitación, por lo que se obtiene una gráfica tridimensional que muchas veces se presenta también como una proyección 2D. Tiene la ventaja de que se obtiene un panorama general de las propiedades luminiscentes del material. La desventaja es que, para obtener el espectro de emisión o excitación para cierta longitud de onda, se deben hacer las proyecciones de las curvas en los planos xz en yz , respectivamente.

La caracterización emisión -excitación de las muestras se llevó a cabo en polvos. Estos se colocaron en una celda de cuarzo (1 mm de camino óptico) con tapa de teflón. Los espectros de emisión-excitación se obtuvieron con fluorímetro Horiba Jobin Yvon fluorolog FL3-22. Se utilizaron filtros paso bajo de acuerdo a las muestras para evitar la dispersión. Las eficiencias cuánticas externas absolutas se midieron utilizando una esfera integradora acoplada al fluorímetro.

10. Fotoluminiscencia dependiente del tiempo

Como se mencionó anteriormente, existen dos tipos de mediciones de fotoluminiscencia, las estacionarias en el tiempo, de las que ya se habló, y las dependientes del tiempo. En este tipo de

mediciones se expone la muestra a un pulso de luz monocromática, en donde el pulso es generalmente de menor duración que el tiempo de decaimiento de la muestra. La intensidad del decaimiento se mide con un sistema de detección de alta velocidad que permite hacer mediciones generalmente en la escala de los ns. Esta técnica permite determinar el tiempo de vida de un fósforo. El tiempo de vida τ del estado excitado se define como el tiempo promedio que el fósforo permanece en ese estado antes de regresar al estado basal.

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}}$$

donde k_f es la velocidad a la que se emiten los fotones, k_{nr} es la velocidad del decaimiento no radiativo. Generalmente se encuentran dos tipos de decaimiento exponencial y logarítmico. En un decaimiento exponencial, la intensidad de la emisión varía de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n}{\tau}$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

donde n es el número de emisores, τ es el tiempo de vida del emisor (o tiempo de decaimiento) y t es el tiempo. A partir de la curva que se obtiene de la medición, se puede ajustar una curva exponencial con uno o más términos, si es que hay varios procesos con decaimiento exponencial involucrados, y determinar el tiempo de vida o tiempos de vida de los emisores en el fósforo.²⁵⁶

Las mediciones de PL dependiente del tiempo se llevaron a cabo a temperatura ambiente detectando la emisión a 604 nm con un tubo fotomultiplicador PMT (Hamamatsu R928) conectado a un osciloscopio de almacenamiento digital de 500 MHz (Tektronix TDS 5054B). La emisión de PL se colectó con ayuda de una fibra óptica perpendicular a la muestra, conectada a un monocromador de 50 cm (Princeton Instruments SP2500) a su vez conectado al PMT. Se utilizó una fuente de excitación correspondiente a la emisión del tercer armónico (355 nm) de un láser de Nd:YAG (Ekspla NL300) con una duración de pulso de 6 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Se cuidó que la excitación pulsada incidiera aproximadamente a 45° sobre la superficie de las muestras y se utilizaron fluencias de excitación de 4.46 mJ/cm².

11. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas

Hay que tomar en cuenta que los estados de energía de los centros luminiscentes excitados y el espectro de energía de la banda de emisión son una consecuencia de un proceso aleatorio de perturbaciones de fonones del estado excitado del centro luminiscente, lo que resulta en una distribución gaussiana de los estados excitados (idealmente la emisión sería un pico muy delgado a una temperatura

de 0 K). Esta formación de estados de energía da lugar a una banda ancha de emisión y de excitación. Cabe resaltar que los fonones equivalen a los modos de vibración cuantizados de la red cristalina, es decir, que cuando se estudian los fósforos a menores temperaturas, se están estudiando las interacciones entre la red y el centro luminiscente. Cuando aumenta la temperatura, el ancho de las bandas aumenta debido al acoplamiento fonónico. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, los niveles vibracionales del estado excitado (o fonones) se ocupan por la energía térmica adicional y la banda de emisión se ensancha. Cuando esto sucede, la intensidad de la emisión disminuye (lo que se conoce como “quenching” por temperatura) porque el proceso de relajación del centro luminiscente se da a través del acoplamiento fonónico y no por decaimiento radiativo, lo que provoca una disipación de la energía por procesos vibracionales en la red.²⁵⁶ A partir de las mediciones de PL a bajas temperaturas, se puede estudiar el “quenching” por temperatura y el acoplamiento fonónico.

Las mediciones de PL a bajas temperaturas se realizaron mediante un arreglo óptico utilizando un láser Kumon de He-Cd (potencia de entrada de 20 mW) como fuente de excitación, ajustado a una longitud de onda de 325 nm. La emisión se detectó con un fotodetector SPECTRA PRO2500i. La temperatura se controló con un criostato ARS modelo DE202 y las mediciones se realizaron en un rango de temperaturas de 12 K a 300 K.

12. Resonancia paramagnética de electrones (EPR)

Esta técnica es un tipo de espectroscopía en la que se aprovecha el proceso de absorción resonante de radiación de microondas por iones o moléculas paramagnéticas en la presencia de un campo magnético estático. La mayoría de los espectrómetros de EPR utilizan radiación en el rango de 9-10 GHz o banda X aunque se puede utilizar radiación en otras frecuencias.

Cuando se coloca un electrón con un momento magnético de espín $m_s = \pm 1/2$ en un campo magnético H , los estados de espín degenerados se desdoblán en dos estados que tienen una diferencia de energía ΔE que corresponde a una frecuencia en la región de las microondas; este efecto se conoce como efecto Zeeman. Estos estados surgen de la alineación del momento magnético de espín del electrón desapareado con el campo magnético aplicado (el estado de menor energía corresponde a la alineación del momento magnético en contra del campo magnético). La energía de la transición entre estos dos estados de espín está dada por:

$$\Delta E = g\beta H$$

Donde g es el factor de Landé, β es el magnetrón de Bohr. En general, los espectros de EPR se presentan como la primera derivada de la curva de absorción vs la intensidad del campo magnético porque es más fácil discernir las características del espectro, especialmente cuando las líneas de absorción son anchas.

Los núcleos de los átomos también tienen un momento magnético nuclear m_I que suele producir un campo magnético local en el electrón. La proyección del momento magnético nuclear en la dirección del campo magnético puede tomar $2I + 1$ valores que corresponden a los números cuánticos $-I, (-I+1), \dots, (I-1), I$. Estas orientaciones dan lugar a $2I+1$ estados de energía nucleares (uno para cada m_I) que después se acoplan al momento del electrón. A este acoplamiento electrón-núcleo se le conoce como interacción hiperfina y provoca un desdoblamiento de los niveles de espín del electrón desapareado. Los niveles de energía están dados por la siguiente ecuación:

$$E = g\beta H m_s + A m_s m_I$$

donde A es la constante de acoplamiento hiperfino y m_I es el número cuántico magnético del núcleo. No todas las transiciones están permitidas, las reglas de selección indican que $\Delta M_I = 0$ y $\Delta m_s = \pm 1$ donde M_I es el momento nuclear de espín total.

Los espectros de EPR de las muestras en polvo se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro JEOL JES-TE300 operando en la frecuencia de la banda X (9.4 GHz) a 100 kHz de modulación de campo, con una cavidad cilíndrica (modo TE011).

13. Mediciones de susceptibilidad magnética

Cuando una sustancia se coloca en un campo magnético, H , la inducción magnética o densidad de flujo magnético, B , se relaciona con H a través de la permeabilidad μ :

$$B = \mu H$$

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío $4\pi \times 10^{-7}$ H m⁻¹ y M es la magnetización o momento magnético de la muestra. $\mu_0 H$ es la inducción generada por el campo magnético externo y $\mu_0 M$ es una contribución adicional a la inducción por parte de la muestra.

La muestra adquiere una magnetización M que se relaciona con el campo magnético H de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

donde χ es la susceptibilidad magnética. Cuando el campo magnético es de baja intensidad, χ es independiente de H , por lo que:

$$M = \chi H$$

La susceptibilidad es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de las propiedades magnéticas de un material porque da una medida de la respuesta del material a un campo magnético aplicado.

La susceptibilidad magnética de los materiales de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ se midió con un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL bajo un campo magnético de 1000 Oe en el rango de temperaturas de 2 K a 300 K

14. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En este tipo de espectroscopía se mide la energía cinética de los electrones que se emiten del material como consecuencia del bombardeo con radiación ionizante, normalmente radiación de rayos X (Al K_α de 1487 eV). La energía cinética E con la que los fotoelectrones salen del material es igual a la diferencia de la energía de la radiación incidente, $h\nu$, y la energía de enlace o potencial de ionización del electrón E_0 , $E = h\nu - E_0$.

La energía E_0 corresponde a la energía de ionización de los electrones en distintas capas internas y externas del átomo y son características de cada elemento. Es por esto que esta técnica es útil para determinar los niveles energéticos en átomos y moléculas y para estudiar superficies porque los fotoelectrones que salen del material no son muy energéticos y por lo tanto, son absorbidos rápidamente por el material. Es por esta razón que no pueden escapar del sólido a menos que provengan de entre 2 y 5 nm de la superficie. En particular, se puede determinar la energía del borde de la banda de valencia utilizando radiación en el UV (descarga de He, 21.4 y 40.8 eV) que se conoce como espectroscopía de fotoelectrones en el UV, ya que con esta energía, sólo los electrones de valencia pueden salir del material. Esta técnica también permite determinar la estructura local de las superficies porque las energías de enlace de los electrones pueden variar dependiendo del ambiente inmediato alrededor de un átomo y de su carga o estado de oxidación.

Los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se llevaron a cabo en un sistema de escaneo XPS de ultra vacío PHI 5000 VersaProbe II, con una fuente de rayos X monocromática de Al K_α ($h\nu = 1486.6$ eV) con un haz de diámetro de 100 μm y un analizador MCD. La superficie de las muestras se desbastó por 5 minutos con haz de Ar^+ con fluencia de 0.5 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Los espectros de XPS se obtuvieron a un ángulo 45° de la superficie de las muestras.

Anexo. Información suplementaria

Un poco de historia sobre los LEDs

Así como los bulbos incandescentes desencadenaron una nueva era en la iluminación, estos dispositivos de estado sólido cuyo actor principal también es un semiconductor, los LEDs, lo han replicado en la actualidad con su introducción al mercado global hace ya 10 años. Su éxito comercial fue posible, en gran medida, gracias a las contribuciones de los científicos Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura para el desarrollo de LEDs azules de alta eficiencia, trabajo por el cual se les otorgó el premio Nobel de Física en el 2014. Sin embargo, el fenómeno de electroluminiscencia (la emisión de luz debido a una diferencia de potencial), el principio básico de funcionamiento de los LEDs, lo observó por primera vez a principios del siglo XX, Henry Round en un material llamado carborundum (SiC). Él observó que al aplicar una diferencia de potencial entre dos puntos de contacto en la superficie del SiC se producía en una emisión amarillenta. Fue hasta 1951 que Kurt Lehovec propuso una explicación de la electroluminiscencia que sería esencial para sentar los principios básicos para la tecnología LED que se utiliza hoy en día.

Las primeras demostraciones de LEDs utilizaban GaAs como semiconductor, emitiendo luz en el infrarrojo. En 1962 se produjeron los primeros LEDs rojos con brecha prohibida directa utilizando aleaciones de GaAsP como material activo. Después se utilizaron GaP y GaAsP para generar luz de otros colores además del rojo. A principio de 1970, se utilizó nitrógeno para dopar al GaAsP y lograr obtener LEDs naranjas, amarillos y rojos más intensos. En los 80s, las heterojunciones de AlGaAs se convirtieron en la tecnología con mayor rendimiento para LEDs rojos. Más recientemente, se implementaron las aleaciones cuaternarias de AlInGaP cuyas heteroestructuras se pueden juntar con GaAs y producir LEDs con emisiones desde el rojo hasta el verde. La importancia del LED azul radica en que es la pieza clave para lograr producir LEDs emisores de luz blanca, logrando así desplazar o incluso eliminar por completo tecnologías de iluminación menos eficientes.

La emisión de luz blanca se logra de varias maneras, una es utilizando una fuente de luz azul en el UV (un LED azul) y un fósforo excitable en el azul que produzca la emisión ancha en gran parte del visible, a esto se le llama LED de conversión de fósforo. Otra manera es utilizar directamente un emisor rojo, un verde y un azul que juntos producen luz blanca, estos LEDs se conocen como LEDs RGB (red, green y blue). Finalmente, se puede utilizar una combinación híbrida en donde un LED de conversión de fósforo se combina con un LED rojo de AlInGaP para producir la emisión blanca. Estas últimas opciones pretenden reducir o eliminar las pérdidas de energía asociadas a la conversión del fósforo. El principal problema de los LEDs RGB es que están limitados por la eficiencia de los fósforos verdes que, actualmente, sólo alcanzan un tercio de la eficiencia interna cuántica de los rojos o azules. Es por esto

que los LEDs más eficientes de luz blanca en la actualidad son los de conversión de fósforo que presentan una calidad de color similar a la de las lámparas fluorescentes de fósforos de halofosfatos. Los LEDs de emisión blanca por conversión de fósforos de última generación actualmente utilizan combinaciones de nitruros rojos, granates de aluminio/galio para los fósforos amarillos y verdes con eficiencias cuánticas de más de 90% para una potencia de 1W. Sin embargo, una limitación de los fósforos rojos de nitruro es el ancho de la emisión que se encuentra en el rango de 70-100 nm de FWHM por lo que generan una cantidad considerable de luz en longitudes en las que el humano tiene baja sensibilidad.²⁵⁸ Por estas razones, las investigaciones en materiales que puedan servir como fósforos para LEDs sigue en vigor. En este sentido, las perovskitas de haluros ofrecen una gran diversidad de composiciones, estructuras, dimensión, que se pueden aplicar en el desarrollo de fósforos para LEDs.

Todo este desarrollo ha permitido la utilización de LEDs en los sectores de la iluminación en general y en la automotriz, desplazando incluso a las tecnologías tradicionales. En cuanto a los sistemas de retroiluminación para pantallas (de celular, televisiones, etc.), los OLEDs (LEDs con materiales orgánicos) son la tecnología dominante.²⁵⁹ La alta penetración de los LEDs en el mercado mundial ha sido posible gracias a una enorme mejora en la tecnología subyacente de los LEDs (como ya se mencionó en el párrafo anterior) que se ha traducido en una disminución de los costos de fabricación y una mejora en sus eficiencias. Estas altas eficiencias no sólo permiten ahorrar energía, también permiten reducir los costos de los sistemas porque se requieren menos LEDs y menos disipadores de calor para producir la cantidad de luz deseada. Además, los LEDs tienen propiedades flexibles, por lo que están disponibles en colores fríos y cálidos, se puede variar su color y controlar la intensidad de la luz que emiten, es decir, además de altas eficiencias también tienen una alta calidad de luz, lo que explica su utilización en amplios sectores de la iluminación. Asimismo, se pueden integrar con componentes electrónicos para sistemas de iluminación inteligente y para transmisión de información y comunicación.^{258,259}

Teoría de Shockley Queisser para aproximar la máxima eficiencia de conversión de una celda solar

Un dispositivo fotovoltaico puede transformar la energía de los fotones de la luz que absorbe en energía eléctrica en la forma de una corriente y voltaje. Los 4 pasos básicos para la conversión de energía fotovoltaica son:

- 1- Un proceso de absorción de luz que provoca la transición del material de un estado basal a un estado excitado.
- 2- La conversión del estado excitado en, por lo menos, un par de portadores de carga positivo y uno negativo.

- 3- Un mecanismo de transporte que diferencia entre tipo de cargas para mover las cargas negativas en una dirección (al cátodo) y las positivas en otra dirección (ánodo).

Las cargas negativas que llegan al cátodo resultan en electrones que viajan a través de un camino externo (circuito eléctrico). Al viajar por este camino pierden su energía haciendo trabajo eléctrico, y finalmente regresan al ánodo.

- 4- Los electrones se recombinan con las cargas positivas, por lo que el material absorbente regresa a su estado basal.

En algunos materiales, las cargas negativas son electrones, pero a veces son excitones, en cuyo caso los pasos 1 y 2 sí son diferentes.

La potencia total P_{IN} por unidad de área que incide sobre una celda solar con una cierta distribución espectral $\Phi_0(\lambda)$ es la integral de todo el espectro con respecto de la longitud de onda:

$$P_{IN} = \int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \Phi_0(\lambda) d\lambda$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz. La potencia que puede generar la celda por unidad de área, P_{OUT} , operando a un voltaje V y generando una densidad de corriente J como resultado de la luz incidente es:

$$P_{OUT} = JV$$

El comportamiento de la celda se caracteriza mediante una curva J-V como se muestra en la Figura A1.

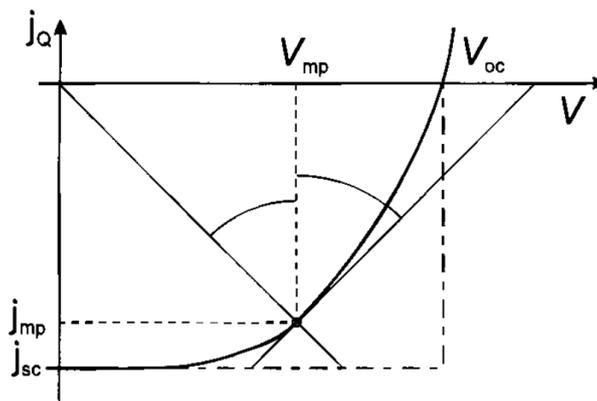


Figura A1. Curva característica de densidad de corriente vs diferencial de potencial (J-V) de una celda solar bajo iluminación.²⁵⁷

En esta curva hay dos puntos extremos, J_{sc} y V_{oc} . El flujo de portadores de carga que va hacia el circuito externo se conoce como la corriente de corto circuito, J_{sc} , y se obtiene cuando no hay una

diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Al mismo tiempo, la separación de cargas provoca una diferencia de potencial entre los electrodos que, en condiciones de circuito abierto, se conoce como voltaje de circuito abierto V_{oc} . Para cualquier punto en esta curva, la potencia de salida P_{OUT} está dada por el producto JV . Esta potencia tiene un valor máximo para una cierta densidad de corriente J_{mp} y una diferencia de potencial V_{mp} (Figura A1). Por lo tanto la máxima eficiencia η de la celda está dada por:

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{P_{IN}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{\int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \Phi_0(\lambda) d\lambda}$$

Idealmente, la curva característica J-V tendría la forma de un rectángulo que daría una densidad de corriente J_{sc} constante hasta alcanzar la diferencia de potencial de circuito abierto V_{oc} (Figura A1). Esto significa que idealmente, la máxima potencia de la celda sería el producto de J_{sc} y V_{oc} . En dispositivos reales, la potencia máxima que puede entregar la celda es $J_{mp}V_{mp}$, por lo que la eficiencia de la celda se define en función de un factor de llenado FF que indica que tanto se aproxima la curva característica de la celda real a la curva ideal J-V. El factor de llenado FF es igual a:

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}}$$

La eficiencia de la celda bajo condiciones estándares de iluminación (un espectro solar AM 1.5G) es entonces:

$$\eta = \frac{FFJ_{sc}V_{oc}}{\int_{\lambda} \frac{hc}{\lambda} \Phi_0(\lambda) d\lambda} = \frac{FFJ_{sc}V_{oc}}{1000.4 \text{ Wm}^{-2}}$$

Para maximizar el rendimiento fotovoltaico se requiere entonces maximizar J_{sc} y V_{oc} . La corriente de corto circuito J_{sc} de una celda solar depende de la corriente generada por los fotones absorbidos. Es máxima para un semiconductor con un ancho de brecha prohibida de 0 y disminuye cuando el ancho aumenta (porque disminuye la cantidad de fotones absorbidos). Al contrario, cuando el ancho de la brecha es 0, el voltaje de corto circuito V_{oc} es 0 y sigue aumentando conforme aumenta el ancho de la brecha. Recordemos que el voltaje máximo que puede generar la celda depende del ancho de la brecha donde $V_{oc} = E_g/q$, aunque en realidad corresponde a la separación de los niveles de Fermi. Por lo tanto, debe existir algún valor intermedio de brecha prohibida que maximice tanto J_{sc} como V_{oc} .²⁵⁷

Una manera más intuitiva de entender porque se requiere maximizar J_{sc} y V_{oc} es ver el problema desde una perspectiva de pérdidas termodinámicas. La corriente de corto circuito depende entre otras cosas, de la radiación incidente que incluye fotones con longitudes de onda mayores a 2500 nm (Figura A3). En principio, el material absorbente debería tener una brecha prohibida igual a 0 o cercana a 0 para poder absorber todos esos fotones. Sin embargo, esto significa que las pérdidas por termalización

aumentan. La termalización es un proceso en donde los electrones que adquirieron una energía mucho mayor al ancho de la brecha (transferida por los fotones en el UV) pierden ese exceso de energía decayendo sucesivamente a estados de menor energía en la banda de conducción y lo transfieren este a los fonones de la red cristalina hasta alcanzar el mínimo de la banda de conducción. En este punto, ya no hay estados disponibles para seguir decayendo. Entonces debe existir un ancho de brecha prohibida en donde se equilibren las pérdidas por termalización y por no-absorción.

El límite de Shockley-Queisser (SQ) se utiliza para determinar el límite máximo de eficiencia teórico de conversión de una celda solar de tipo homounión p-n que incorpora un único material absorbente. Este límite se calcula a partir del balance entre absorción y emisión de luz en la celda y toma en cuenta la temperatura de la celda, la distribución espectral de la radiación solar y el ancho de la brecha prohibida E_g del material absorbente.²⁶⁰ El modelo se basa en 4 supuestos:²⁶¹

- 1- La celda solar absorbe todos los fotones con energías mayores a la brecha prohibida y cada fotón absorbido produce un par electrón/hueco, lo que significa que no hay pérdidas por absorción.
- 2- Bajo condiciones de corto circuito, todos los portadores de carga contribuyen a la fotocorriente J_{sc} , lo que significa que el material tiene una movilidad infinita.
- 3- El único mecanismo de pérdida es la emisión espontánea de fotones debida a la recombinación de los pares electrón/hueco (recombinación radiativa).
- 4- Todos los fotones emitidos por recombinación radiativa tienen el mismo potencial químico μ . Este potencial químico es igual al voltaje V en las terminales de celda multiplicado por la carga elemental q .

En el modelo de SQ, la distribución espectral del sol se aproxima con la emisión de un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K con una celda solar a $T_c = 300$ K, lo que correspondería aproximadamente a un espectro AM 0 con una intensidad de 1576.7 W/m^2 (Figura A2-A). Recientemente, se volvió a calcular el límite SQ con un espectro AM 1.5G (1000.4 W/m^2) a una temperatura de 298.15 K, el resultado se muestra en la Figura A2-B. Con esta iluminación, el máximo de eficiencia de conversión de acuerdo al límite teórico de SQ es de 33.15% y se da para un semiconductor con una brecha de 1.34 eV.²⁶²

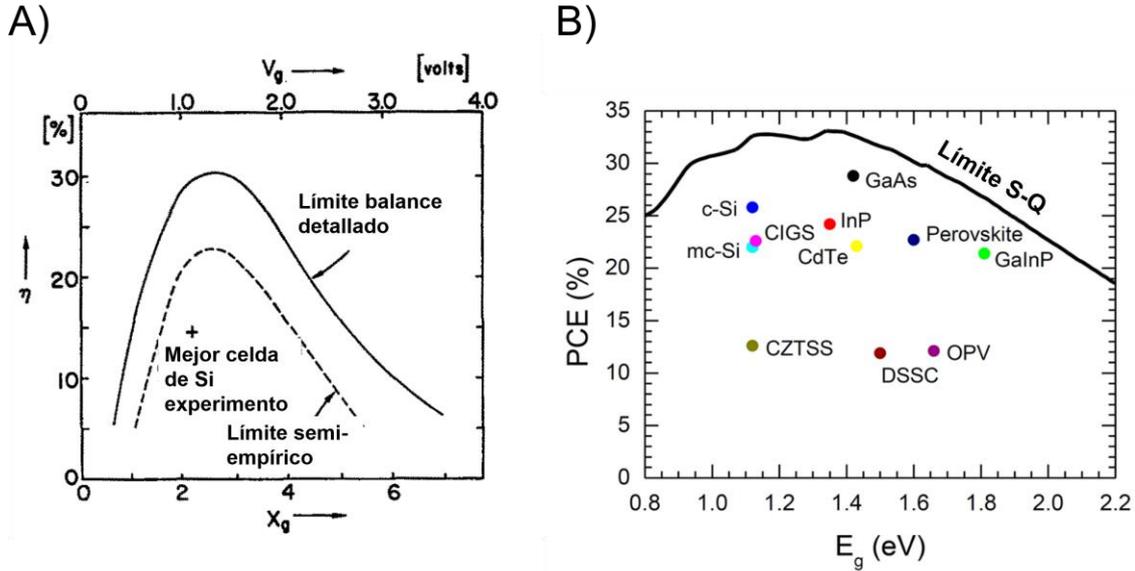


Figura A2. A) Balance del límite teórico por SQ comparado con un límite semi-empírico.²⁶⁰ B) Límite de SQ de una celda solar operando bajo una iluminación AM 1.5G a 298.15 K como función del ancho de la brecha prohibida E_g . Este ajuste fue hecho por S. Rühle.²⁶²

El cambio en el máximo del límite de SQ (30%) en el artículo original con respecto del reportado por S. Rühle, se debe a los espectros de iluminación que se utilizaron en el modelo. Actualmente, el estándar oficial definido por la American Society for Testing and Materials (ASTM International Estándar) se refiere a dos distribuciones de irradiancia espectral terrestre como “directa normal” y “hemisférica sobre una superficie inclinada a 48°” que se abrevian AM 1 y AM 1.5D, respectivamente. AM es la abreviación de masas de aire (air mass) y se define como $1/\cos(\theta)$ donde θ es el ángulo con respecto a la normal de la superficie terrestre. Las distribuciones como AM 0 y AM 1 se refieren a la que se da afuera de la atmósfera terrestre y a aquella en la superficie de la Tierra a un ángulo de 90°, respectivamente. En la Figura A3 se muestran estas distribuciones en comparación con la emisión de un cuerpo negro a 6000 K. El coeficiente de masas se introduce para tomar en cuenta que una parte de la radiación solar es absorbida por la atmósfera terrestre. Esta absorción se debe a la presencia de vapor de agua, CO₂, N₂O, CH₄ hidrocarburos fluorinados, partículas de polvo y en la parte del UV, por ozono y O₂. La absorción aumenta con la longitud del camino a través de la atmósfera y por lo tanto con la masa de aire que atraviesa la radiación.²⁵⁷

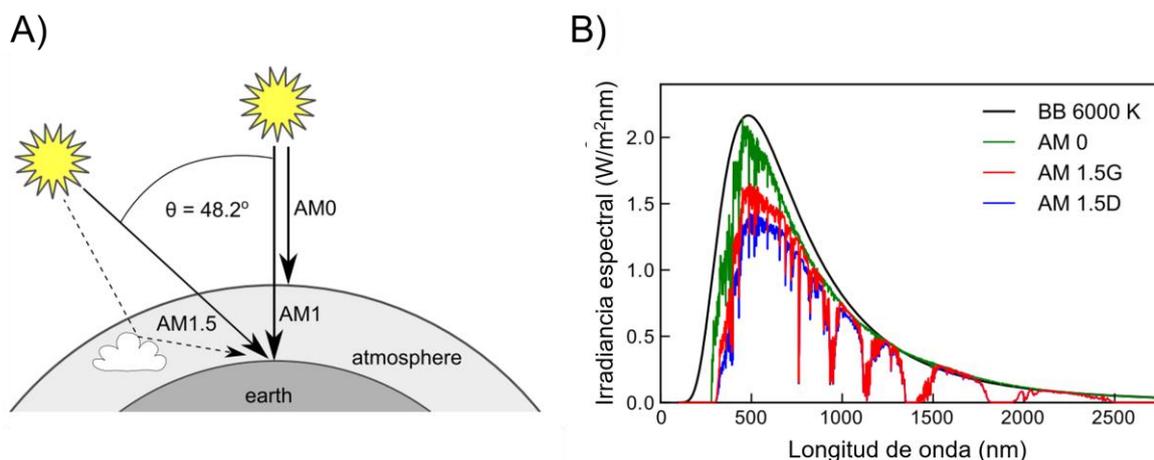


Figura A3. A) Representación esquemática de la irradiancia espectral afuera de la atmosfera terrestre (AM 0), y sobre la superficie terrestre (AM 1.5). B) Irradiancia espectral de acuerdo a los estándares internacionales en comparación con el espectro de radiación de cuerpo negro a una temperatura de 6000 K.²⁶²

La razón por la cual el límite de SQ se utiliza ampliamente en la comunidad científica es porque permite calcular la eficiencia límite de una celda solar sin tener que considerar sus propiedades internas como el espesor del material absorbente, el coeficiente de absorción del material o su movilidad. Dado que el límite de SQ toma parámetros ideales para calcular este máximo de eficiencia en celdas tipo p-n (que se mencionaron en los puntos anteriores), muchos autores proponen ajustes a este límite tomando en cuenta parámetros que se ajustan a otros tipos de celdas y efectos más realistas de los mecanismos de pérdida en las celdas solares.^{261,263–267} Estos efectos incluyen otros tipos de recombinación no radiativa como la tipo Auger, asistida por defectos (Shockley-Read-Hall o SRH), interacciones electrón-fonón y efectos de dispersión. Otras pérdidas se deben al dispositivo, como las pérdidas en la colección de cargas, pérdidas eléctricas, recombinación en las interfaces.²⁶⁸

Capítulo 1

Síntesis de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ por el método de estado sólido

La síntesis por estado sólido de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ se llevó a cabo por dos métodos. Para el método 1, se llevó a cabo la molienda de SbCl_3 , CuCl_2 y CsCl en las cantidades apropiadas en atmósfera de nitrógeno N_2 (ya que el SbCl_3 es extremadamente higroscópico) en un mortero de ágata por 10–15 minutos o hasta obtener una mezcla homogénea de color blanco-transparente. Este paso es muy importante ya que facilita la difusión de especies cuando se eleve la temperatura. De hecho, este es un aspecto esencial en las reacciones de estado sólido y cuando la mezcla de fases no se hace de manera meticulosa, puede ser el origen de la formación de secundarias. Después se colocó la muestra en una ampolla de vidrio y se sinterizó la muestra por 6 horas a 250°C en atmósfera de vacío (Figura A4: reacción por estado sólido

1). Cabe resaltar que esta temperatura es bastante baja en comparación de las temperaturas utilizadas normalmente para métodos de síntesis en estado sólido, que en óxidos llega a ser de hasta 900°C, lo que indica una fácil difusión de especies durante la reacción.²⁶⁹ En el segundo método, se molieron los compuestos $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y CsCuCl_3 secos (Figura A4: reacción por estado sólido 2) hasta obtener una mezcla homogénea. Este segundo método tiene la ventaja de que no se necesita hacer la molienda en atmósfera de N_2 porque ambos compuestos son estables. La mezcla adquiere un color naranja claro ya que el primer compuesto es blanco y el segundo es naranja intenso. El procedimiento después de este paso es el mismo que lo descrito para el método anterior (calentamiento bajo vacío por 6 horas a 250°C). El compuesto CsCuCl_3 se sintetizó por precipitación en estado sólido, disolviendo CuCl_3 en HCl concentrado y agregando el CsCl para desencadenar la precipitación de los polvos naranjas de CsCuCl_3 . Este compuesto cristaliza en el grupo espacial hexagonal P6_122 o P6_522 , y se puede considerar un compuesto tipo perovskita ya que está formado por octaedros de CuCl_6 unidos por los lados formando cadenas “infinitas” en la dirección z.²⁷⁰

La desventaja del método de síntesis por estado sólido es que frecuentemente se forman fases secundarias como se puede ver en la Figura A4. De hecho, se sabe que las reacciones entre óxidos refractorios en los que dominan los procesos de difusión, siempre resultan en mezclas de compuestos.²⁵⁶ En la Figura A4-A, se presentan los patrones de PXRD obtenidos por tres métodos de síntesis: precipitación en HCl concentrado, por estado sólido con molienda de SbCl_3 , CuCl_2 y CsCl (estado sólido 1) y por estado sólido con molienda de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y CsCuCl_3 (estado sólido 2), las dos últimas muestras sinterizadas a 250°C por 6 horas. Se puede observar claramente que la muestra sintetizada por precipitación en HCl no presenta fases secundarias mientras que las otras dos presentan difracciones adicionales al patrón calculado (obtenido a partir de los datos de difracción de monocristal), particularmente visibles a 28. 8° y 33.3°. Asimismo, el método 2 parece facilitar la difusión de especies durante la sinterización ya que sólo presenta la fase adicional $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. Esto no es sorprendente ya que, en las reacciones de estado sólido, la composición y la estructura de las dos especies reactivas son factores determinantes en la naturaleza y velocidad de la reacción. Las fases similares o coherentes (o semi-coherentes) facilitan la difusión de especies como es el caso para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y el compuesto tipo perovskita CsCuCl_3 . En la Figura A4-B, se muestran los difractogramas de PXRD de la perovskita sintetizada con el método 2 a distintas condiciones, donde se observa que una de las fases secundarias podría deberse a la formación de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. De acuerdo a los resultados anteriores, se concluyó que aumentar el tiempo de sinterización de 6 a 10 horas aumenta la presencia de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ ya que la intensidad relativa de los picos en 23. 4°, 28. 8° y 33. 3° aumenta. Una tercera muestra sinterizada a 300°C por 3 horas muestra una síntesis incompleta. Además de la formación de fases secundarias, los perfiles de los patrones de difracción de las muestras sintetizadas por estado sólido presentan una forma característica de una fase amorfa. Esto sugiere que estos polvos presentan una distribución bimodal de

tamaño de cristal, con la formación de cristales con un dominio de orden local y cristales de mayor tamaño.

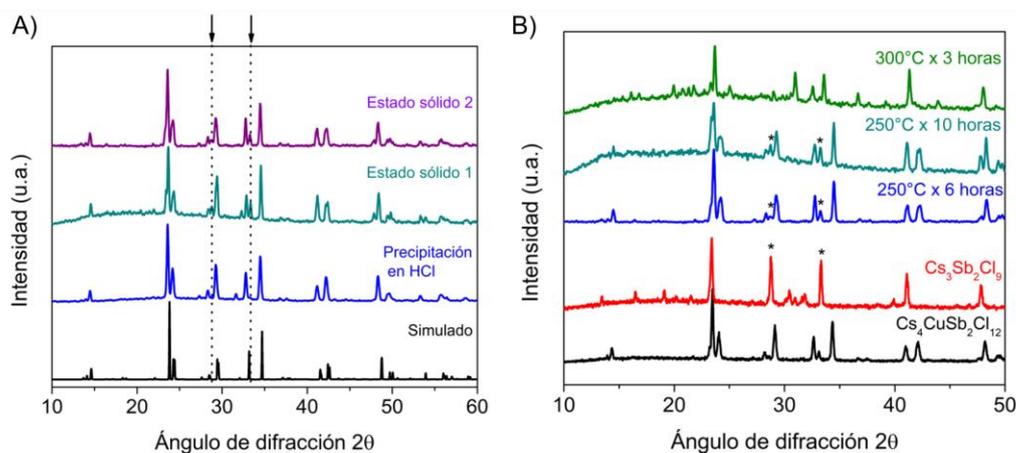


Figura A4. A) Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ obtenidos por tres métodos de síntesis: precipitación en HCl concentrado, por molienda de SbCl_3 , CuCl_2 y CsCl (estado sólido 1) y por molienda de $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ y CsCuCl_3 (estado sólido 2), las dos muestras sinterizadas a 250°C por 6 horas. B) Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ por el método 2 a varias condiciones de sinterización y la comparación con los polvos obtenidos de precipitación en HCl (negro) y la fase $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (rojo).

Otros métodos de determinación del ancho de la brecha prohibida

La teoría detrás del método de Tauc para aproximar el ancho de la brecha prohibida considera sólidos amorfos tridimensionales. Es por esto, que se han propuestos nuevos modelos para aproximar el ancho de la brecha prohibida, como el de Dolgonos y colaboradores que funciona para semiconductores policristalinos de transición directa.¹³⁸ En este modelo, el ancho de la brecha se puede aproximar haciendo la extrapolación de la parte lineal del espectro de absorbancia elevado al cuadrado como se muestra en la Figura A5.

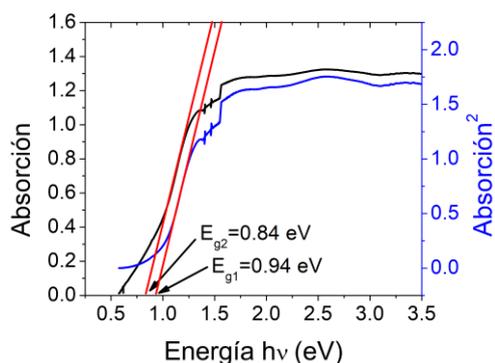


Figura A5. Aproximación de la brecha prohibida mediante la extrapolación de la parte lineal del espectro de absorbancia (E_{g1}) y mediante el método de Dolgonos y colaboradores (E_{g2}).¹³⁸

Teoría de absorción para materiales 2D

Energía de Urbach

La energía de Urbach corresponde al inverso de la pendiente de la recta obtenida a partir del ajuste en la parte lineal de la gráfica de la absorbancia en función de la energía en escala logarítmica. Esta energía es de 40 meV y 529 meV, en película delgada y en polvos (Figura A6). Esta diferencia en valores se puede deber a la pérdida de información debido a la dispersión en las mediciones de reflectancia de los polvos.

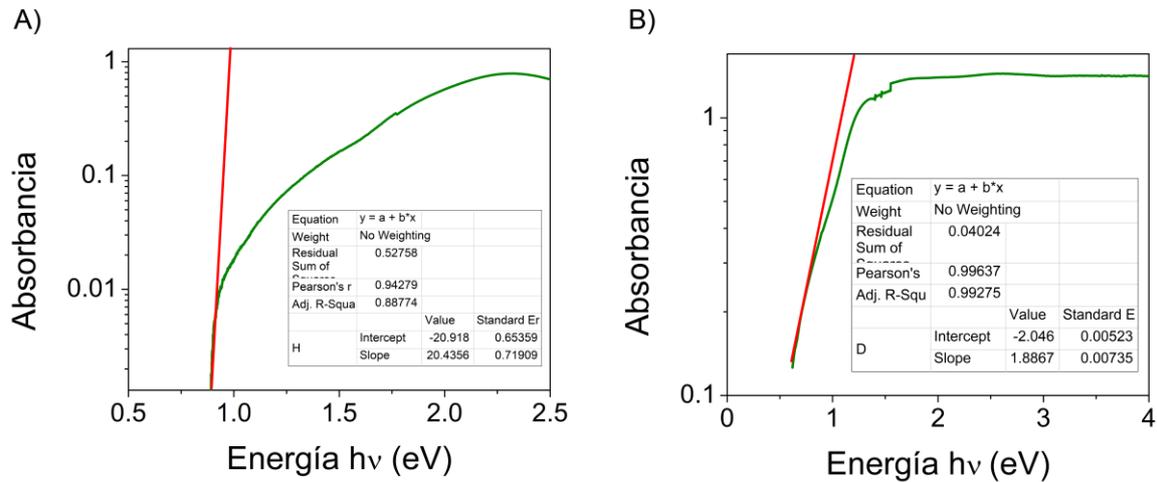


Figura A6. Espectro de absorbancia en escala logarítmica vs energía de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ medido en forma de A) película delgada y B) en polvo.

Estabilidad de los polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$

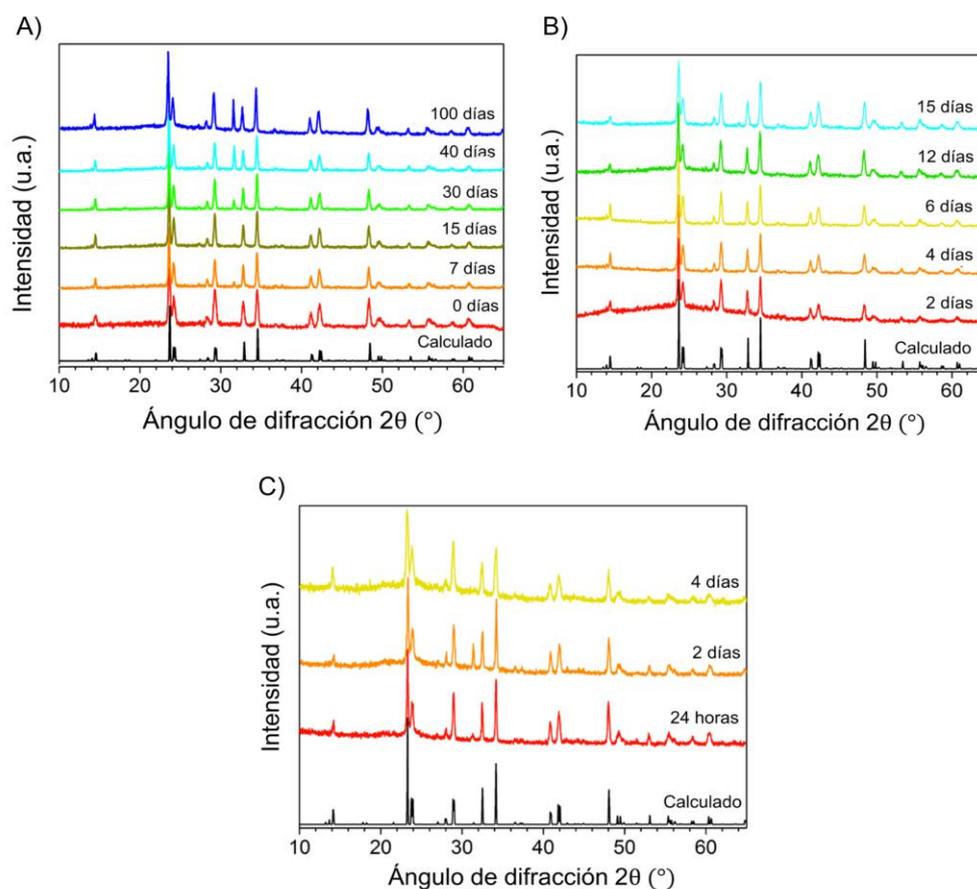


Figura A7. A) Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ en un ambiente a 25°C con humedades relativas de hasta 50%. B) Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ bajo luz UV en un ambiente a 25°C con humedades relativas de hasta 50% y C) Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ bajo luz visible en un ambiente a 25°C con humedades relativas de hasta 50%.

Sustitución del Cl por Br en $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$

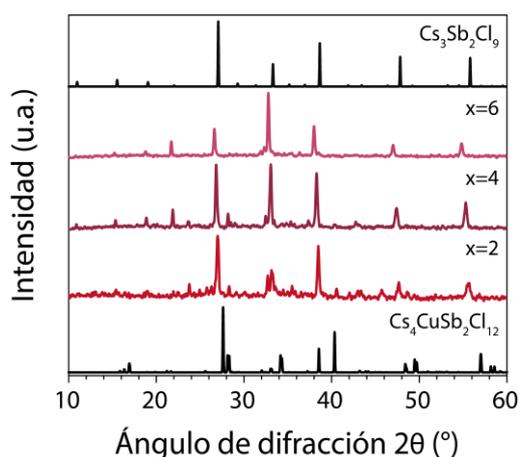


Figura A8. Patrones de XR de polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x=2, 4$ y 6 sintetizados por el método de estado sólido en comparación con los patrones calculados de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.

Tabla A1. Resultados de los refinamientos de estructuras por el método de Rietveld de los polvos de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12-x}\text{Br}_x$ para $x = 2, 4$ y 6 .

Contenido de Br		x = 2	x = 4	x = 6
<i>Celda unidad</i>				
		$\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuBr}_{1.4}\text{Cl}_{10.6}$	$\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuBr}_{1.6}\text{Cl}_{10.4}$	$\text{Cs}_4\text{Sb}_2\text{CuBr}_{2.2}\text{Cl}_{9.8}$
Grupo espacial		C2/m	C2/m	C2/m
Parámetros de celda	(Å)	a= 13.1786(9)	a= 13.188(1)	a= 13.221(1)
		b= 7.3736(2)	b= 7.3868(5)	b= 7.3938(4)
		c= 13.1734(11)	c= 13.175(2)	c= 13.213(2)
	(°)	$\beta = 112.24(2)$	$\beta = 112.29(2)$	$\beta = 112.25(2)$
V(Å ³)		1184.9(2)	1187.63(2)	1195.5(2)
Z		2	2	2
<i>Refinamiento</i>				
<i># de parámetros refinados</i>				
Estructurales		25	25	25
Pérfil		36	39	40
R _{exp}		2.58	2.52	2.50
R _{wp}		5.11	6.88	5.30
R _B		3.71	4.97	3.43
χ^2		3.91	7.48	4.49

Detalles sobre las propiedades magnéticas de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$

Mediciones de resonancia paramagnética de electrones EPR

En general, el Hamiltoniano de espín describe las diferentes interacciones que existen en un sistema con espines desapareados (en este caso considerando un ion en un campo axialmente simétrico):

$$\hat{H} = D \left[\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + g_{//} \beta H_Z \hat{S}_Z + g_{\perp} \beta (H_X \hat{S}_X + H_Y \hat{S}_Y) + A_{//} \hat{S}_Z \hat{I}_Z + A_{\perp} (\hat{S}_X \hat{I}_X + \hat{S}_Y \hat{I}_Y) + Q' \left[\hat{I}_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \beta_N H_0 \cdot \hat{I}$$

El primer término describe la interacción magnética dipolo-dipolo entre dos electrones desapareados (o desdoblamiento zero-field o a campo nulo), el segundo y tercer término son el efecto del campo magnético externo en la degeneración de espín después del desdoblamiento a campo nulo, el tercer y cuarto término son las contribuciones de la interacción electrón-núcleo (del electrón desapareado con el momento magnético nuclear o interacción hiperfina, en este caso anisotrópica), Q' mide la interacción cuadrupolar que se expresa cuando el núcleo presenta un momento eléctrico que interactúa con el espín

desapareado y el último término toma en cuenta la interacción del momento nuclear con el campo magnético externo (generalmente despreciable). El desdoblamiento a campo nulo se puede generar por el campo cristalino, la interacción dipolar entre espines, y el acoplamiento SO. También se pueden considerar efectos de SO cuando el acoplamiento es muy fuerte.

El ensanchamiento de las bandas de EPR se debe a varios fenómenos. Uno de ellos es la interacción espín-espín que resulta del campo magnético que se produce por los iones paramagnéticos adyacentes. Como resultado, el campo total en cada ion se modifica un poco, moviendo ligeramente los niveles energéticos y creando una distribución de energías que produce el ensanchamiento de la señal. La relajación espín-red que resulta de la interacción entre los iones paramagnéticos y las vibraciones térmicas de la red también genera un ensanchamiento de la señal. Y finalmente, la interacción de intercambio también puede generar cambios en la señal.

Cuando el ion no tiene una simetría esférica o cúbica, la anisotropía se manifiesta en el espectro modificando el factor g , que se convierte en un tensor. Esta anisotropía surge del acoplamiento espín-órbita o de distorsiones que reducen la simetría del ion, por ejemplo, las distorsiones de JT. Cuando este efecto es pequeño, la anisotropía se incorpora en el valor de g . Los valores del tensor g en metales de transición, suelen diferir con respecto de su valor para el electrón libre, lo que da mucha información sobre el ambiente local de los metales de transición. En el caso de los compuestos de Cu^{2+} , el teorema de Jahn-Teller predice que una geometría octaédrica regular O_h no es estable para el Cu^{2+} hexacoordinado, por lo que generalmente se observa una diferencia en los enlaces ecuatoriales y axiales, elongados o comprimidos, con una simetría D_{2h} y D_{4h} , respectivamente. EPR se ha utilizado ampliamente para distinguir el tipo de distorsión, compresión o elongación, dando lugar a distintos tensores g de acuerdo a la deformación. Para el caso de D_{4h} , el tensor g tiene dos componentes: una paralela, g_{\parallel} y otra perpendicular g_{\perp} al eje con rotación 4. Se han reportado valores para g_{\parallel} de alrededor de 2.06 y de 2.16–2.40 para g_{\perp} , aunque esto cambia de acuerdo a los ligantes y otros parámetros.^{271–274}

Cuasi cadenas 1D de Heisenberg con $S=1/2$

Es justamente la estructura dos-dimensional de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ cuyas láminas de SbCl_6 no magnéticas que separan las láminas de CuCl_6 , lo que permite formar las cuasi-cadenas antiferromagnéticas 1D de Cu. El acoplamiento de superintercambio también podría ser posible entre los centros de Cu en el plano x pero los cálculos teóricos indican un traslape de los orbitales p_x y p_y de los ligantes de Cl y no de los p_z . Este tipo de comportamiento magnético en 2 o 1 dimensión se ha reportado previamente para materiales que presentan también un comportamiento casi molecular como Cs_2CuCl_4 y otros compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con Cu^{2+} .^{161,271,275} Experimentalmente, este tipo de estructuras magnéticas de menor dimensión suelen desestabilizarse a bajas temperaturas debido a las interacciones de intercambio entre cadenas y estabilizar a su vez, estructuras tridimensionales con interacciones de

LRO. La interacción entre cadenas tiene un intercambio J' y dentro la cadena J , por lo que idealmente para estabilizar las interacciones de corto alcance, $J'/J < 10^{-4}$. Hoy en día, estos materiales siguen atrayendo a la comunidad científica porque pueden estabilizar estados exóticos de la materia como estados de líquidos cuánticos de espín, estados de líquidos de Luttinger, estados de espín de Peierls, etc.¹⁷¹

Capítulo 2

Síntesis por estado sólido de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

Como se mencionó en el *capítulo 1*, la variedad de métodos por lo que se pueden sintetizar estos materiales es indicativo de su estabilidad termodinámica. Para la familia de soluciones sólidas $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ los resultados son los mismos que para $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$: estos materiales también se pueden sintetizar por estado sólido (Figura A9). La síntesis por estado sólido se llevó a cabo por dos métodos: el primero (1) consistió en mezclar mecánicamente en un mortero de ágata las perovskitas $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ en distintas cantidades, dependiendo del contenido de Cu que se desea, en una atmósfera normal. Por ejemplo, para sintetizar el compuesto con $x = 0.5$, se molieron 0.1 mmol de $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ y 0.1 mol de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ hasta obtener una mezcla homogénea (Figura A9). Para el segundo método (2), se mezclaron las sales $\text{CsCl}/\text{CuCl}_2/\text{MnCl}_2/\text{SbCl}_3$ en las cantidades apropiadas en una atmósfera de N_2 debido a la naturaleza extremadamente higroscópica de SbCl_3 . Una vez mezclados los reactivos, para ambos métodos, se colocaron los polvos en una ampolleta de vidrio y se selló al vacío. Después se sinterizaron a distintas temperaturas por cierta duración de tiempo (Figura A9).

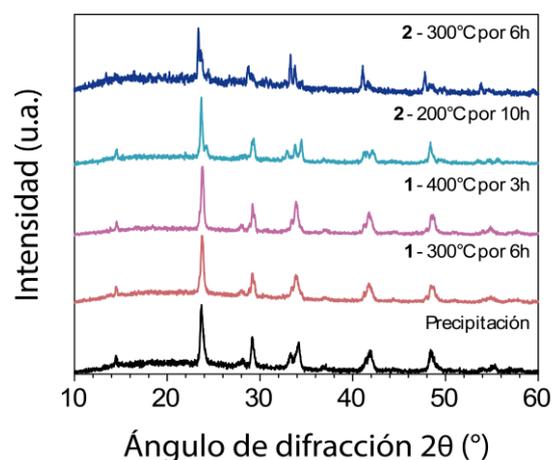


Figura A9. Patrones de PXRd de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ sintetizados por estado sólido siguiendo dos metodologías y distintas condiciones de sinterización. (1) y (2) se refieren a los métodos de molienda que se describieron previamente.

Al comparar los patrones de PXRd de ambos métodos, es claro que con el primer método se obtienen fases puras mientras que, con el segundo método, se forman fases secundarias para ambas condiciones de sinterización (200 °C por 10 horas y 300 °C por 6 horas). Este resultado confirma lo que

ya se había observado con la perovskita $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$, cuando se tienen fases similares es más probable formar fases puras.

Un efecto interesante en $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ es que, al utilizar MnCO_3 en vez de MnO o MnCl_2 en la síntesis por precipitación en HCl concentrado, se observa un cambio drástico en el color de los polvos, que pasan de ser rosa-blanco cuando se sintetizan con MnO a violeta cuando se sintetizan con MnCO_3 . Los patrones de difracción de polvos de ambos materiales no presentan fases secundarias, pero si es notorio el cambio en las intensidades relativas de los picos de difracción, particularmente para el pico a 30° que tiene el triple de intensidad en el material violeta en comparación con el mismo pico para el material rosa (Figura A10-A). Asimismo, los picos del material violeta se desplazan ligeramente hacia mayores ángulos, lo que indica una disminución de los parámetros de red. El cambio en el color se debe al aumento de la intensidad de la absorción en el visible y a un ligero corrimiento del borde absorción hacia mayores longitudes de onda (Figura 10-B).

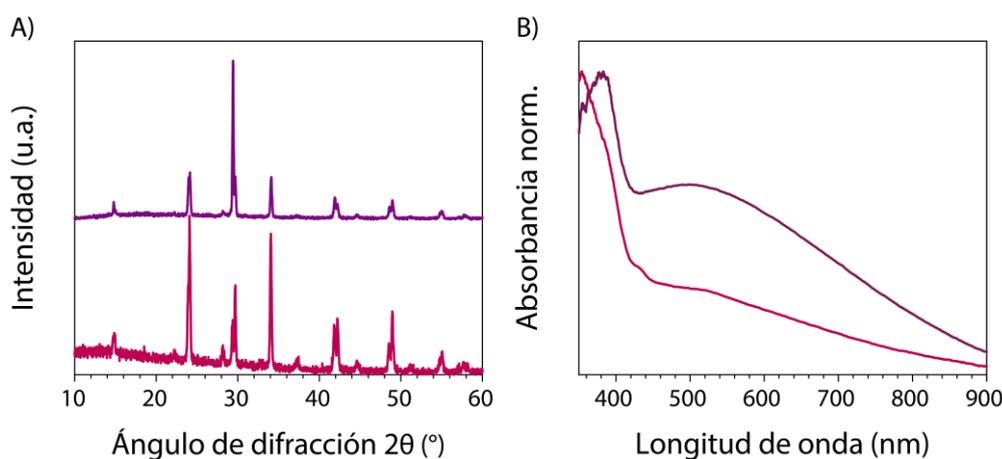


Figura A10. A) Patrones de PXRD de $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ sintetizados con MnCO_3 (morado) y con MnO (rosa). B) Absorbancia de los materiales: el espectro morado corresponde a los polvos sintetizados con MnCO_3 y el rosa a los polvos sintetizados con MnO .

Es sabido que las interacciones del contra-ion en las reacciones químicas tiene una fuerte influencia en las propiedades de los materiales y claramente pueden modificar las propiedades de los materiales. La primera hipótesis para explicar el cambio en la absorción sería la presencia de impurezas, tal vez la presencia de iones CO_3^{2-} en la estructura, aunque parece improbable dado que los parámetros de red disminuyen y no se aprecian fases secundarias en los patrones de difracción. Otra posibilidad es que utilizar el carbonato promueva desorden en la estructura. Se ha reportado en perovskitas dobles, que se puede inducir desorden en la estructura cambiando el método de síntesis y disminuir el ancho de la brecha prohibida. De acuerdo a Feng Gao y colaboradores,²⁷⁶ este desorden induce la formación de estados intermedios dentro de la brecha que terminan por formar una banda al aumentar el desorden, lo que finalmente provoca la disminución del ancho de la brecha. Sería interesante determinar si el

desorden efectivamente permite modular las propiedades electrónicas en estas perovskitas laminares como parecen sugerir estos experimentos.

Propiedades ópticas y refinamientos de estructuras por el método de Rietveld

En la Figura A11 se muestran las gráficas de Tauc de de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para varios contenidos de Cu considerando una brecha indirecta. La extrapolación de las gráficas indica que todos los compuestos tienen una brecha aproximada de 0.9 eV, excepto el material con $x = 0.0$ que tiene una brecha indirecta de 2.5 eV.

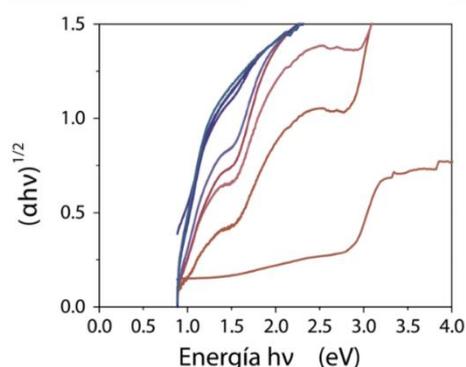


Figura A11. Gráficas de Tauc de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para $x =$ considerando una transición indirecta.

Tabla A2. Indexación de los picos de difracción de mayor intensidad de las perovskitas $\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$ y $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ hasta $2\theta = 60^\circ$.

$\text{Cs}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$		$\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$	
Ángulo 2θ	Índices de Miller	Ángulo 2θ	Índices de Miller
14.5	0 1 2	14.63	$\bar{1}$ 1 1
14.65	0 0 6	14.7	1 1 6
23.8	1 1 0	23.82	$\bar{3}$ 1 1
23.9	0 1 8	23.84	$\bar{1}$ 1 3
27.95	0 2 $\bar{2}$	24.27	0 2 0
28.04	1 1 6	24.43	2 0 2
28.17	0 1 $\bar{10}$	29.45	$\bar{2}$ 2 2
29.27	0 2 4	29.57	1 1 6
29.5	0 0 12	29.62	0 0 4
33.99	0 2 $\bar{8}$	33.17	4 0 $\bar{4}$
41.81	1 1 6	34.7	2 2 2
41.9	1 2 8	41.53	$\bar{4}$ 2 4
42.16	0 1 $\bar{16}$	41.6	1 1 6
48.66	1 1 6	41.68	2 0 $\bar{6}$
48.97	0 2 16	42.42	1 1 6
54.94	1 3 $\bar{8}$	42.61	5 1 1

55.16	1 1 6	42.68	1 1 5
60.7	0 4 8	48.75	6 2 2
		48.82	1 1 6
		49.72	0 4 0
		50.09	4 0 4
		55.99	5 3 1
		56.18	2 4 2
		56.41	4 2 4
		58.91	4 4 0
		58.95	0 4 4
		59.13	6 2 2
		59.2	2 2 6

Tabla A3. Resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld de las soluciones sólidas con fórmula general $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$.

x	1.0	0.8	0.6	0.5
	<i>Celda unidad</i>			
	<i>Fase monoclinica</i>			
Grupo espacial	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
Parámetros de la celda (Å)	a= 13.1406(6)Å b= 7.3584(3)Å c= 12.9811(7)Å β= 111.774(3)°	a= 13.1073(6)Å b= 7.3965(3)Å c= 13.0945(8)Å β= 111.778(2)°	a= 13.0523(8)Å b= 7.4132(5)Å c= 13.1307(6)Å β= 110.795(4)°	a= 13.0513(12)Å b= 7.4275(6)Å c= 13.0932(9)Å β= 110.409(4)°
V(Å³)	1165.65(9)	1178.88(10)	1187.76(12)	1189.6(2)
	<i>Fase trigonal</i>			
Grupo espacial			<i>R$\bar{3}m$</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>
Parámetros de celda (Å)			a= 7.5157(4) c= 36.603(2)	a= 7.5118(4) c= 36.547(3)
V(Å³)			1790.6(2)	1786.0(2)
	<i>Refinamiento</i>			
R_{exp}	4.57	2.34	3.63	3.73
R_{wp}	8.94	4.96	6.87	6.81

Tabla A4. Resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld de las soluciones sólidas con fórmula general $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$.

x	0.4	0.2	0.1	0.0
	<i>Celda unidad</i>			

<i>Fase monoclinica</i>				
Grupo espacial	<i>C2/m</i>			
Parámetros de celda (Å)	a= 13.1194(7)Å			
	b= 7.4289(9)Å			
	c= 13.0607(12)Å			
	β= 110.622(6)°			
V(Å³)	1191.3(2)			
<i>Fase trigonal</i>				
Grupo espacial	<i>R$\bar{3}m$</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>
Parámetros de celda (Å)	a=7.5204(4)	a=7.5323(2)	a= 7.5384(2)	a= 7.5461(2)
	c= 36.629(4)	c=36.5418(13)	c= 36.5458(13)	c= 36.5583(10)
V(Å³)	1794.1(2)	1795.44(9)	1798.56(9)	1802.88(3)
<i>Refinamiento</i>				
R_{exp}	3.34	2.48	2.59	3.60
R_{wp}	6.92	5.92	6.45	9.60

Propiedades magnéticas: EPR y susceptibilidad magnética

El Mn²⁺ tiene un espín total $S = 5/2$ (porque se encuentra en su configuración de alto espín) y un núcleo ⁵⁵Mn (100% de abundancia natural) con espín $I = 5/2$, por lo que $M_s = \pm 5/2, \pm 3/2$ y $\pm 1/2$ y $M_I = \pm 5/2, \pm 3/2$ y $\pm 1/2$. Se sabe que el Mn²⁺ se encuentra en un campo cristalino octaédrico perfecto por lo que no se esperarían efectos anisotrópicos en el factor g. Tomando en cuenta el desdoblamiento de niveles por efecto Zeeman y la interacción hiperfina, se formarían 36 niveles en total. Las reglas de selección indican ($\Delta m_s = \pm 1$ y $\Delta M_I = 0$) que, en realidad, el espectro de EPR (bajo las condiciones mencionadas) tiene 30 transiciones permitidas, 6 transiciones hiperfinas para cada transición fina. Dado que las transiciones con un mismo m_s tienen la misma energía y suponiendo que no hay anisotropía, el espectro constaría de 6 líneas hiperfinas. En la Figura A12 se muestra el desdoblamiento de los niveles energéticos por el efecto Zeeman y el posterior desdoblamiento por la interacción hiperfina.

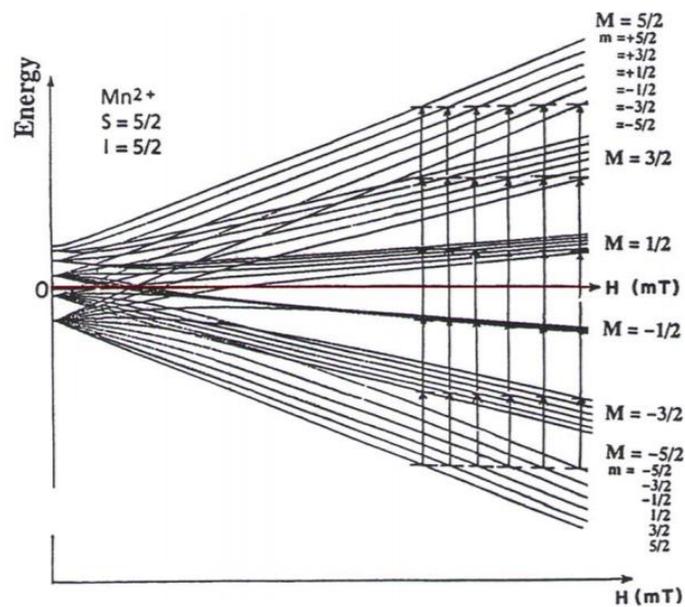


Figura A12. Niveles de energía del Mn^{2+} como función de la intensidad del campo magnético. Se puede ver el desdoblamiento de los niveles en $2S+1=6$ estados por el efecto Zeeman y el desdoblamiento de cada uno de estos niveles en $2I+1=6$ estados por el campo magnético hiperfino.²⁷⁷

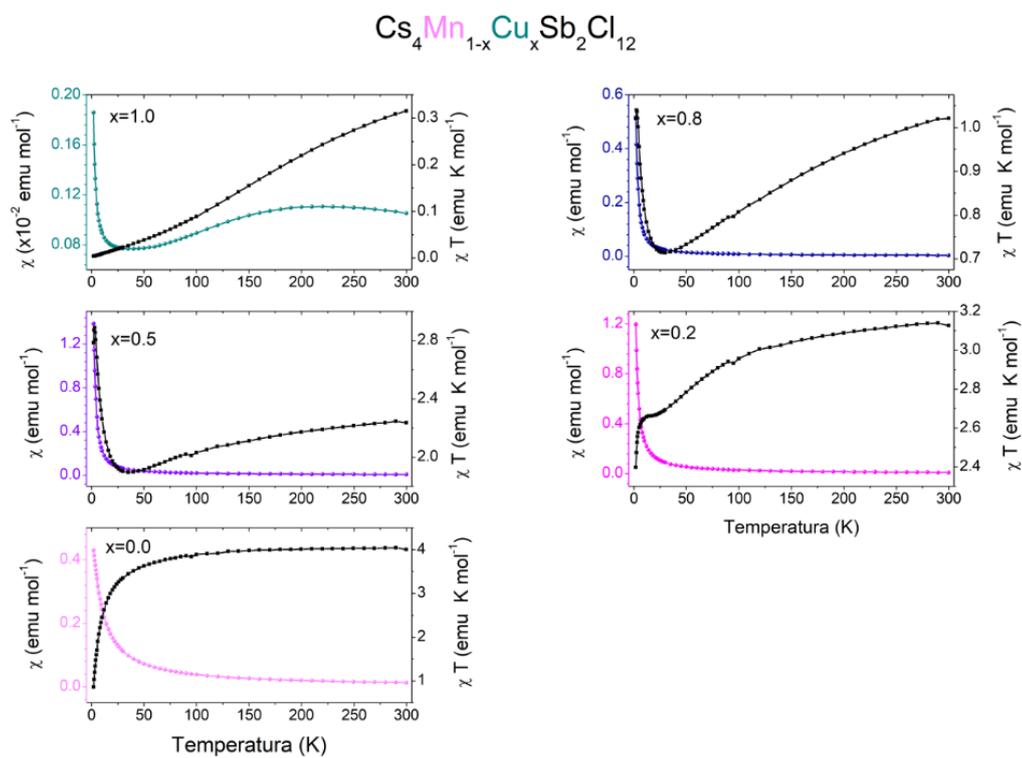


Figura A13. Curvas de χ y χT contra temperatura $Cs_4Mn_{1-x}Cu_xSb_2Cl_{12}$ para $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ y 1.0 .

Estabilidad termodinámica de la familia $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

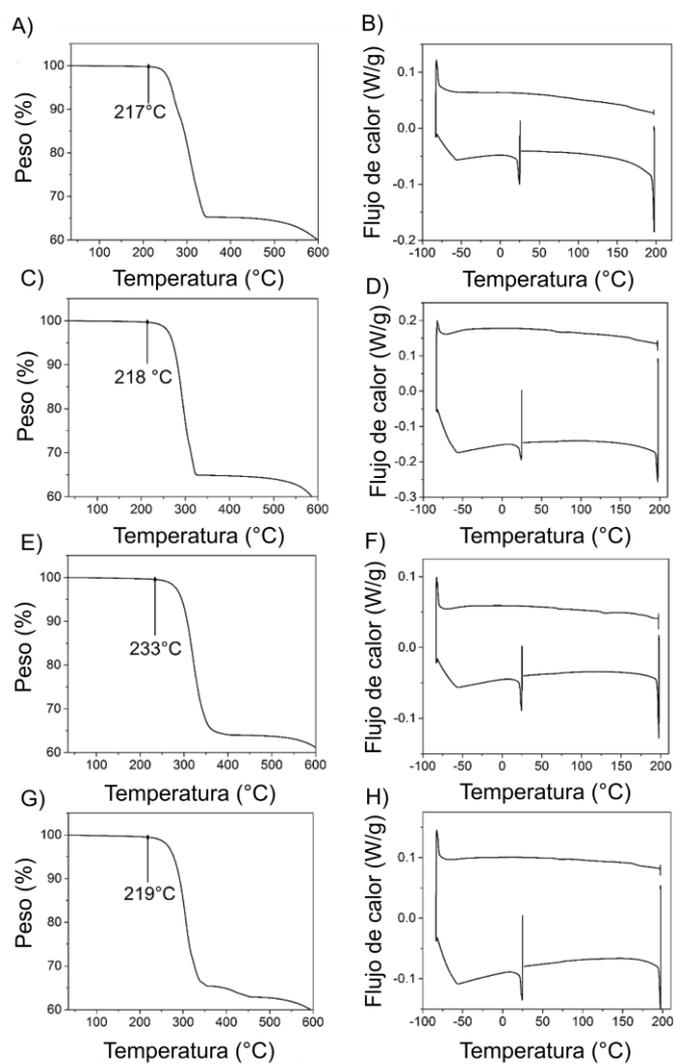


Figura A14. TGA y DSC de $\text{Cs}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para contenidos de Cu de A) y B) $x = 0.8$, C) y D) $x = 0.5$, E) y F) $x = 0.2$, G) y H) $x = 0.0$.

Capítulo 3

Resultados del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld

	$\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$	$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$
<i>Celda unidad</i>			
Grupo espacial	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Parametros de celda	a=b= 7.5903(2) c = 37.1638(14)	a=b= 7.5930(1) c = 36.8442(11)	a=b= 7.5446(1) c = 36.9099(11)
V(Å³)	1854.25(10)	1839.61(8)	1819.47(7)
Z	3	3	3
<i>Refinamiento</i>			
<i># de parámetros refinados</i>			
Estructurales	11	11	11
Pérfil	11	11	11
R_{exp}	2.45	2.35	2.54
R_{wp}	8.45	7.75	8.08
S	3.44	3.30	3.18

Tabla A5. Aproximación del valor de las brechas prohibidas utilizando el método de Tauc considerando transiciones directas e indirectas.

Material	Directo (eV)	Indirecto (eV)
$\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$	3.2	2.9
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	3.1	2.8
$\text{Cs}_4\text{CdSb}_2\text{Cl}_{12}$	3.0	2.7
$\text{Rb}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$	0.9	0.6
$\text{Rb}_4\text{MnSb}_2\text{Cl}_{12}$	3.2	2.9

Capítulo 4

Dimensión estructural y electrónica

Existen dos causas principales que disminuyen la dimensión electrónica: las desviaciones estructurales y químicas. Las desviaciones estructurales se relacionan con las rotaciones y/o distorsiones en los octaedros y aunque no suelen disminuir (mucho) la dimensión estructural, sí disminuyen la dimensión electrónica porque disminuyen la conectividad de los orbitales que componen el VBM y el CBM. En el caso de las perovskitas dobles o elpasolitas de haluro ($\text{A}_2\text{B}^{1+}\text{B}^{2+}\text{X}_6$) que incorporan un catión monovalente y un catión trivalente, la dimensión electrónica varía dependiendo de la configuración electrónica de los cationes. De acuerdo a la propuesta de Zhao y colaboradores,⁷⁵ si ambos cationes tienen un par libre lleno s^2 , la dimensión electrónica es 3D porque los bordes de las bandas se conforman de los orbitales de ambos cationes y los haluros, por lo que la conectividad no se interrumpe. En cambio, si se tienen combinaciones $s^0 + s^2$ o $s^0 + s^0$, la conectividad disminuye porque sólo uno de

los metales aporta estados a una de las bandas, formando estructuras 0D electrónicas. A pesar de que estas perovskitas dobles tienen una estructura 3D estructural, su dimensión electrónica puede variar desde 3D hasta 0D. Existen casos opuestos en donde el material es 0D estructural pero 3D electrónico, por ejemplo las perovskitas de tipo A_2BX_6 .²⁷⁸

Entonces, ¿qué sucede con las perovskitas laminares orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ con $n = 3$? Ya se mencionó que su dimensión estructural es 2.67 pero, ¿cuál sería su estructura electrónica? Para contestar esto, se tiene que estudiar la estructura electrónica de estos compuestos. Primero analicemos la estructura electrónica de $Cs_4CuSb_2Cl_{12}$ porque la presencia de Cu^{2+} le otorga características particulares a esta perovskita. De acuerdo a varios cálculos teóricos,^{146,148,279} el máximo de la banda de valencia MBV se compone de orbitales $Cl\ p-Sb\ s$ y una ligera contribución de $Cu\ d$, mientras que el mínimo de la banda de conducción MBC se compone mayoritariamente de orbitales $Cu\ d-Cl\ p$. Como los orbitales de Cu casi no contribuyen a la banda de valencia y tomando en cuenta la estructura laminar del material, los orbitales de $Sb\ s$ y $Cl\ p$ no se pueden conectar entre las láminas porque los octaedros de $SbCl_6$ están aislados por los octaedros de $CuCl_6$. Sin embargo, la presencia de orbitales s favorece un mejor traslape con los demás orbitales porque no tiene una orientación preferencial. Es por esto que la banda de valencia tiene una ligera mayor dispersión que la banda de conducción. De la misma manera, en la banda de conducción los orbitales de $Cu\ d$ no se pueden conectar dentro de las placas porque los octaedros de $CuCl_6$ están aislados y, además, los orbitales p y d son muy direccionales. Por esta razón, la banda de conducción tiene muy poca dispersión y es muy angosta. Por lo tanto, esta estructura es cualitativamente 0D electrónica, pero 2D estructural. Como se mencionó en el capítulo anterior, el catión A no parece aportar estados directamente a los bordes de las bandas, pero podría tener influencia en la estructura del material. La estructura de bandas del compuesto $Rb_4CuSb_2Cl_{12}$ tiene menos dispersión en la banda de valencia que su contraparte con Cs ,²⁰² lo que respalda la idea de que el Rb aumentaría la distorsión y la inclinación de los octaedros disminuyendo el traslape de los orbitales.

En cuanto a $Cs_4MnSb_2Cl_{12}$, existen discrepancias en los cálculos teóricos. De acuerdo a nuestros cálculos,¹⁴⁶ el borde de la banda de valencia se compone de orbitales $Mn\ d-Cl\ p$ y el borde de la banda de conducción de $Sb\ p-Cl\ p$. Los cálculos de Han y colaboradores,²⁷⁹ proponen que el VBM se compone de estados $Mn\ d-Cl\ p$ y un poco de $Sb\ s$, mientras que el CBM se compone de estados de $Mn\ d-Sb\ p-Cl\ p$. La diferencia es la presencia de orbitales $Mn\ d$ en la banda de conducción. Claramente la dispersión en este material es ligeramente mayor que para el material con Cu^{2+} en ambas bandas, lo que se podría atribuir a que existe una mayor conectividad de los orbitales que conforman los bordes de las bandas dentro de las placas. Sin embargo, su estructura de bandas sigue siendo más parecida a materiales con estructuras electrónicas de menor dimensión electrónica.²⁷⁹

En cuanto a las perovskita de $\text{Cs}_4\text{CdBi}_2\text{Cl}_{12}$, nuestros cálculos teóricos indican que el MBV se compone de orbitales Bi $5s\text{-Cl } p$ y el MBC de orbitales Bi $p\text{-Cl } p$ y un poco de Cd s , y para $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$, el MBV se compone de Cl $p\text{-Mn } d$ y un poco de Bi s y el MBC de Bi $p\text{-Cl } p$ y un poco de Mn d . Al igual que las demás estructuras, la conectividad de los octaedros en los bordes de las bandas se interrumpe en las láminas, lo que significa que tienen una dimensión 0D electrónica. Cabe mencionar que la estructura con Cd tiene una baja contribución de orbitales de Cd en la BC, por lo que las transiciones electrónicas en este material se deben casi exclusivamente a transiciones Bi–Bi. Nuestros cálculos teóricos son bastante similares a los realizados por Yang y colaboradores en las nanopartículas de estos materiales.²⁴⁵ La perovskita con Cd parece tener mayor dispersión en las bandas que el material con Mn, sin embargo, la BC es más plana que la BV. Esto parece un tanto contradictorio porque la BC tiene contribuciones de ambos metales y la presencia de un orbital s , y por lo tanto debería tener mayor dispersión. El análisis que se ha presentado es bastante cualitativo y no se consideraron las distorsiones de los octaedros, que se sabe, también afectan el traslape orbital. Asimismo, los cálculos teóricos que han publicado varios grupos de investigación difieren con nuestros resultados, principalmente porque no consideran un grupo espacial $R\bar{3}m$ para las estructuras. Por ejemplo, Xu y colaboradores consideran un grupo espacial monoclinico,¹⁶³ mientras que Lin y col. consideran un grupo espacial cúbico $Fd\bar{3}m$.¹²⁶ A pesar de estas diferencias en los cálculos, en general se puede concluir que todas estas estructuras tienen una dimensión electrónica menor a 2D.

Brecha prohibida y fotoluminiscencia de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$

Tabla A6. Brechas prohibidas de los materiales de $\text{Cs}_4\text{Bi}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_{12}$ obtenidas a partir de las gráficas de Tauc considerando transiciones directas e indirectas.

Contenido de Mn	Directo (eV)	Indirecto (eV)
0.0	3.17	2.91
0.05	3.12	2.89
0.10	3.10	2.87
0.20	3.12	2.87
0.30	3.11	2.85
0.50	3.14	2.88
1.0	3.11	2.71

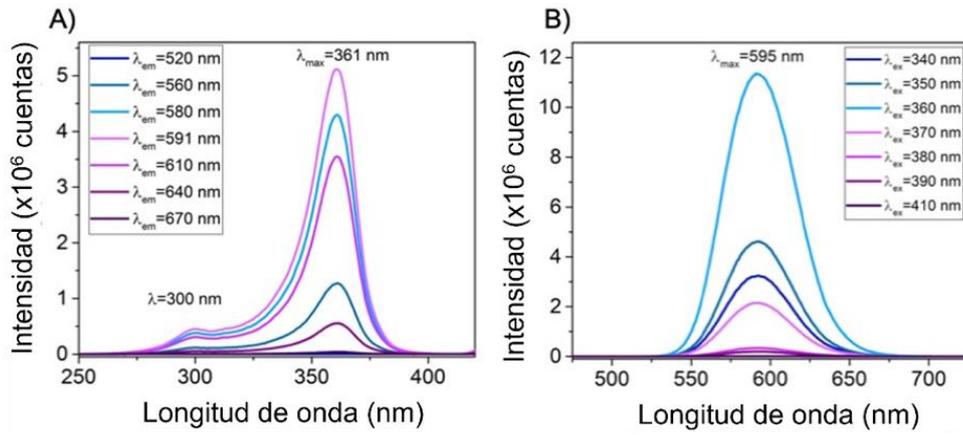


Figura A15. A) Espectros de excitación a diferentes longitudes de emisión y B) espectros de emisión a distintas longitudes de excitación de $\text{Cs}_4\text{Bi}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_{12}$ para $x = 0.20$.

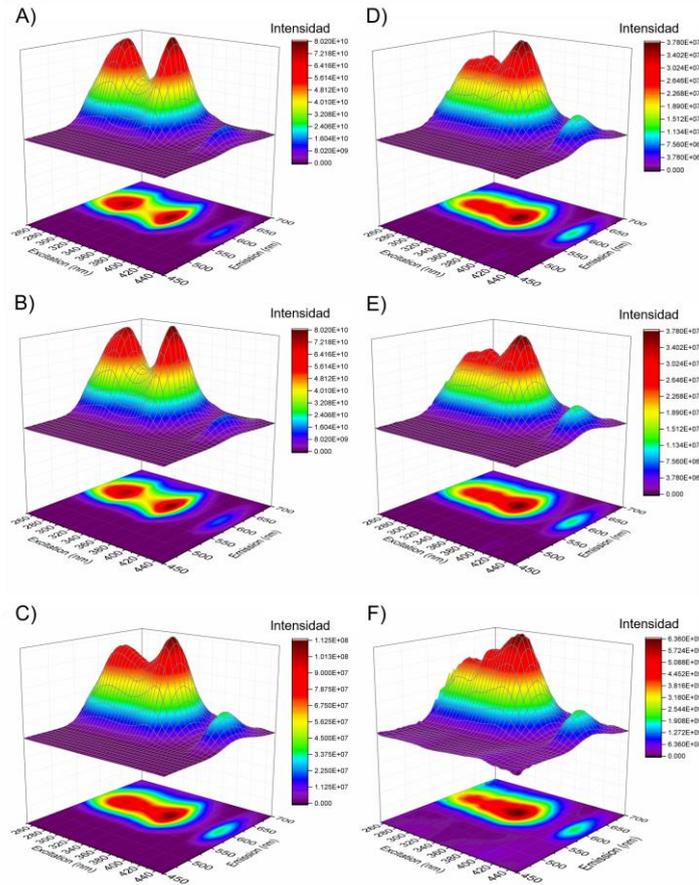


Figura A16. Gráficas 3D de excitación-emisión de $\text{Cs}_4\text{Bi}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_{12}$ para $x =$ A) 0.05, B) 0.10, C) 0.20, D) 0.30, E) 0.50 and F) 1.0.

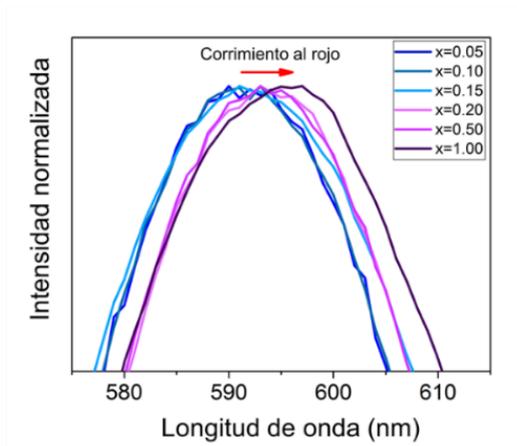


Figura A17. Corrimiento de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ al aumentar el contenido de Mn x .

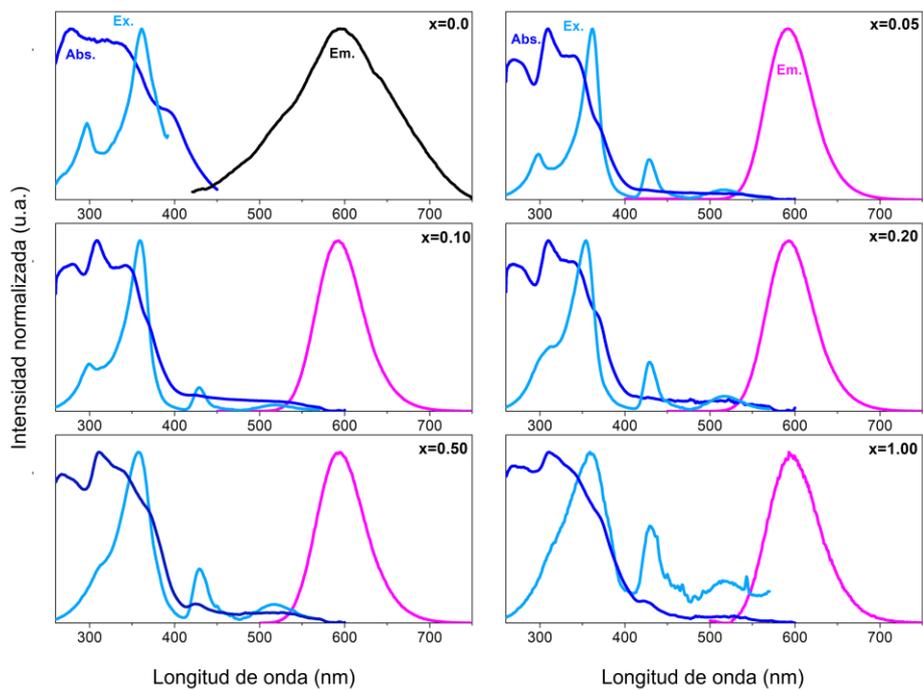


Figura A18. Absorbancia (azul rey), espectro de excitación (turqueza) y espectro de emisión (rosa) para de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ con contenidos de Mn de $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.5$ and 1.0 .

Tabla A7. Amplitud (A_x) y tiempos de decaimiento (τ_x) de los materiales $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$ con distintas cantidades de Mn.

Contenido de Mn	A_1	τ_1 (μs)	A_2	τ_2 (μs)	A_3	τ_3 (μs)
0.05	0.00238	45.8	0.00608	396.6		
0.10	0.00293	41.5	0.00644	374.3		
0.15	0.00339	37.7	0.00583	363.8		
0.20	0.0039	36.3	0.00641	359.2		
0.50	0.00338	11.1	0.00177	127.5	127.5	1.2
1.00	0.00466	2.1	0.00155	11.7	0.01036	0.4

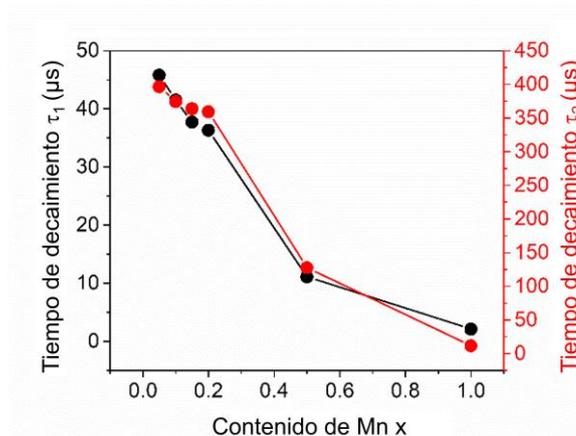


Figura A19. Tiempos de decaimiento τ_1 (línea negra) y τ_2 (línea roja) de los pares de Mn^{2+} y centros Mn^{2+} aislados, respectivamente.

Sustitución parcial del halógeno en $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

Al igual que en los materiales con Bi, el Br puede reemplazar de manera parcial al Cl de acuerdo a los resultados de PXRD (Figura A20). Para sintetizar estos materiales, se modificó la cantidad de CsBr/CsCl durante la síntesis por precipitación en HCl concentrado. Al aumentar la cantidad de Br, el ancho de los picos de difracción aumenta hasta que se distinguen claramente dos fases para $\text{Cs}_4\text{Cd}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}\text{Br}_{10}$.

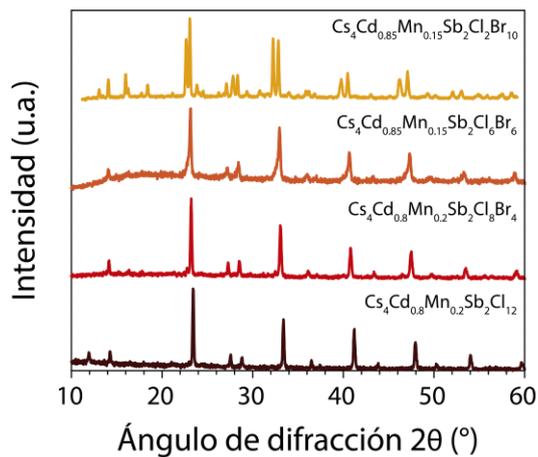


Figura A20. Patrones de PXRD aumentando la cantidad de Br que se utiliza durante la síntesis.

Propiedades luminiscentes de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$

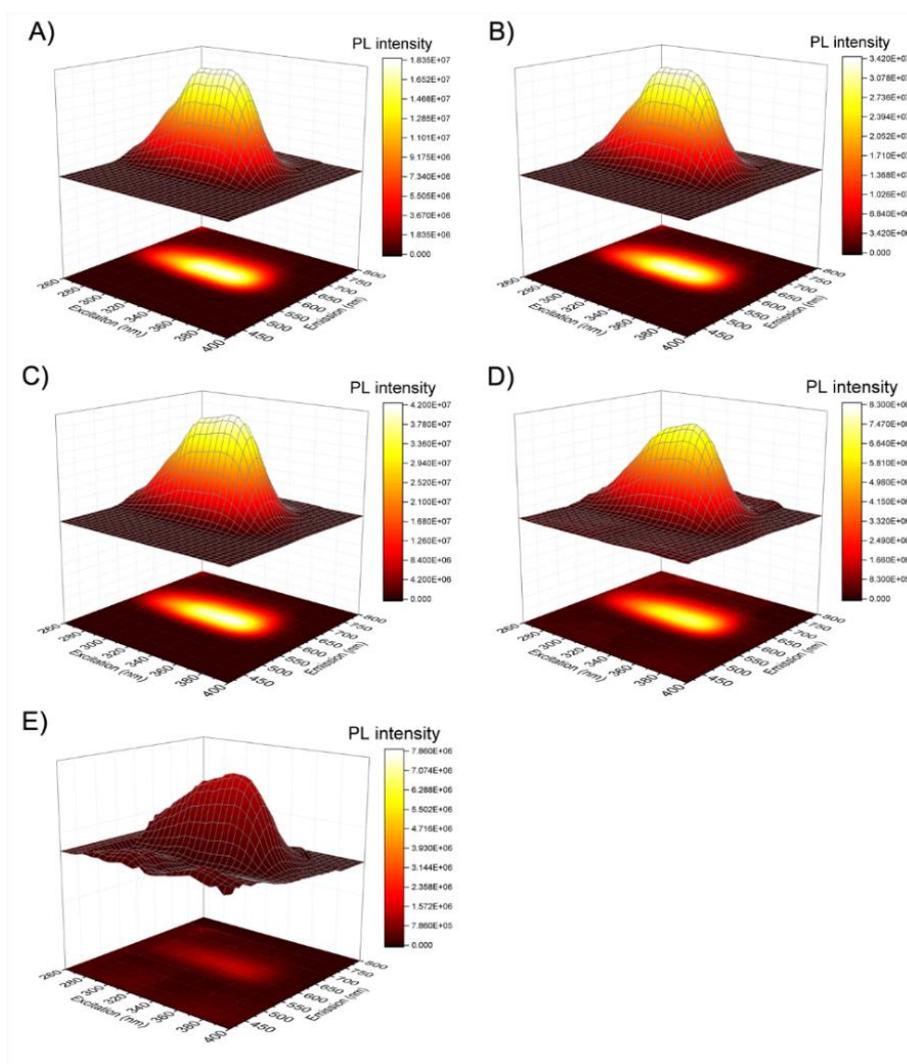


Figura A21. Espectros de excitación-emisión de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para A) $x = 0.05$, B) $x = 0.15$, C) $x = 0.20$, D) $x = 0.50$ and E) $x = 1$.

Tabla A8. Ajuste exponencial de las curvas de decaimiento dependiente del tiempo para diferentes cantidades de Mn de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ donde A_x es la amplitud asociada al término exponencial y τ_x es el tiempo de vida.

Contenido de Mn x	A_1	τ_1 (μs)	A_2	τ_2 (μs)	A_3	τ_3 (μs)
0.05	0.143	57.6	0.450	1,210	-----	-----
0.10	0.168	39.2	0.478	1,240	-----	-----
0.15	0.198	55.7	0.535	997.4	-----	-----
0.20	0.226	30.6	0.483	810.9	-----	-----
0.50	0.209	38.1	0.205	466.6	0.360	4.528

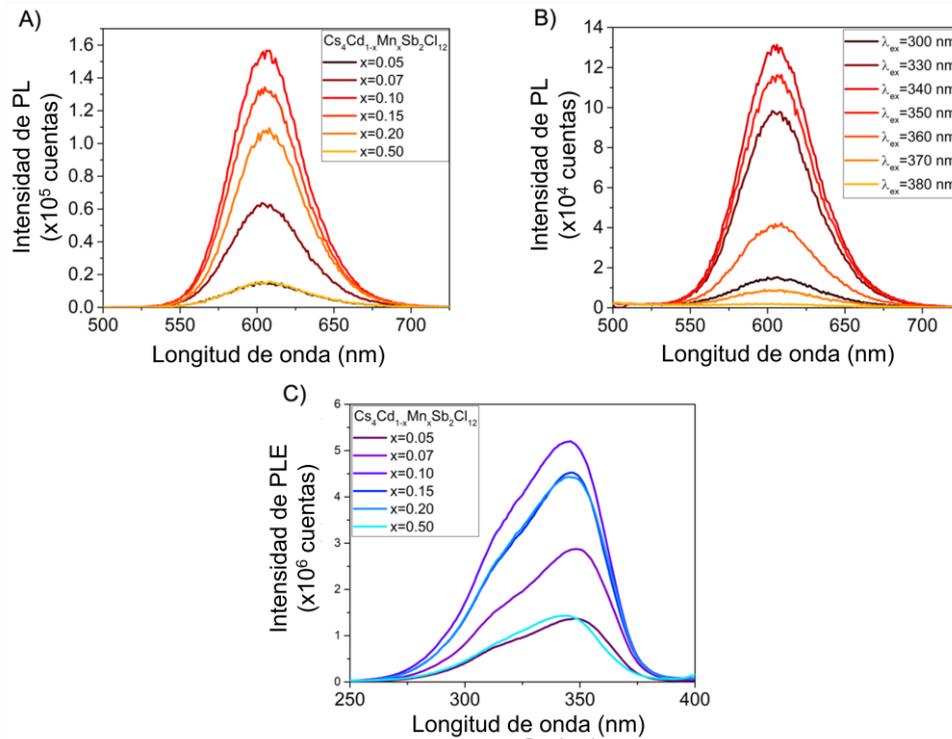


Figura A22. Espectros de emisión de $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2\text{Cl}_{12}$ para varios contenidos de Mn en una longitud de excitación de A) 330 nm y B) 380 nm. Espectros de emisión para varios contenidos de Mn.

Referencias

- (1) Omer, A. M. Energy, Environment and Sustainable Development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 2265–2300.
- (2) Ansari, M. I. H.; Qurashi, A.; Nazeeruddin, M. K. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Perovskite Solar Cells: A Critical Review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 1–24.
- (3) Mufti, N.; Amrillah, T.; Taufiq, A.; Sunaryono; Aripriharta; Diantoro, M.; Zulhadjri; Nur, H. Review of CIGS-Based Solar Cells Manufacturing by Structural Engineering. *Sol. Energy* **2020**, *207*, 1146–1157.
- (4) NREL. Best Research-Cell Efficiencies. **2020**, revisado por última vez 18/06/2021.
- (5) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible- Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
- (6) Straus, D. B.; Guo, S.; Abeykoon, A. M.; Cava, R. J. Understanding the Instability of the Halide Perovskite CsPbI₃ through Temperature-Dependent Structural Analysis. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001069.
- (7) Li, J.; Cao, H. L.; Jiao, W. Bin; Wang, Q.; Wei, M.; Cantone, I.; Lü, J.; Abate, A. Biological Impact of Lead from Halide Perovskites Reveals the Risk of Introducing a Safe Threshold. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 310.
- (8) Joël Tchognia Nkuissi, H.; Kouadio Konan, F.; Hartiti, B.; Ndjaka, J.-M. Toxic Materials Used in Thin Film Photovoltaics and Their Impacts on Environment. *Reliab. Ecol. Asp. Photovolt. Modul.* **2020**, 1–18.
- (9) Zissis, G. Handbook of Advanced Lighting Technology. *Handb. Adv. Light. Technol.* **2014**,
- (10) Lee, J. H.; Bristowe, N. C.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. Role of Hydrogen-Bonding and Its Interplay with Octahedral Tilting in CH₃NH₃PbI₃. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6434–6437.
- (11) M.Lee, M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338*, 643–648.
- (12) Jena, A. K.; Kulkarni, A.; Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036–3103.
- (13) Park, N. G.; Segawa, H. Research Direction toward Theoretical Efficiency in Perovskite Solar Cells. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 2970–2977.
- (14) Singh, A. N.; Kajal, S.; Kim, J.; Jana, A.; Kim, J. Y.; Kim, K. S. Interface Engineering Driven Stabilization of Halide Perovskites against Moisture, Heat, and Light for Optoelectronic Applications. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000768.
- (15) Ehrler, B.; Alarcón-Lladó, E.; Tabernig, S. W.; Veeken, T.; Garnett, E. C.; Polman, A. Photovoltaics Reaching for the Shockley Queisser Limit. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3029–3033.
- (16) Wang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, P.; Zhang, W. High Intrinsic Carrier Mobility and Photon Absorption in the Perovskite CH₃NH₃PbI₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11516–11520.
- (17) Huang, J.; Yuan, Y.; Shao, Y.; Yan, Y. Understanding the Physical Properties of Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17042.
- (18) Dong, Q.; Fang, Y.; Shao, Y.; Mulligan, P.; Qiu, J.; Cao, L.; Huang, J. Electron-Hole Diffusion Lengths > 175 Um in Solution-Grown CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals. *Science* **2015**, *347*, 967–970.
- (19) Pérez-del-Rey, D.; Forgács, D.; Hutter, E. M.; Savenije, T. J.; Nordlund, D.; Schulz, P.; Berry, J. J.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Strontium Insertion in Methylammonium Lead Iodide: Long Charge Carrier Lifetime and High Fill-Factor Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9839–9845.
- (20) Wehrenfennig, C.; Eperon, G. E.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1584–1589.
- (21) Lin, Q.; Armin, A.; Nagiri, R. C. R.; Burn, P. L.; Meredith, P. Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 106–112.
- (22) Tanaka, K.; Takahashi, T.; Ban, T.; Kondo, T.; Uchida, K.; Miura, N. Comparative Study on the Excitons

- in Lead-Halide-Based Perovskite-Type Crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Solid State Commun.* **2003**, *127*, 619–623.
- (23) D’Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J. P.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D.; Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Excitons versus Free Charges in Organo-Lead Tri-Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–6.
- (24) Gao, W.; Gao, X.; Abteu, T. A.; Sun, Y. Y.; Zhang, S.; Zhang, P. Quasiparticle Band Gap of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites: Crystal Structure, Spin-Orbit Coupling, and Self-Energy Effects. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 3–9.
- (25) Xiao, Z.; Zhou, Y.; Hosono, H.; Kamiya, T.; Padture, N. P. Bandgap Optimization of Perovskite Semiconductors for Photovoltaic Applications. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 2305–2316.
- (26) Maughan, A. E.; Ganose, A. M.; Candia, A. M.; Granger, J. T.; Scanlon, D. O.; Neilson, J. R. Anharmonicity and Octahedral Tilting in Hybrid Vacancy-Ordered Double Perovskites. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 472–483.
- (27) Wright, A. D.; Verdi, C.; Milot, R. L.; Eperon, G. E.; Pérez-Osorio, M. A.; Snaith, H. J.; Giustino, F.; Johnston, M. B.; Herz, L. M. Electron-Phonon Coupling in Hybrid Lead Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11755.
- (28) Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12956–13008.
- (29) Yin, S. W.; Yang, J.-H.; Kang, J.; Yan, Y.; Wei, S.-H. Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8926–8942.
- (30) Lee, J. H.; Bristowe, N. C.; Lee, J. H.; Lee, S. H.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K.; Jang, H. M. Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4259–4266.
- (31) Yin, W. J.; Shi, T.; Yan, Y. Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4653–4658.
- (32) Saliba, M.; Correa-Baena, J. P.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Abate, A. Perovskite Solar Cells: From the Atomic Level to Film Quality and Device Performance. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 2554–2569.
- (33) Juarez-Perez, E. J.; Ono, L. K.; Maeda, M.; Jiang, Y.; Hawash, Z.; Qi, Y. Photodecomposition and Thermal Decomposition in Methylammonium Halide Lead Perovskites and Inferred Design Principles to Increase Photovoltaic Device Stability. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9604–9612.
- (34) Berhe, T. A.; Su, W.-N.; Chen, C.-H.; Pan, C.-J.; Cheng, J.-H.; Chen, H.-M.; Tsai, M.-C.; Chen, L.-Y.; Dubale, A. A.; Hwang, B.-J. Organometal Halide Perovskite Solar Cells: Degradation and Stability. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 323–356.
- (35) Sutanto, A. A.; Szostak, R.; Drigo, N.; Quelo, V. I. E.; Marchezi, P. E.; Germino, J. C.; Tolentino, H. C. N.; Nazeeruddin, M. K.; Nogueira, A. F.; Grancini, G. In Situ Analysis Reveals the Role of 2D Perovskite in Preventing Thermal-Induced Degradation in 2D/3D Perovskite Interfaces. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 3992–3998.
- (36) Jiang, Q.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Yang, X.; Chen, Y.; Chu, Z.; Ye, Q.; Li, X.; Yin, Z.; You, J. Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 460–466.
- (37) Noel, N. K.; Abate, A.; Stranks, S. D.; Parrott, E. S.; Burlakov, V. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9815–9821.
- (38) Abdelmageed, G.; Sully, H. R.; Bonabi Naghadeh, S.; El-Hag Ali, A.; Carter, S. A.; Zhang, J. Z. Improved Stability of Organometal Halide Perovskite Films and Solar Cells toward Humidity via Surface Passivation with Oleic Acid. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 387–392.
- (39) Liu, Y.; Akin, S.; Pan, L.; Uchida, R.; Arora, N.; Milić, J. V.; Hinderhofer, A.; Schreiber, F.; Uhl, A. R.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Ibrahim Dar, M.; Grätzel, M. Ultrahydrophobic 3D/2D Fluoroarene Bilayer-Based Water-Resistant Perovskite Solar Cells with Efficiencies Exceeding 22%. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaaw2543.
- (40) Brennan, M. C.; Draguta, S.; Kamat, P. V.; Kuno, M. Light-Induced Anion Phase Segregation in Mixed

Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 204–213

- (41) Babayigit, A.; Duy Thanh, D.; Ethirajan, A.; Manca, J.; Muller, M.; Boyen, H. G.; Conings, B. Assessing the Toxicity of Pb- and Sn-Based Perovskite Solar Cells in Model Organism *Danio rerio*. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–11.
- (42) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A. A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061–3068.
- (43) Nishimura, K.; Kamarudin, M. A.; Hirotsu, D.; Hamada, K.; Shen, Q.; Iikubo, S.; Minemoto, T.; Yoshino, K.; Hayase, S. Lead-Free Tin-Halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency. *Nano Energy* **2020**, *74*, 104858.
- (44) Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-Free Solid-State Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489–494.
- (45) Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A. A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; Petrozza, A.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Lead-Free Organic-Inorganic Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061–3068.
- (46) Krishnamoorthy, T.; Ding, H.; Yan, C.; Leong, W. L.; Baikie, T.; Zhang, Z.; Sherburne, M.; Li, S.; Asta, M.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Lead-Free Germanium Iodide Perovskite Materials for Photovoltaic Applications. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23829–23832.
- (47) Ray, D.; Clark, C.; Pham, H. Q.; Borycz, J.; Holmes, R. J.; Aydil, E. S.; Gagliardi, L. Computational Study of Structural and Electronic Properties of Lead-Free CsMI₃ Perovskites (M = Ge, Sn, Pb, Mg, Ca, Sr, and Ba). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7838–7848.
- (48) Tang, G.; Ghosez, P. Band-Edge Orbital Engineering of Perovskite Semiconductors for Optoelectronic Applications. 1–40.
- (49) Fabiani, D. H.; Seshadri, R.; Kanatzidis, M. G. The Underappreciated Lone Pair in Halide Perovskites Underpins Their Unusual Properties. *MRS Bull.* **2020**, *45*, 467–477.
- (50) Sun, Y. Y.; Agiorgousis, M. L.; Zhang, P.; Zhang, S. Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 581–585.
- (51) Meng, W.; Saparov, B.; Hong, F.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 821–829.
- (52) Swarnkar, A.; Mir, W. J.; Chakraborty, R.; Jagadeeswararao, M.; Sheikh, T.; Nag, A. Are Chalcogenide Perovskites an Emerging Class of Semiconductors for Optoelectronic Properties and Solar Cell? *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 565–575.
- (53) Ju, M. G.; Dai, J.; Ma, L.; Zeng, X. C. Perovskite Chalcogenides with Optimal Bandgap and Desired Optical Absorption for Photovoltaic Devices. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 2–8.
- (54) Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2138–2141.
- (55) Abdi-Jalebi, M.; Andaji-Garmaroudi, Z.; Cacovich, S.; Stavrakas, C.; Philippe, B.; Richter, J. M.; Alsari, M.; Booker, E. P.; Hutter, E. M.; Pearson, A. J.; Lilliu, S.; Savenije, T. J.; Rensmo, H.; Divitini, G.; Ducati, C.; Friend, R. H.; Stranks, S. D. Maximizing and Stabilizing Luminescence from Halide Perovskites with Potassium Passivation. *Nature* **2018**, *555*, 497–501.
- (56) Jacobsson, T. J.; Svanström, S.; Andrei, V.; Rivett, J. P. H.; Kornienko, N.; Philippe, B.; Cappel, U. B.; Rensmo, H.; Deschler, F.; Boschloo, G. Extending the Compositional Space of Mixed Lead Halide Perovskites by Cs, Rb, K, and Na Doping. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13548–13557.
- (57) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14173–14180.

- (58) Nechache, R.; Harnagea, C.; Li, S.; Cardenas, L.; Huang, W.; Chakrabartty, J.; Rosei, F. Bandgap Tuning of Multiferroic Oxide Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *9*, 61–67.
- (59) Zhao, X. G.; Yang, J. H.; Fu, Y.; Yang, D.; Xu, Q.; Yu, L.; Wei, S. H.; Zhang, L. Design of Lead-Free Inorganic Halide Perovskites for Solar Cells via Cation-Transmutation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2630–2638.
- (60) Chen, S.; Gong, X. G.; Walsh, A.; Wei, S. H. Crystal and Electronic Band Structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) Photovoltaic Absorbers: First-Principles Insights. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 1–4.
- (61) Bagnall, K. W.; Laidler, J. B.; Stewart, M. A. A. Americium Chloro-Complexes. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1968**, *133*, 133–136.
- (62) Morss, L. R.; Siegal, M.; Stenger, L.; Edelstein, N. Preparation of Cubic Chloro Complex Compounds of Trivalent Metals: $\text{Cs}_2\text{NaMCl}_6$. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1771–1775.
- (63) Thompson, L. C.; Serra, O. A.; Riehl, J. P.; Richardson, F. S.; Schwartz, R. W. Emission Spectra of $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$: Tb^{3+} . *Chem. Phys.* **1977**, *26*, 393–401.
- (64) Oomen, E. W. J. L.; Smit, W. M. A.; Blasse, G. The Luminescence of $\text{Cs}_2\text{NaSbCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{NaSbBr}_6$: A Transition from a Localized to a Delocalized Excited State. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 23–28.
- (65) McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-Free Halide Perovskite Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1348–1354.
- (66) Ning, W.; Wang, F.; Wu, B.; Lu, J.; Yan, Z.; Liu, X.; Tao, Y. Long Electron – Hole Diffusion Length in High-Quality Lead-Free Double Perovskite Films. **2018**, *30*, 1–6.
- (67) Wu, C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Luo, W.; Guo, X.; Huang, Z.; Ting, H.; Sun, W.; Zhong, X.; Wei, S.; Wang, S.; Chen, Z.; Xiao, L. The Dawn of Lead-Free Perovskite Solar Cell: Highly Stable Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Film. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700759.
- (68) Greul, E.; Petrus, M. L.; Binek, A.; Docampo, P.; Bein, T. Highly Stable, Phase Pure $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Thin Films for Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19972–19981.
- (69) Longo, G.; Mahesh, S.; Buizza, L. R. V.; Wright, A. D.; Ramadan, A. J.; Abdi-Jalebi, M.; Nayak, P. K.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Understanding the Performance-Limiting Factors of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double-Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2200–2207.
- (70) Slavney, A. H.; Leppert, L.; Bartesaghi, D.; Gold-Parker, A.; Toney, M. F.; Savenije, T. J.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. Defect-Induced Band-Edge Reconstruction of a Bismuth-Halide Double Perovskite for Visible-Light Absorption. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5015–5018.
- (71) Zhang, C.; Gao, L.; Teo, S.; Guo, Z.; Xu, Z.; Zhao, S.; Ma, T. Design of a Novel and Highly Stable Lead-Free $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ Double Perovskite for Photovoltaic Application. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 2419–2428.
- (72) Deng, Z.; Wei, F.; Sun, S.; Kieslich, G.; Cheetham, A. K.; Bristowe, P. D. Exploring the Properties of Lead-Free Hybrid Double Perovskites Using a Combined Computational-Experimental Approach. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 12025–12029.
- (73) Slavney, A. H.; Leppert, L.; Valdes, A. S.; Bartesaghi, D.; Savenije, T. J.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. Small-Band-Gap Halide Double Perovskites. *Angew. Chemie* **2018**, *57*, 12765–12770.
- (74) Du, K. Z.; Meng, W.; Wang, X.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Bandgap Engineering of Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ through Trivalent Metal Alloying. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 8158–8162.
- (75) Zhao, X. G.; Yang, D.; Ren, J. C.; Sun, Y.; Xiao, Z.; Zhang, L. Rational Design of Halide Double Perovskites for Optoelectronic Applications. *Joule* **2018**, *2*, 1662–1673.
- (76) Volonakis, G.; Haghghirad, A. A.; Milot, R. L.; Sio, W. H.; Filip, M. R.; Wenger, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Giustino, F. $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$: A New Lead-Free Halide Double Perovskite with Direct Band Gap. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 772–778.
- (77) Deng, W.; Deng, Z.-Y.; He, J.; Wang, M.; Chen, Z.; Wei, S.; Feng, H.-J. Synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ and Improved Optoelectronic Properties of $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6/\text{TiO}_2$ Heterostructure Driven by the Interface Effect for Lead-Free Double Perovskites Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 151602.

- (78) Tran, T. T.; Panella, J. R.; Chamorro, J. R.; Morey, J. R.; McQueen, T. M. Designing Indirect-Direct Bandgap Transitions in Double Perovskites. *Mater. Horizons* **2017**, *4*, 688–693.
- (79) Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Zhang, F.; Evans, D. M.; Kieslich, G.; Tominaka, S.; Carpenter, M. A.; Zhang, J.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiBr}_6$. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1089–1094.
- (80) Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Xie, F.; Kieslich, G.; Evans, D. M.; Carpenter, M. A.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. The Synthesis, Structure and Electronic Properties of a Lead-Free Hybrid Inorganic-Organic Double Perovskite $(\text{MA})_2\text{KBiCl}_6$ (MA = Methylammonium). *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 328–332.
- (81) Li, Y.; Wu, T.; Sun, L.; Yang, R.; Jiang, L.; Cheng, P.; Hao, Q.; Wang, T.; Lu, R.; Deng, W. Lead-Free and Stable Antimony–Silver–Halide Double Perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgSbI}_6$. *RSC Adv.* **2017**, *6*, 35175–35180.
- (82) Bekenstein, Y.; Dahl, J. C.; Huang, J.; Osowiecki, W. T.; Swabeck, J. K.; Chan, E. M.; Yang, P.; Alivisatos, A. P. The Making and Breaking of Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals of Cesium Silver-Bismuth Halide Compositions. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 3502.
- (83) Li, Z.; Kavanagh, S. R.; Napari, M.; Palgrave, R. G.; Abdi-Jalebi, M.; Andaji-Garmaroudi, Z.; Davies, D. W.; Laitinen, M.; Julin, J.; Isaacs, M. A.; Friend, R. H.; Scanlon, D. O.; Walsh, A.; Hoyer, R. L. Z. Bandgap Lowering in Mixed Alloys of $\text{Cs}_2\text{Ag}(\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x})\text{Br}_6$ Double Perovskite Thin Films. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 21780–21788.
- (84) Yang, B.; Hong, F.; Chen, J.; Tang, Y.; Yang, L.; Sang, Y.; Xia, X.; Guo, J.; He, H.; Yang, S.; Deng, W.; Han, K. Colloidal Synthesis and Charge-Carrier Dynamics of $\text{Cs}_2\text{AgSb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{X}_6$ (X: Br, Cl; $0 \leq y \leq 1$) Double Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 2278–2283.
- (85) Gao, W.; Ran, C.; Xi, J.; Jiao, B.; Zhang, W.; Wu, M.; Hou, X.; Wu, Z. High-Quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency. *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1696–1700.
- (86) Hutter, E. M.; Gélvez-Rueda, M. C.; Bartesaghi, D.; Grozema, F. C.; Savenije, T. J. Band-Like Charge Transport in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and Mixed Antimony-Bismuth $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$ Halide Double Perovskites. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11655–11662.
- (87) Creutz, S. E.; Crites, E. N.; De Siena, M. C.; Gamelin, D. R. Colloidal Nanocrystals of Lead-Free Double-Perovskite (Elpasolite) Semiconductors: Synthesis and Anion Exchange to Access New Materials. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1118–1123.
- (88) Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Hartono, N. T. P.; Seng, H. L.; Buonassisi, T.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. Enhanced Visible Light Absorption for Lead-Free Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3721–3724.
- (89) Cao, X.; Kang, L.; Guo, S.; Zhang, M.; Lin, Z.; Gao, J. $\text{Cs}_2\text{NaVCl}_6$: A Pb-Free Halide Double Perovskite with Strong Visible and Near-Infrared Light Absorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 38648–38653.
- (90) Cheng, P.; Wu, T.; Li, Y.; Jiang, L.; Deng, W.; Han, K. Combining Theory and Experiment in the Design of a Lead-Free $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiI}_6$ Double Perovskite. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 9598–9601.
- (91) Deng, Z.; Wei, F.; Brivio, F.; Wu, Y.; Sun, S.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. Synthesis and Characterization of the Rare-Earth Hybrid Double Perovskites: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{KGdCl}_6$ and $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{KYCl}_6$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5015–5020.
- (92) Mitzi, D. B. Templating and Structural Engineering in Organic-Inorganic Perovskites. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1–12.
- (93) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4558–4596.
- (94) Sani, F.; Shafie, S.; Lim, H. N.; Musa, A. O. Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review. *Materials*. **2018**, *11*, 1–17.
- (95) Mohan, R. Green Bismuth. *Nat. Publ. Gr.* **2010**, *2*, 336.
- (96) Shi, Z.; Guo, J.; Chen, Y.; Li, Q.; Pan, Y.; Zhang, H.; Xia, Y. Lead-Free Organic – Inorganic Hybrid

- Perovskites for Photovoltaic Applications : Recent Advances and Perspectives. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 165005.
- (97) Chatterjee, S.; Pal, A. J. Influence of Metal Substitution on Hybrid Halide Perovskites: Towards Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3793–3823.
- (98) Boopathi, K. M.; Karuppuswamy, P.; Singh, A.; Hanmandlu, C.; Lin, L.; Abbas, S. A.; Chang, C. C.; Wang, P. C.; Li, G.; Chu, C. W. Solution-Processable Antimony-Based Light-Absorbing Materials beyond Lead Halide Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20843–20850.
- (99) Giustino, F.; Snaith, H. J. Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1233–1240.
- (100) Xiao, Z.; Yan, Y. Progress in Theoretical Study of Metal Halide Perovskite Solar Cell Materials. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1701136.
- (101) Harikesh, P. C.; Mulmudi, H. K.; Ghosh, B.; Goh, T. W.; Teng, Y. T.; Thirumal, K.; Lockrey, M.; Weber, K.; Koh, T. M.; Li, S.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N. Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7496–7504.
- (102) Saparov, B.; Hong, F.; Sun, J. P.; Duan, H. S.; Meng, W.; Cameron, S.; Hill, I. G.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Thin-Film Preparation and Characterization of Cs₃Sb₂I₉: A Lead-Free Layered Perovskite Semiconductor. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5622–5632.
- (103) Correa-Baena, J. P.; Nienhaus, L.; Kurchin, R. C.; Shin, S. S.; Wieghold, S.; Putri Hartono, N. T.; Layurova, M.; Klein, N. D.; Poindexter, J. R.; Polizzotti, A.; Sun, S.; Bawendi, M. G.; Buonassisi, T. A-Site Cation in Inorganic A₃Sb₂I₉ Perovskite Influences Structural Dimensionality, Exciton Binding Energy, and Solar Cell Performance. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3734–3742.
- (104) Jiang, F.; Yang, D.; Jiang, Y.; Liu, T.; Zhao, X.; Ming, Y.; Luo, B.; Qin, F.; Fan, J.; Han, H.; Zhang, L.; Zhou, Y. Chlorine-Incorporation-Induced Formation of the Layered Phase for Antimony-Based Lead-Free Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1019–1027.
- (105) Zuo, C.; Ding, L. Lead-Free Perovskite Materials (NH₄)₃Sb₂I_xBr_{9-x}. *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 6628–6632.
- (106) Rath, T.; Fischer, R.; Steinegger, A.; Kunert, B.; Resel, R.; Weber, S.; Dimopoulos, T.; Fellner, K.; Trimmel, G. Influence of the Iodide to Bromide Ratio on Crystallographic and Optoelectronic Properties of Rubidium Antimony Halide Perovskites. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *2*, 539–547.
- (107) Hebig, J.-C.; Kühn, I.; Flohre, J.; Kirchartz, T. Optoelectronic Properties of (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉ Thin Films for Photovoltaic Applications. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 309–314.
- (108) Chatterjee, S.; Pal, A. J. Tin(IV) Substitution in (CH₃NH₃)₃Sb₂I₉: Toward Low-Band-Gap Defect-Ordered Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 35194–35205.
- (109) Karuppuswamy, P.; Moorthy, K.; Mohapatra, A. Nano Energy Role of a Hydrophobic Scaffold in Controlling the Crystallization of Methylammonium Antimony Iodide for Efficient Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2018**, *45*, 330–336.
- (110) Öz, S.; Hebig, J. C.; Jung, E.; Singh, T.; Lepcha, A.; Olthof, S.; Jan, F.; Gao, Y.; German, R.; van Loosdrecht, P. H. M.; Meerholz, K.; Kirchartz, T.; Mathur, S. Zero-Dimensional (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ Perovskite for Optoelectronic Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *158*, 195–201.
- (111) Park, B. W.; Philippe, B.; Zhang, X.; Rensmo, H.; Boschloo, G.; Johansson, E. M. J. Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6806–6813.
- (112) Wang, H.; Tian, J.; Jiang, K.; Zhang, Y.; Fan, H.; Huang, J.; Yang, L. M.; Guan, B.; Song, Y. Fabrication of Methylammonium Bismuth Iodide through Interdiffusion of Solution-Processed BiI₃/CH₃NH₃I Stacking Layers. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 43826–43830.
- (113) Zhang, Z.; Li, X.; Xia, X.; Wang, Z.; Huang, Z.; Lei, B.; Gao, Y. High-Quality (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64%. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4300–4307.
- (114) Zhang, X.; Wu, G.; Gu, Z.; Guo, B.; Liu, W.; Yang, S.; Ye, T.; Chen, C. Active-Layer Evolution and Efficiency Improvement of (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉-Based Solar Cell on TiO₂-Deposited ITO. *Nano Res.* **2016**, *9*,

2921–2930.

- (115) Lyu, M.; Yun, J.; Cai, M.; Jiao, Y.; Bernhardt, P. V.; Zhang, M.; Wang, Q.; Du, A.; Wang, H.; Liu, G.; Wang, L. Organic–Inorganic Bismuth (III) -Based Material: A Lead- Free, Air-Stable and Solution-Processable Light-Absorber beyond Organolead Perovskites. **2016**, *9*, 692–702.
- (116) Ran, C.; Wu, Z.; Xi, J.; Yuan, F.; Dong, H.; Lei, T.; He, X.; Hou, X. Construction of Compact Methylammonium Bismuth Iodide Film Promoting Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Organohalide Solar Cells with Open-Circuit Voltage over 0.8 V. **2017**, *8*, 364–400.
- (117) Kulkarni, A.; Singh, T.; Ikegami, M.; Miyasaka, T. Photovoltaic Enhancement of Bismuth Halide Morphology Conversion. **2017**, *7*, 9456–9460.
- (118) Hoefler, S. F.; Rath, T.; Fischer, R.; Latal, C.; Hippler, D.; Koliogiorgos, A.; Galanakis, I.; Bruno, A.; Fian, A.; Dimopoulos, T.; Trimmel, G. A Zero-Dimensional Mixed-Anion Hybrid Halogenobismuthate(III) Semiconductor: Structural, Optical, and Photovoltaic Properties. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10576–10586.
- (119) Lan, C.; Liang, G.; Zhao, S.; Lan, H.; Peng, H.; Zhang, D.; Sun, H.; Luo, J.; Fan, P. Lead-Free Formamidinium Bismuth Perovskites (FA)₃Bi₂I₉ with Low Bandgap for Potential Photovoltaic Application. *Sol. Energy* **2019**, *177*, 501–507.
- (120) Johansson, M. B.; Zhu, H.; Johansson, E. M. J. Extended Photo-Conversion Spectrum in Low-Toxic Bismuth Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3467–3471.
- (121) Vigneshwaran, M.; Ohta, T.; Iikubo, S.; Kapil, G.; Ripolles, T. S.; Ogomi, Y.; Ma, T.; Pandey, S. S.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Minemoto, T.; Hayase, S. Facile Synthesis and Characterization of Sulfur Doped Low Bandgap Bismuth Based Perovskites by Soluble Precursor Route. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6436–6440.
- (122) Ju, D.; Jiang, X.; Xiao, H.; Chen, X.; Hu, X.; Tao, X. Narrow Band Gap and High Mobility of Lead-Free Perovskite Single Crystal Sn-Doped MA₃Sb₂I₉. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 20753–20759.
- (123) Volonakis, G.; Filip, M. R.; Haghghirad, A. A.; Sakai, N.; Wenger, B.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1254–1259.
- (124) Vargas, B.; Ramos, E.; Pérez-Gutiérrez, E.; Alonso, J. C.; Solis-Ibarra, D. A Direct Bandgap Copper-Antimony Halide Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9116–9119.
- (125) Singhal, N.; Chakraborty, R.; Ghosh, P.; Nag, A. Low-Bandgap Cs₄CuSb₂Cl₁₂ Layered Double Perovskite: Synthesis, Reversible Thermal Changes, and Magnetic Interaction. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13*, 2085–2092.
- (126) Lin, Y.-P.; Hu, S.; Xia, B.; Fan, K.-Q.; Gong, L.-K.; Kong, J.-T.; Huang, X.-Y.; Xiao, Z.; Du, K.-Z. Material Design and Optoelectronic Properties of Three-Dimensional Quadruple Perovskite Halides. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5219–5225.
- (127) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. Stereochemistry of Ionic Solids. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1960**, *2*, 1–60.
- (128) McCall, K. M.; Morad, V.; Benin, B. M.; Kovalenko, M. V. Efficient Lone Pair-Driven Luminescence: Structure-Property Relationships in Emissive 5s² Metal Halides. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 1218–1232.
- (129) Xiao, Z.; Du, K. Z.; Meng, W.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Chemical Origin of the Stability Difference between Copper(I)- and Silver(I)-Based Halide Double Perovskites. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 12107–12111.
- (130) Bi, L. Y.; Hu, T. L.; Li, M. Q.; Ling, B. K.; Lassoued, M. S.; Hu, Y. Q.; Wu, Z.; Zhou, G.; Zheng, Y. Z. Template Effects in Cu(I)-Bi(III) Iodide Double Perovskites: A Study of Crystal Structure, Film Orientation, Band Gap and Photocurrent Response. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7288–7296.
- (131) Connor, B. A.; Smaha, R. W.; Li, J.; Gold-Parker, A.; Heyer, A. J.; Toney, M. F.; Lee, Y. S.; Karunadasa, H. I. Alloying a Single and a Double Perovskite: A Cu⁺²⁺ Mixed-Valence Layered Halide Perovskite with Strong Optical Absorption. *Chem. Eng. News* **2021**.
- (132) Krückemeier, L.; Rau, U.; Stolterfoht, M.; Kirchartz, T. How to Report Record Open-Circuit Voltages in Lead-Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1902573.

- (133) Sadhanala, A.; Deschler, F.; Thomas, T. H.; Dutton, S. E.; Goedel, K. C.; Hanusch, F. C.; Lai, M. L.; Steiner, U.; Bein, T.; Docampo, P.; Cahen, D.; Friend, R. H. Preparation of Single-Phase Films of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ with Sharp Optical Band Edges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2501–2505.
- (134) Wasim, S. M.; Rincón, C.; Marín, G.; Bocaranda, P.; Hernández, E.; Bonalde, I.; Medina, E. Effect of Structural Disorder on the Urbach Energy in Cu Ternaries. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *64*, 1951011–1951018.
- (135) Bisquert, J. *The Physics of Solar Energy Conversion*, First edit.; CRC Press: Boca Raton, 2020.
- (136) Jean, J.; Mahony, T. S.; Bozyigit, D.; Sponseller, M.; Holovský, J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V.; Holovsky, J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. Radiative Efficiency Limit with Band Tailing Exceeds 30% for Quantum Dot Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 2616–2624.
- (137) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6814–6817.
- (138) Dolgonos, A.; Mason, T. O.; Poepelmeier, K. R. Direct Optical Band Gap Measurement in Polycrystalline Semiconductors: A Critical Look at the Tauc Method. *J. Solid State Chem.* **2016**, *240*, 43–48.
- (139) Yang, T. Y.; Gregori, G.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Maier, J. The Significance of Ion Conduction in a Hybrid Organic-Inorganic Lead-Iodide-Based Perovskite Photosensitizer. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 7905–7910.
- (140) Knop, O.; Wasylishen, R. E.; White, M. A.; Cameron, T. S.; Oort, M. J. M. Van. Alkylammonium Lead Halides. Part 2. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Perovskites: Cuboctahedral Halide Cages with Isotropic Cation Reorientation. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 412–422.
- (141) Ortiz-Cervantes, C.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D. Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or Not 2D? *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1560–1575.
- (142) Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Clark, D. J.; Young, J.; Rondinelli, J. M.; Jang, J. I.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2852–2867.
- (143) Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 11414–11417.
- (144) Wang, X. D.; Miao, N. H.; Liao, J. F.; Li, W. Q.; Xie, Y.; Chen, J.; Sun, Z. M.; Chen, H. Y.; Kuang, D. Bin. The Top-down Synthesis of Single-Layered $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ Halide Perovskite Nanocrystals for Photoelectrochemical Application. *Nanoscale* **2019**, *11*, 5180–5187.
- (145) Timmermans, C. W. M.; Cholakh, S. O.; Blasse, G. The Luminescence of $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ and $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$. *J. Solid State Chem.* **1983**, *233*, 222–233.
- (146) 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*, 5315–5321.
- (147) Cadena, R. T. Estudio Teórico-Experimental de Las Propiedades Ópticas, Electrónicas y Magnéticas de Perovskitas Dobles Libres de Plomo de Tipo $\text{A}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{X}_{12}$, 2019.
- (148) Wang, X.; Meng, W.; Xiao, Z.; Wang, J.; Mitzi, D.; Yan, Y. First-Principles Understanding of the Electronic Band Structure of Copper-Antimony Halide Perovskite: The Effect of Magnetic Ordering. *arXiv* **2017**.
- (149) Wang, X.; Ali, N.; Bi, G.; Wang, Y.; Shen, Q.; Rahimi-Iman, A.; Wu, H. Lead-Free Antimony Halide Perovskite with Heterovalent Mn^{2+} Doping. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15289–15294.
- (150) Tang, G.; Xiao, Z.; Hosono, H.; Kamiya, T.; Fang, D.; 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*, 43–48.
- (151) Cortecchia, D.; Dewi, H. A.; Yin, J.; Bruno, A.; Chen, S.; Baikie, T.; Boix, P. P.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Soci, C.; Mathews, N. Lead-Free $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ Hybrid Perovskites. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1044–

- 1052.
- (152) Hendriks, K. H.; Van Franeker, J. J.; Bruijnaers, B. J.; Anta, J. A.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. 2-Methoxyethanol as a New Solvent for Processing Methylammonium Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2346–2354.
- (153) *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*; Kopp Alves, A., Bergmann, C. P., Berutti, F. A., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- (154) Patil, P. S. Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *59*, 185–198.
- (155) Ortiz, A.; Santana, G.; Bizarro, M.; Pen, J.; Garcia, M. F.; Cruz-gandarilla, F.; Aguilar-frutis, M. A.; Alonso, J. C. Synthesis and Characterization of Nanostructured Cerium Dioxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **2010**, *160*, 155–160.
- (156) Vitoratos, E.; Sakkopoulos, S.; Dalas, E.; Paliatsas, N.; Karageorgopoulos, D.; Petraki, F.; Kennou, S.; Choulis, S. A. Thermal Degradation Mechanisms of PEDOT : PSS. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 61–66.
- (157) Tumen-ulzii, G.; Qin, C.; Matsushima, T.; Leyden, M. R.; Balijipalli, U.; Klotz, D.; Adachi, C. Understanding the Degradation of Spiro-OMeTAD-Based Perovskite Solar Cells at High Temperature. *RRL Sol.* **2020**, *4*, 2000305.
- (158) Frei, R. W.; Zeitlin, H. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*; 1971.
- (159) De Wolf, S.; Holovsky, J.; Moon, S. J.; Löper, P.; Niesen, B.; Ledinsky, M.; Haug, F. J.; Yum, J. H.; Ballif, C. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1035–1039.
- (160) Cai, T.; Shi, W.; Hwang, S.; Kobbekaduwa, K.; Nagaoka, Y.; Yang, H.; Hills-kimball, K.; Zhu, H.; Wang, J.; Wang, Z.; Liu, Y.; Su, D.; Gao, J.; Chen, O. Lead-Free Cs₄CuSb₂Cl₁₂ Layered Double Perovskite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11927–11936.
- (161) Smith, M. D.; Crace, E. J.; Jaffe, A.; Karunadasa, H. I. The Diversity of Layered Halide Perovskites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2018**, *48*, 111–136.
- (162) Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. An Extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskites. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3430–3433.
- (163) Xu, J.; Liu, J.-B. B.; Wang, J.; Liu, B.-X. X.; Huang, B. Prediction of Novel p -Type Transparent Conductors in Layered Double Perovskites: A First-Principles Study. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800332.
- (164) Drago, R. S. *Physical Methods for Chemists*, 2nd ed.; Surfside: Gainesville, FL, 1977.
- (165) Liao, Q.; Chen, J.; Zhou, L.; Wei, T.; Zhang, L.; Chen, D.; Huang, F.; Pang, Q.; Zhang, J. Z. Bandgap Engineering of Lead-Free Double Perovskite Cs₂AgInCl₆ Nanocrystals via Cu²⁺-Doping. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8392–8398.
- (166) Karmakar, A.; Dodd, M. S.; Agnihotri, S.; Ravera, E.; Michaelis, V. K. Cu(II)-Doped Cs₂SbAgCl₆ Double Perovskite: A Lead-Free, Low-Bandgap Material. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8280–8290.
- (167) *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edi.; Cullity, B. D., Graham, C. D., Eds.; Wiley: United States of America, 2009.
- (168) Buschow, K. H. J.; Boer, F. R. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*; Kluwer Academic Publishers, 2004.
- (169) Tran, T. T.; Pocs, C. A.; Zhang, Y.; Winiarski, M. J.; Sun, J.; Lee, M.; Mcqueen, T. M.; Nat, O. R. Spinon Excitations in the Quasi-1D S = ½ Chain Cs₄CuSb₂Cl₁₂. *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 235107.
- (170) Shouten, J. C. *Impurities in Quasi One-Dimensional Systems: A Study on Some Thermodynamic Properties*, Eindhoven University of Technology, 1981.
- (171) Cortie, D. L.; Causer, G. L.; Rule, K. C.; Fritzsche, H.; Kreuzpaintner, W.; Klose, F. Two-Dimensional Magnets: Forgotten History and Recent Progress towards Spintronic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1–15.
- (172) Lu, H.; Yamamoto, T.; Yoshimune, W.; Hayashi, N.; Kobayashi, Y.; Ajiro, Y.; Kageyama, H. A Nearly Ideal One-Dimensional S = 5/2 Antiferromagnet FeF₃(4,4'-Bpy) (4,4'-Bpy = 4,4'-Bipyridyl) with Strong

- Intrachain Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9804–9807.
- (173) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, Inc., 1993.
- (174) Ami, T.; Crawford, M. K.; Harlow, R. L.; Wang, Z. R.; Johnston, D. C.; Huang, Q.; Erwin, R. W. Magnetic Susceptibility and Low-Temperature Structure of the Linear Chain Cuprate Sr_2CuO_3 . *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 5994–6001.
- (175) Fisher, M. E. Magnetism in One-Dimensional Systems-The Heisenberg Model for Infinite Spin. *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343.
- (176) Motoyama, N.; Eisaki, H.; Uchida, S. Magnetic Susceptibility of Ideal Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems, Sr_2CuO_3 and SrCuO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3212–3215.
- (177) Andersons, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350–356.
- (178) P. P, A.; Joshi, M.; Verma, D.; Jadhav, S.; Choudhury, A. R.; Jana, D. Layered $\text{Cs}_4\text{CuSb}_2\text{Cl}_{12}$ Nanocrystals for Sunlight-Driven Photocatalytic Degradation of Pollutants. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 1305–1313.
- (179) Silva, A. S.; Lourenço, S. A.; Dantas, N. O. Mn Concentration-Dependent Tuning of Mn^{2+} d Emission of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Nanocrystals Grown in a Glass System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6069–6076.
- (180) Gray, M. B.; McClure, E. T.; Woodward, P. M. $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_{6-x}\text{Cl}_x$ Solid Solutions-Band Gap Engineering with Halide Double Perovskites. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9686–9689.
- (181) Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. The Renaissance of Halide Perovskites and Their Evolution as Emerging Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2791–2802.
- (182) Luo, B.; Guo, Y.; Li, X.; Xiao, Y.; Huang, X.; Zhang, J. Z. Efficient Trap-Mediated Mn^{2+} Dopant Emission in Two Dimensional Single-Layered Perovskite $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14239–14245.
- (183) Gibertini, M.; Koperski, M.; Morpurgo, A. F.; Novoselov, K. S. Magnetic 2D Materials and Heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 408–419.
- (184) Vasilchikova, T.; Nalbandyan, V.; Shukaev, I.; Koo, H. J.; Whangbo, M. H.; Lozitskiy, A.; Bogaychuk, A.; Kuzmin, V.; Tagirov, M.; Vavilova, E.; Vasiliev, A.; Zvereva, E. Peculiarities of Magnetic Ordering in the $S=5/2$ Two-Dimensional Square-Lattice Antimonate NaMnSbO_4 . *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 1–12.
- (185) Yeom, T. H.; Lee, Y. H.; Hahn, T. S.; Oh, M. H.; Choh, S. H. Electron-Paramagnetic-Resonance Study of the Mn^{2+} Luminescence Center in ZnS:Mn Powder and Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1004–1007.
- (186) Van Wieringen, J. S. Paramagnetic Resonance of Divalent Manganese Incorporated in Various Lattices. *Discuss. Faraday Soc.* **1955**, *19*, 118–126.
- (187) Vleck, J. H. Van. Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 1168.
- (188) Kubus, M.; Lanza, A.; Scatena, R.; Dos Santos, L. H. R.; Wehinger, B.; Casati, N.; Fiolka, C.; Keller, L.; Macchi, P.; Rüegg, C.; Krämer, K. W. Quasi-2D Heisenberg Antiferromagnets $[\text{CuX}(\text{Pyz})_2](\text{BF}_4)$ with $X = \text{Cl}$ and Br . *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4934–4943.
- (189) Rawl, R.; Ge, L.; Lu, Z.; Evenson, Z.; Dela Cruz, C. R.; Huang, Q.; Lee, M.; Choi, E. S.; Mourigal, M.; Zhou, H. D.; Ma, J. $\text{Ba}_8\text{MnNb}_6\text{O}_{24}$: A Model Two-Dimensional Spin $-5/2$ Triangular Lattice Antiferromagnet. *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3*, 1–8.
- (190) Takeda, K.; Fujita, O.; Hitaka, M.; Mito, M.; Kawae, T.; Higuchi, Y.; Deguchi, H.; Muraoka, Y.; Zenmyo, K.; Kubo, H.; Tokita, M.; Yamagata, K. Site Dilution Study of a Square Lattice Heisenberg Antiferromagnet with $S = 5/2$ Covering the Percolation Threshold. *J. Phys. Soc. Japan* **2000**, *69*, 3696–3703.
- (191) Schouten, J. C.; Boersma, F.; Kopinga, K.; Jonge, W. J. M. de. Impurities in Quasi-One-Dimensional Heisenberg Systems: The Effect of Anisotropy. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 4084–4089.
- (192) Mikeska, H. J. Magnetic Chains in Solids. *J. Magn. Magn. Mater.* **1979**, *13*, 35–49.
- (193) Dupas, C.; Renard, J. P.; Seiden, J. Static Magnetic Properties of $(\text{CH}_3)_4\text{NMn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Cl}_3$, a Quantum

- Ferromagnetic Chain with Classical Impurities: Experiment and Theory. *Phys. Rev.* **1982**, *25*, 3261–3272.
- (194) Y. Endoh; Shirane, G. Spin Fluctuations in a Random One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet: $(\text{CD}_3)_4\text{NMn}_c\text{Cu}_{1-c}\text{Cl}_3$. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 1476–1483.
- (195) Endoh, Y.; Heilmann, I. U.; Birgeneau, R. J. Low-Temperature Study of the Static and Dynamical Magnetic Properties of the Random One-Dimensional Antiferromagnet $(\text{CD}_3)_4\text{NMn}_c\text{Cu}_{1-c}\text{Cl}_3$. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 4582–4591.
- (196) Birgeneau, R. J.; Cowley, R. A.; Shirane, G.; Yoshizawa, H. Phase Transitions in Diluted Magnets: Critical Behavior, Percolation, and Random Fields. *J. Stat. Phys.* **1984**, *34*, 817–848.
- (197) Malarz, K.; Galam, S. Square-Lattice Site Percolation at Increasing Ranges of Neighbor Bonds. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2005**, *71*, 2–5.
- (198) Chandrasekharan, N.; Vasudevan, S. Dilution of a Layered Antiferromagnet: Magnetism. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 14903–14906.
- (199) Zhang, X.; Su, X.; Chen, X.; Qin, J.; Inokuchi, M. The Synthesis and Magnetism of Mixed Metal Hexathiohypodiphosphate $(\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3)$ System and Its Intercalates. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *108*, 95–102.
- (200) S. Niziof; A. Weselucha; W. Bazela; A. Szytula. Magnetic Properties of the $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$ System. *Solid State Commun.* **1981**, *39*, 1081–1085.
- (201) Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. Dimensionality of MnII CuII Bimetallic Compounds and Design of Molecular-Based Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738–6745.
- (202) Vargas, B.; Torres-Cadena, R.; Reyes-Castillo, D. T.; Rodríguez-Hernández, J.; Gembicky, M.; Menéndez-Proupin, E.; Solís-Ibarra, D. Chemical Diversity in Lead-Free, Layered Double Perovskites: A Combined Experimental and Computational Approach. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 424–429.
- (203) Maughan, A. E.; Ganose, A. M.; Almaker, M. A.; Scanlon, D. O.; Neilson, J. R. Tolerance Factor and Cooperative Tilting Effects in Vacancy-Ordered Double Perovskite Halides. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3909–3919.
- (204) Lim, A. R.; Kim, S. H. Study of the Structural Phase Transitions in RbCuCl_3 and CsCuCl_3 Single Crystals with the Electric-Magnetic-Type Interactions Using a ^{87}Rb and ^{133}C Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 1–6.
- (205) Aguado, F.; Rodríguez, F.; Valiente, R.; Señas, A.; Goncharenko, I. Three-Dimensional Magnetic Ordering in the Rb_2CuCl_4 Layer Perovskite - Structural Correlations. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 1927–1938.
- (206) Hu, T.; Smith, M. D.; Dohner, E. R.; Sher, M.-J.; Wu, X.; Trinh, M. T.; Fisher, A.; Corbett, J.; Zhu, X.-Y.; Karunadasa, H. I. Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2258.
- (207) Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 619–627.
- (208) Zhang, J.-C.; Zhao, L.-Z.; Long, Y.-Z.; Zhang, H.-D.; Sun, B.; Han, W.-P.; Yan, X.; Wang, X. Color Manipulation of Intense Multiluminescence from CaZnOS:Mn^{2+} by Mn^{2+} Concentration Effect. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7481–7489.
- (209) Cai, T.; Yang, H.; Hills-Kimball, K.; Song, J.-P. P.; Zhu, H.; Hofman, E.; Zheng, W.; Rubenstein, B. M.; Chen, O. Synthesis of All-Inorganic Cd-Doped CsPbCl_3 Perovskite Nanocrystals with Dual-Wavelength Emission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 7079–7084.
- (210) Solís-Ibarra, D.; Vargas, B.; Reyes-Castillo, D. T.; Coutino-Gonzalez, E.; Sánchez-Aké, C.; Ramos, C.; Falcony, C. Enhanced Luminescence and Mechanistic Studies on Layered Double-Perovskite Phosphors: $\text{Cs}_4\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Cl}_{12}$. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9307–9315.
- (211) Xiao, Z.; Weiwei, M.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Searching for Promising New Perovskite-Based Photovoltaic Absorbers: The Importance of Electronic Dimensionality. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 206–216.
- (212) Connor, B. A.; Leppert, L.; Smith, M. D.; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I.; Mathew D. Smith; Neaton, J. B.; Karunadasa, H. I. Layered Halide Double Perovskites: Dimensional Reduction of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. *J. Am.*

Chem. Soc. **2018**, *140*, 5235–5240.

- (213) Luo, J.; Hu, M.; Niu, G.; Tang, J. Lead-Free Halide Perovskites and Perovskite Variants as Phosphors toward Light-Emitting Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 31575–31584.
- (214) Zhou, C.; Lin, H.; Tian, Y.; Yuan, Z.; Clark, R.; Chen, B.; Van De Burgt, L. J.; Wang, J. C.; Zhou, Y.; Hanson, K.; Meisner, Q. J.; Neu, J.; Besara, T.; Siegrist, T.; Lambers, E.; Djurovich, P.; Ma, B. Luminescent Zero-Dimensional Organic Metal Halide Hybrids with near-Unity Quantum Efficiency. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 586–593.
- (215) Wang, A.; Guo, Y.; Zhou, Z.; Niu, X.; Wang, Y.; Muhammad, F.; Li, H.; Zhang, T.; Wang, J.; Nie, S.; Deng, Z. Aqueous Acid-Based Synthesis of Lead-Free Tin Halide Perovskites with near-Unity Photoluminescence Quantum Efficiency. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4573–4579.
- (216) Zhang, X. X.; Wang, C.; Zhang, Y.; Zhang, X. X.; Wang, S.; Lu, M.; Cui, H.; Kershaw, S. V.; Yu, W. W.; Rogach, A. L. Bright Orange Electroluminescence from Lead-Free Two-Dimensional Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 242–248.
- (217) Luo, J.; Wang, X.; Li, S.; Liu, J.; Guo, Y.; Niu, G.; Yao, L.; Fu, Y.; Gao, L.; Dong, Q.; Zhao, C.; Leng, M.; Ma, F.; Liang, W.; Wang, L.; Jin, S.; Han, J.; Zhang, L.; Etheridge, J.; Wang, J.; Yan, Y.; Sargent, E. H.; Tang, J. Efficient and Stable Emission of Warm-White Light from Lead-Free Halide Double Perovskites. *Nature* **2018**, *563*, 541–545.
- (218) Ma, J. P.; Chen, Y. M.; Zhang, L. M.; Guo, S. Q.; Liu, J. D.; Li, H.; Ye, B. J.; Li, Z. Y.; Zhou, Y.; Zhang, B. Bin; Bakr, O. M.; Zhang, J. Y.; Sun, H. T. Insights into the Local Structure of Dopants, Doping Efficiency, and Luminescence Properties of Lanthanide-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3037–3048.
- (219) Das Adhikari, S.; Guria, A. K.; Pradhan, N. Insights of Doping and the Photoluminescence Properties of Mn-Doped Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 2250–2257.
- (220) Luo, B.; Li, F.; Xu, K.; Guo, Y.; Liu, Y.; Xia, Z.; Zhang, J. Z. B-Site Doped Lead Halide Perovskites: Synthesis, Band Engineering, Photophysics, and Light Emission Applications. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2781–2808.
- (221) Bradshaw, L. R.; Hauser, A.; McLaurin, E. J.; Gamelin, D. R. Luminescence Saturation via Mn²⁺-Exciton Cross Relaxation in Colloidal Doped Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9300–9310.
- (222) Ravi, V. K.; Markad, G. B.; Nag, A. Band Edge Energies and Excitonic Transition Probabilities of Colloidal CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Perovskite Nanocrystals. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 665–671.
- (223) Chen, D.; Fang, G.; Chen, X. Silica-Coated Mn-Doped CsPb(Cl/Br)₃ Inorganic Perovskite Quantum Dots: Exciton-to-Mn Energy Transfer and Blue-Excitable Solid-State Lighting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40477–40487.
- (224) Gray, M. B.; Hariyani, S.; Strom, T. A.; Majher, J. D.; Brgoch, J.; Woodward, P. M. High-Efficiency Blue Photoluminescence in the Cs₂NaInCl₆:Sb³⁺ double Perovskite Phosphor. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 6797–6803.
- (225) Holzapfel, N. P.; Majher, J. D.; Strom, T. A.; Moore, C. E.; Woodward, P. M. Cs₄Cd_{1-x}MnxBi₂Cl₁₂—A Vacancy-Ordered Halide Perovskite Phosphor with High-Efficiency Orange-Red Emission. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 3510–3516.
- (226) Cheng, X.; Jing, L.; Yuan, Y.; Du, S.; Yao, Q.; Zhang, J.; Ding, J.; Zhou, T. Centimeter-Size Square 2D Layered Pb-Free Hybrid Perovskite Single Crystal (CH₃NH₃)₂MnCl₄ for Red Photoluminescence. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 4085–4091.
- (227) Yuan, X.; Ji, S.; De Siena, M. C.; Fei, L.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Li, H.; Zhao, J.; Gamelin, D. R. Photoluminescence Temperature Dependence, Dynamics, and Quantum Efficiencies in Mn²⁺-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals with Varied Dopant Concentration. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8003–8011.
- (228) Yang, X.; Pu, C.; Qin, H.; Liu, S.; Xu, Z.; Peng, X. Temperature- and Mn²⁺ Concentration-Dependent Emission Properties of Mn²⁺-Doped ZnSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2288–2298.
- (229) Bradshaw, L. R.; May, J. W.; Dempsey, J. L.; Li, X.; Gamelin, D. R. Ferromagnetic Excited-State Mn²⁺ Dimers in Zn_{1-x}Mn_xSe Quantum Dots Observed by Time-Resolved Magnetophotoluminescence. *Phys.*

- (230) Cao, S.; Zheng, J.; Zhao, J.; Wang, L.; Gao, F.; Wei, G.; Zeng, R.; Tian, L.; Yang, W. Highly Efficient and Well-Resolved Mn²⁺ Ion Emission in MnS/ZnS/CdS Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2540–2547.
- (231) Majher, J. D.; Gray, M. B.; Strom, T. A.; Woodward, P. M. Cs₂NaBiCl₆: Mn²⁺– A New Orange-Red Halide Double Perovskite Phosphor. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1738–1744.
- (232) Locardi, F.; Cirignano, M.; Baranov, D.; Dang, Z.; Prato, M.; Drago, F.; Ferretti, M.; Pinchetti, V.; Fanciulli, M.; Brovelli, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Colloidal Synthesis of Double Perovskite Cs₂AgInCl₆ and Mn-Doped Cs₂AgInCl₆ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 12989–12995.
- (233) Ke, B.; Zeng, R.; Zhao, Z.; Wei, Q.; Xue, X.; Bai, K.; Cai, C.; Zhou, W.; Xia, Z.; Zou, B. Homo- And Heterovalent Doping-Mediated Self-Trapped Exciton Emission and Energy Transfer in Mn-Doped Cs₂Na_{1-x}Ag_xBiCl₆ Double Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 340–348.
- (234) Nandha K, N.; Nag, A. Synthesis and Luminescence of Mn-Doped Cs₂AgInCl₆ Double Perovskite. *ChemComm* **2018**, *54*, 5205–5208.
- (235) Zhou, G.; Jia, X.; Guo, S.; Molocheev, M.; Zhang, J.; Xia, Z. Role of Halogen Atoms on High-Efficiency Mn²⁺ Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4706–4712.
- (236) Xing, K.; Yuan, X.; Wang, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Fan, Y.; Yuan, L.; Li, K.; Wu, Z.; Li, H.; Zhao, J. Improved Doping and Emission Efficiencies of Mn-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals via Nickel Chloride. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4177–4184.
- (237) Dutta, S. K.; Dutta, A.; Das Adhikari, S.; Pradhan, N. Doping Mn²⁺ in Single-Crystalline Layered Perovskite Microcrystals. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 343–351
- (238) Dutta, A.; Behera, R. K.; Deb, S.; Baitalik, S.; Pradhan, N. Doping Mn(II) in All-Inorganic Ruddlesden-Popper Phase of Tetragonal Cs₂PbCl₂I₂ Perovskite Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1954–1959.
- (239) Xu, J.; Xu, C.; Liu, J.-B. Prediction of Room-Temperature Half-Metallicity in Layered Halide Double Perovskites. *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 114.
- (240) De, A.; Mondal, N.; Samanta, A. Luminescence Tuning and Exciton Dynamics of Mn-Doped CsPbCl₃ Nanocrystals. *Nanoscale* **2017**, *9*, 16722–16727.
- (241) Ronda, C. R.; Amrein, T. Evidence for Exchange-Induced Luminescence in Zn₂SiO₄: Mn. *J. Lumin.* **1996**, *69*, 245–248.
- (242) Yang, X.; Pu, C.; Qin, H.; Liu, S.; Xu, Z.; Peng, X. Temperature- And Mn²⁺ Concentration-Dependent Emission Properties of Mn²⁺-Doped ZnSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2288–2298.
- (243) Zuo, T.; Sun, Z.; Zhao, Y.; Jiang, X.; Gao, X. The Big Red Shift of Photoluminescence of Mn Dopants in Strained CdS: A Case Study of Mn-Doped MnS-CdS Heteronanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6618–6619.
- (244) Lin, Y. C.; Bettinelli, M.; Karlsson, M. Unraveling the Mechanisms of Thermal Quenching of Luminescence in Ce³⁺-Doped Garnet Phosphors †. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3851–3862.
- (245) Yang, H.; Shi, W.; Cai, T.; Hills-Kimball, K.; Liu, Z.; Dube, L.; Chen, O. Synthesis of Lead-Free Cs₄(Cd_{1-x}Mnx)Bi₂Cl₁₂ (0 ≤ x ≤ 1) Layered Double Perovskite Nanocrystals with Controlled Mn-Mn Coupling Interaction. *Nanoscale* **2020**, *12*, 23191–23199.
- (246) Zhang, B.; Wang, M.; Ghini, M.; Melcherts, A. E. M.; Zito, J.; Goldoni, L.; Infante, I.; Guizzardi, M.; Scotognella, F.; Kriegel, I.; De Trizio, L.; Manna, L. Colloidal Bi-Doped Cs₂Ag_{1-x}Na_xInCl₆ Nanocrystals: Undercoordinated Surface Cl Ions Limit Their Light Emission Efficiency. *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 1442–1449.
- (247) Bai, T.; Yang, B.; Chen, J.; Zheng, D.; Tang, Z.; Wang, X.; Zhao, Y.; Lu, R.; Han, K. Efficient Luminescent Halide Quadruple-Perovskite Nanocrystals via Trap-Engineering for Highly Sensitive Photodetectors. *Adv. Mater.* **2021**, *2007215*, 1–9.
- (248) Han, P.; Zhang, X.; Luo, C.; Zhou, W.; Yang, S.; Zhao, J.; Deng, W.; Han, K. Manganese-Doped, Lead-Free Double Perovskite Nanocrystals for Bright Orange-Red Emission. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 566–572.

- (249) Gray, M. B.; Majher, J. D.; Holzapfel, N. P.; Woodward, P. M. Exploring the Stability of Mixed-Halide Vacancy-Ordered Quadruple Perovskites. *Chem. Mater.* **2021**.
- (250) Vargas, B.; Coutiño-Gonzalez, E.; Ovalle-Encinia, O.; Sánchez-Aké, C.; Solis-Ibarra, D. Efficient Emission in Halide Layered Double Perovskites: The Role of Sb³⁺ Substitution in Cs₄Cd_{1-x}Mn_xBi₂Cl₁₂ Phosphors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 10362–10367.
- (251) Cortecchia, D.; Mróz, W.; Neutzner, S.; Borzda, T.; Folpini, G.; Brescia, R.; Petrozza, A. Defect Engineering in 2D Perovskite by Mn(II) Doping for Light-Emitting Applications. *Chem* **2019**, *5*, 2146–2158.
- (252) McCall, K. M.; Stoumpos, C. C.; Kostina, S. S.; Kanatzidis, M. G.; Wessels, B. W. Strong Electron-Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites A₃M₂I₉ (A = Cs, Rb; M = Bi, Sb). *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4129–4145.
- (253) Robinson, K.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. *Science* **1971**, *172*, 567–570.
- (254) Goyal, A.; McKechnie, S.; Pashov, D.; Tumas, W.; Schilfgaard, M. Van; Stevanović, V. Origin of Pronounced Nonlinear Band Gap Behavior in Lead-Tin Hybrid Perovskite Alloys. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3920–3928.
- (255) Wilschefska, S. C.; Baxter, M. R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin. Biochem. Rev.* **2019**, *40*, 115–133.
- (256) Ropp, R. C. C. *Luminescence and the Solid State*, 2nd ed.; Elsevier, 2004.
- (257) Würfel, P. *Physics of Solar Cells - From Principles to New Concepts*; Wiley-VCH Verlag, 2005.
- (258) Karlicek, R.; Sun, C. C.; Zissis, G.; Ma, R. *Handbook of Advanced Lighting Technology*; 2017.
- (259) Zissis, G.; Bertoldi, P. Status of LED-Lighting World Market in 2017. *Jt. Res. Cent.* **2018**, *76*.
- (260) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- (261) Mattheis, J.; Werner, J. H.; Rau, U. Finite Mobility Effects on the Radiative Efficiency Limit of pn-Junction Solar Cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 1–13.
- (262) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- (263) Xu, Y.; Gong, T.; Munday, J. N. The Generalized Shockley-Queisser Limit for Nanostructured Solar Cells. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–9.
- (264) Sha, W. E. I.; Ren, X.; Chen, L.; Choy, W. C. H. The Efficiency Limit of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 221104.
- (265) Kirchartz, T.; Rau, U. What Makes a Good Solar Cell? *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703385.
- (266) Rau, U.; Blank, B.; Müller, T. C. M.; Kirchartz, T. Efficiency Potential of Photovoltaic Materials and Devices Unveiled by Detailed-Balance Analysis. *Phys. Rev. Appl.* **2017**, *7*, 1–9.
- (267) Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. Efficiency Limits of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17958–17966.
- (268) Chen, J.; Park, N. G. Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1–56.
- (269) Shin, J. F.; Xu, W.; Zanella, M.; Dawson, K.; Savvin, S. N.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. Self-Assembled Dynamic Perovskite Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 1–7.
- (270) Kousaka, Y.; Koyama, T.; Miyagawa, M.; Tanaka, K.; Akimitsu, J.; Inoue, K. Crystal Growth of Chiral Magnetic Material in CsCuCl₃. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *502*, 8–12.
- (271) Stratemeier, H.; Wagner, B.; Krausz, E. R.; Linder, R.; Schmidtke, H. H.; Pebler, J.; Hatfield, W. E.; Haar, L. ter; Reinen, D.; Hitchman, M. A. EPR and Electronic Spectra of (3-Chloroanilinium)₈[CuCl₆]Cl₄: Evidence for Tetragonally Elongated CuCl₆⁴⁻ Ions with the Long Axis Disordered in 2-Dimensions. *Inorg.*

- Chem.* **1994**, *33*, 2320–2329.
- (272) Candela, M. T.; Jara, E.; Aguado, F.; Valiente, R.; Rodríguez, F. Structural Correlations in Jahn-Teller Systems of Mn^{3+} and Cu^{2+} : Unraveling Local Structures through Spectroscopic Techniques. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22692–22703.
- (273) Willett, R. D.; Liles, O. L.; Michelson, C. Electronic Absorption Spectra of Monomeric Copper(II) Chloride Species and the Electron Spin Resonance Spectrum of the Square-Planar CuCl_4^{2-} Ion. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1885–1889.
- (274) Garribba, E.; Micera, G. The Determination of the Geometry of Cu(II) Complexes. An EPR Spectroscopy Experiment. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1229–1232.
- (275) Carlin, R. L.; Burriel, R.; Palacio, F.; Carlin, R. A.; Keij, S. F.; Carnegie, D. W. Linear Chain Antiferromagnetic Interactions in Cs_2CuCl_4 . *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3351–3352.
- (276) Ji, F.; Klarbring, J.; Wang, F.; Ning, W.; Wang, L.; Yin, C.; Figueroa, J. S. M.; Christensen, C. K.; Etter, M.; Ederth, T.; Sun, L.; Simak, S. I.; Abrikosov, I. A.; Gao, F. Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with Decreased Band Gap. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 15191–15194.
- (277) Lyu, K. K.; Phan, T. L.; Yu, S. C.; Oh, S. K.; Dan, N. H. Influence of Annealing Temperature on Spin Dynamics of Mn in Metal Oxides: Electron Spin Resonance Study. *IEEE Trans. Magn.* **2010**, *46*, 2028–2031.
- (278) Maughan, A. E.; Ganose, A. M.; Scanlon, D. O.; Neilson, J. R. Perspectives and Design Principles of Vacancy-Ordered Double Perovskite Halide Semiconductors. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1184–1195.
- (279) Han, D.; Zhang, T.; Chen, S. High-Throughput First-Principles Screening of Layered Magnetic Double Perovskites $\text{Cs}_4\text{MSb}_2\text{X}_{12}$ for Spintronic Applications. *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *32*, 225705.