



Universitat
de les Illes Balears

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Explorando perovskitas sin plomo como
materiales eficientes en la absorción de energía
solar mediante simulaciones por ordenador.**

Bernat Amengual Riera

Grado de Química

Facultad de Ciencias

Año Académico 2021-22

Explorando perovskitas sin plomo como materiales eficientes en la absorción de energía solar mediante simulaciones por ordenador

Bernat Amengual Riera

Trabajo de Fin de Grado

Facultad de Ciencias

Universidad de las Illes Balears

Año Académico 2021-22

Palabras clave del trabajo:

Célula solar, DFT, Perovskita, sin Pb, Eu

Joaquín Ortega Castro Tutor del Trabajo

Se autoriza la Universidad a incluir este trabajo en el Repositorio Institucional para su consulta en acceso abierto y difusión en línea, con fines exclusivamente académicos y de investigación

Autor		Tutor	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Resumen

En la última década las células solares de perovskitas híbridas de haluro de plomo han surgido como una solución prometedora a la obtención de energía solar de bajo coste. Sin embargo, la presencia de plomo en estos materiales lleva asociados problemas medioambientales y de estabilidad. En el presente trabajo se han explorado a nivel teórico un conjunto de 1425 materiales para la sustitución del plomo en los sistemas de tipo perovskita. La metodología utilizada ha permitido predecir cuales de ellos presentan unas cualidades estructurales, electrónicas y ópticas adecuadas para la absorción solar. Como candidatos se presentan los compuestos $ASnI_3$, con un conjunto de anchos de banda prohibida de 1,3 a 1,5 eV. Por otro lado, el estudio de las características de los sistemas $AEuI_3$ muestra su potencial para su aplicación en otros dispositivos optoelectrónicos.

Resum

A l'última dècada les cèl·lules solars de perovskites híbrides d'halur de plom han sorgit com una solució prometedora a l'obtenció d'energia solar de baix cost. Tot i això, la presència de plom en aquests materials porta associats problemes ambientals i d'estabilitat. En aquest treball s'han explorat a nivell teòric un conjunt de 1425 materials per a la substitució del plom als sistemes de tipus perovskita. La metodologia utilitzada ha permès predir quins presenten unes qualitats estructurals, electròniques i òptiques adequades per a l'absorció solar. Com a candidats es presenten els compostos $ASnI_3$, amb un conjunt d'amplès de banda prohibits de 1,3 a 1,5 eV. D'altra banda, l'estudi de les característiques dels sistemes $AEuI_3$ mostra el seu potencial per aplicar-los en altres dispositius optoelectrònics.

Abstract

In the last decade, lead halide hybrid perovskite solar cells have emerged as a promising solution for low-cost solar power generation. However, the presence of lead in these materials is associated with environmental and stability problems. In the present work, a set of 1425 materials for lead substitution in perovskite-type systems have been explored at a theoretical level. The methodology used has allowed us to predict which of them present structural, electronic and optical qualities suitable for solar absorption. $ASnI_3$ compounds are presented as candidates, with a set of band gaps from 1.3 to 1.5 eV. On the other hand, the study of the characteristics of $AEuI_3$ systems shows their potential for application in other optoelectronic devices.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Arquitectura y fabricación de dispositivos optoelectrónicos	2
1.2. Estructura cristalina y composición química	4
1.3. Propiedades electrónicas.....	5
1.4. Sustituciones.....	8
1.4.1. Factor de tolerancia y factor octaédrico.....	8
1.4.2. Candidatos a la sustitución del plomo.	8
1.4.2.1. Sustituciones heterovalenes.....	9
1.4.2.2. Sustituciones homovalentes	10
2. Métodos.....	12
3. Objetivos.....	13
4. Resultados y discusión.....	14
4.1. Elección de los modelos de estudio.....	14
4.2. Cálculos electrónicos y estructurales	16
4.2.1. Energías de banda prohibida	16
4.2.3. Características de los sistemas $ASnI_3$ y $AEuI_3$	21
4.2.4. Propiedades ópticas de $PiSnI_3$	25
5. Conclusiones	26
6. Bibliografía.....	27
Anexos	
Anexo 1. Factores t y μ	
Anexo 2. Estructura de bandas para todos los sistemas $ASnI_3$	
Anexo 3. PDOS para todos los sistemas $ASnI_3$	
Anexo 4. Estructura de bandas para todos los sistemas $AEuI_3$	
Anexo 5. PDOS para todos los sistemas $AEuI_3$	
Anexo 6. Funcion dielectrica de $PiSnI_3$	

1. Introducción

El incesante aumento de la demanda energética¹ junto a una dependencia de los combustibles fósiles, cuyas reservas son cada vez más escasas² ha impulsado el desarrollo de alternativas energéticas limpias con un menor impacto sobre el medio ambiente y así preservar el superávit económico³. Siguiendo con la demanda del mercado y las necesidades sociales, la comunidad científica ha puesto sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos métodos y materiales para la obtención de energía. Dentro de estos métodos encontramos la energía fotovoltaica que es considerada como uno de los procesos de conversión de energía más óptimos⁴ siendo las células solares el tipo más importante de convertidores optoelectrónicos.

Uno de los principales obstáculos para la generación de energía fotovoltaica es su falta de competitividad respecto a los métodos tradicionales. El elevado coste de fabricación de la mayoría de dispositivos debido al uso de semiconductores inorgánicos como: silicio, seleniuro/sulfuro de cobre, indio y galio (CIGS) y telururo de cadmio (CdTe) hace que su fabricación requiera elevadas energías debido a las altas temperaturas necesarias y los procesos de vacío estricto. Sin embargo, para la generación optoelectrónica de energía son los materiales más usados. Estos dispositivos ofrecen la mejor relación entre el coste de fabricación y la eficiencia de conversión de energía (PCE "*power energy efficiency*") con una estabilidad adecuada.

Recientemente la aparición de perovskitas híbridas de haluro de plomo (LHHP "*lead hybrid halide perovskites*"), $APbX_3$, en el campo de las placas solares se ha interpuesto como uno de los materiales más prometedores para sustituir los dispositivos de semiconductores inorgánicos⁵⁻⁷ y ha abierto el camino a toda una familia de dispositivos de células solares de perovskita (PSC "*perovskite solar cell*"). Esto es debido a que ofrecen **un bajo coste de fabricación** con una abundancia de materia prima y una **PCE elevada**, además, el uso LHHP se ha extendido a otros dispositivos como son los láseres⁸, LEDs⁹ y LETs¹⁰.

En particular, después de los trabajos en 2009 con triioduro de plomo y metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$; $CH_3NH_3=MA$) con una PCE de tan solo 3,8%¹¹, en poco más de una década, usando un material del mismo grupo de LHHP, el triioduro de plomo y formamidium ($CHNH_2NH_2PbI_3$; $CHNH_2NH_2=FA$) se consiguió un récord de PCE de 25,2%¹² en 2020, acercándose al límite teórico de Shockley–Queisser de 31,4%¹³. La rápida evolución de la las PSC respecto a los demás tipos de célula solares se puede ver en la figura 1 (PSC línea naranja)

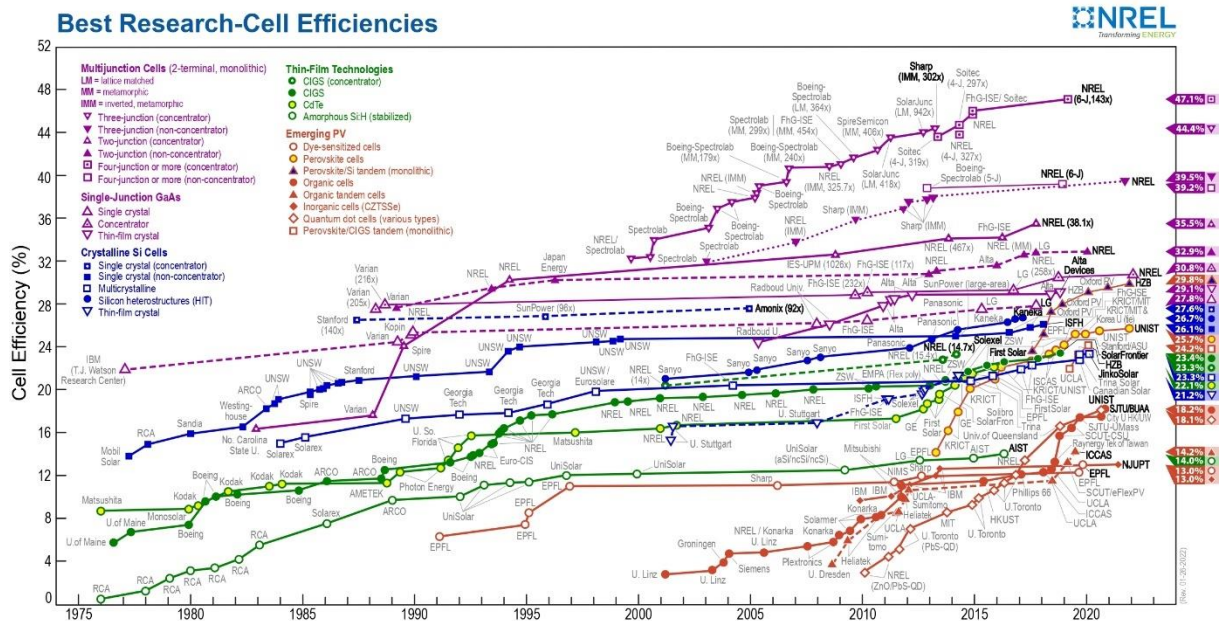


Figura 1 Gráfica del avance de los diferentes PCEs a lo largo de la historia.

Aun teniendo estas excelentes propiedades, la comercialización de las células solares basadas en LHP tienen algunos problemas: la degradación bajo la exposición a la humedad, calor e iluminación prolongada en el aire provocan una liberación de PbI_2 al entorno. Generando así cambios estructurales y de composición en el dispositivo provocando una disminución del 20% del rendimiento en algunos materiales. Debido a esto el tiempo de vida de los dispositivos es muy inferior al mínimo requerido¹⁴. Por otra parte, la liberación del yoduro de plomo en el ambiente representa un grave problema ambiental, es sabido que el plomo es tóxico tanto para el medio ambiente como para los organismos vivos¹⁵⁻²⁴. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha declarado que el plomo es un elemento indeseable²⁵, así lo avala también el “*Institute for Health Metrics and Evaluation*” (IHME) que concluye con que el Pb es el elemento responsable a nivel mundial del 4,0% de las enfermedades cardíacas, del 6,6% de los accidentes cerebrovasculares y del 9,3% de los trastornos intelectuales.

Estos inconvenientes han llevado a la comunidad científica al estudio de nuevas opciones tanto por vías experimentales como teóricas para la sustitución del Pb por otro metal. Generando compuestos con propiedades lo más similares posibles a las LHP, abriendo el camino a una nueva familia de células solares basadas en perovskitas híbridas de haluros metálicos (MHHP “metallic hybrid halide perovskite”).

1.1. Arquitectura y fabricación de dispositivos optoelectrónicos

Las células solares basadas en MHHP se construyen principalmente en dos arquitecturas: células de heterounión planar (n-i-p) y de estructura invertida (p-i-n)²⁶. En el caso de la arquitectura de heterounión planar la capa de transporte de electrones (ETL “*electron*

transport layer”) se deposita por fundición giratoria (“*spin cast*”) sobre un sustrato de vidrio (p. ej. óxido de estaño fluoro-dopado (FTO)/vidrio; óxido de indio y estaño (ITO)/vidrio) seguido de la capa de absorbente solar de tipo perovskita, un material transportador de huecos (HTL “*hole transporting material*”) y finalmente un contacto metálico de alta conducción (p. ej. oro o plata).

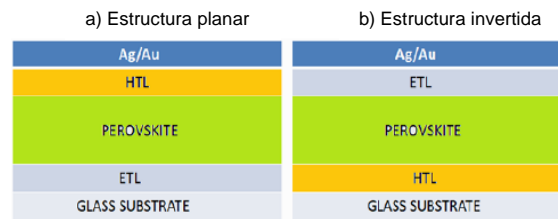


Figura 2 a) Arquitectura de dispositivo planar b) Arquitectura de dispositivo invertida

En el caso de la estructura invertida, primero se deposita el HTL sobre el sustrato de vidrio, seguida de la capa fotoactiva de tipo perovskita, el ETL y finalmente un contacto metálico como se muestra en el diagrama esquemático de la figura 2a, b. La capa de LHP se deposita a partir de sus sales, PbI_2 y MAI, lo que hace que el proceso sea menos costoso energéticamente ²⁷.

Mientras la perovskita es el encargado de la generación de pares electrón-hueco en un solo paso²⁸, todos los demás componentes se encargan del transporte de los electrones (cátodo y ETL) y huecos (ánodo y HTL) para evitar así la recombinación de estos en la perovskita y permitir el flujo de energía eléctrica.

$$PCE = \frac{P_s}{P_{abs}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC}}{P_{in}} \cdot FF \quad (1)$$

La PCE se define como el cociente entre la energía eléctrica generada (P_s) y la energía solar absorbida (P_{abs}). Para un dispositivo optoelectrónico esta relación se puede escribir como el tercer miembro de la ecuación donde V_{OC} es el voltaje de circuito abierto, J_{SC} la densidad de corriente de cortocircuito, FF es el factor de llenado y P_{in} la potencia óptica del dispositivo asumiendo un espectro solar AM1,5G²⁹. Estos tres factores V_{OC} , J_{sc} , y el FF están altamente involucrados con la calidad estructural y de la composición del dispositivo. En el caso de las PSC, recientes estudios han demostrado que la carga se acumula principalmente en el material absorbente en lugar de solo los electrodos,³⁰ de tal manera que suponiendo una alineación de energías óptima con los electrodos, los valores de V_{oc} , J_{sc} , y el FF vendrán marcados por la estructura de banda electrónica y otros factores estructurales de la perovskita.

Tanto el proceso de generación de pares electrón-hueco como la estructura de bandas tiene una especial relevancia en este parámetro de calidad. Ambos interrelacionados por la composición química del absorbente lumínico, así como su estructura cristalina lo que forma la estructura de la banda electrónica.

La generación de cargas empieza con la absorción de fotones, los cuales deben tener, como mínimo, una energía igual a la banda prohibida (E_g) para ser absorbidos. Por lo tanto, el

material usado como absorbente debe tener una banda prohibida adecuada con el espectro solar y además un espesor suficiente para permitir la captación de diferentes fotones.³¹

Por tanto, para la obtención de los mejores dispositivos posibles para la generación de energía fotoeléctrica es indispensable el estudio de diferentes especies atómicas. En especial de la interacción de sus orbitales para obtener información valiosa sobre las transiciones de las que se originan las propiedades ópticas.

1.2. Estructura cristalina y composición química

La estructura de alta simetría de las perovskita es otra de las claves en el buen funcionamiento de las LHHPs como absorbentes ópticos. El término perovskita hace referencia al compuesto de óxido de calcio y titanio con fórmula química CaTiO_3 ³², estos compuestos adoptan una fórmula química general de ABX_3 , en la que 'A' y 'B' son dos cationes y 'X' es un anión. En el caso de CaTiO_3 este tiene estados formales de oxidación +2, +4 y -2 respectivamente, en contraste con las LHHP con fórmulas generales como APbX_3 donde las cargas formales son $A = +1$, $B = \text{Pb} = +2$, $X = \text{Cl, Br o I} = -1$. En el caso de A^+ , este puede ser Cs^+ dando lugar a perovskitas de plomo puramente inorgánicas o un catión orgánico como MA^+ , FA^+ dando lugar a perovskitas híbridas. Para B^{2+} , aunque el Pb^{2+} es el catión con mejores rendimientos y más estudiado hasta el momento, la estructura de tipo perovskita admite una gran variedad de cationes divalentes como pueden ser Sn^{2+} , Ge^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} etc. Con respecto al anión X^- aparte de las perovskitas de haluro y las perovskitas de óxido podemos encontrar otras subclases como las de calcogenuro, compuestas por los demás aniones del grupo 16 aparte del oxígeno (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}). Otros aniones más atípicos también se han usado con éxito, como pueden ser, HCOO^- , BF_4^- , PF_6^- o SCN^- .³³⁻³⁶

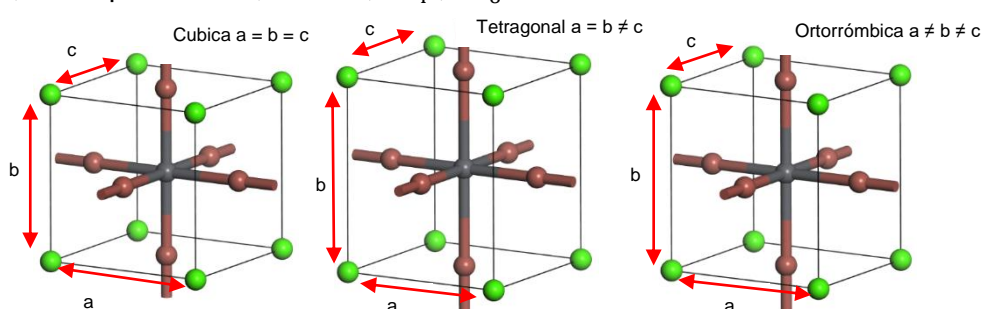


Figura 3. Celda unidad cubica, tetragonal y octaédrica para MAPbI_3 . Esferas verdes: catión MA^+ , esferas rojas: anión I^- , esfera gris: catión Pb^{2+} .

La estructura de perovskita idealizada es cúbica y hay varias formas de describir la disposición tridimensional de los iones. Por un lado, los cationes A^+ se encuentran distribuidos en los vértices, los aniones X^- en las caras y un único catión B^{2+} en el centro de la celda unidad (Figura 3). Como se puede observar el catión B^{2+} se encuentra en el centro de un octaedro regular formado por los aniones X^- . Por otro lado, para una discusión de las propiedades de los materiales con esta estructura cristalina es útil describirlo a partir de los octaedros BX_6 que

se forman. La red tridimensional se forma mediante la compartición de los vértices de los octaedros situándose el catión A^+ en el hueco octaédrico. Así mismo, dependiendo de la relación de tamaño de las diferentes especies iónicas y de la temperatura, las perovskitas pueden cristalizar en otras fases como la ortorrómbica o la tetragonal (Figura 3). La principal diferencia entre estas fases es al cambio en las distancias de enlace Pb-I-Pb cambiando de esta forma las constantes de red.

Como se puede entrever existen un gran abanico de posibilidades de composición química que dan como resultado estructuras cristalinas del tipo perovskita, y por tanto diferentes propiedades optoelectrónicas. Las reglas que establecen que especies atómicas pueden establecer dicha estructura se verán en el siguiente apartado.

Tanto la red de octaedros compartidos como los cationes MA^+ tienen un gran peso en las propiedades electrónicas de las LHHPs. Mediante estudios teóricos se predijo, y confirmo experimentalmente, la correlación entre cambios estructurales, tanto del catión A^+ como del ángulo de inclinación entre los octaedros PbI_6 , y cambios en la estructura electrónica³⁷⁻⁴⁰.

1.3. Propiedades electrónicas

El avance observado de la PCE en las LHHP es debido en particular a sus notables cualidades electrónicas como son: un alto coeficiente de absorción, un adecuado ancho de banda prohibida, siendo la transición dentro de esta de carácter directo. Conjuntamente, otros factores pueden ser importantes: bajas energías de unión de excitón, pequeñas masas efectivas, adecuadas longitudes de difusión, elevados tiempos de vida útil y movilidades equilibradas de los portadores de carga⁴¹.

Como ejemplo describiremos un análisis de la banda de energía electrónica del material $MAPbI_3$ cúbico (Figura 4a). En ella se observa el máximo de la banda de valencia (VBM “valence band maximum”) y el mínimo de la banda de conducción (CBM “conduction band minimum”), en el mismo punto de la zona de Brillouin. Siendo un semiconductor con una banda prohibida de tipo directa. Siguiendo la misma dinámica, las fases tetragonales y ortorrómbicas son también semiconductores de tipo directo.

Otra forma útil de visualizar los cambios sufridos por los componentes del cristal es la realización de un análisis de densidad de estados (DOS “*density of states*”) (figura 4b). En él se muestra como la banda de valencia está dominada por estados del yodo mientras que la banda de conducción está compuesta mayoritariamente por estados del plomo. Si estudiamos más atentamente el VBM y el CBM se observa que el VBM está compuesto principalmente por combinación lineal de los estados antienlazantes de los orbitales 6s del Pb^{2+} y 5p del I.

Mientras que la CBM está compuesta mayoritariamente por los orbitales 6p del Pb^{2+} con una contribución menor de los orbitales 5s del I^- (Figura 4c)⁴².

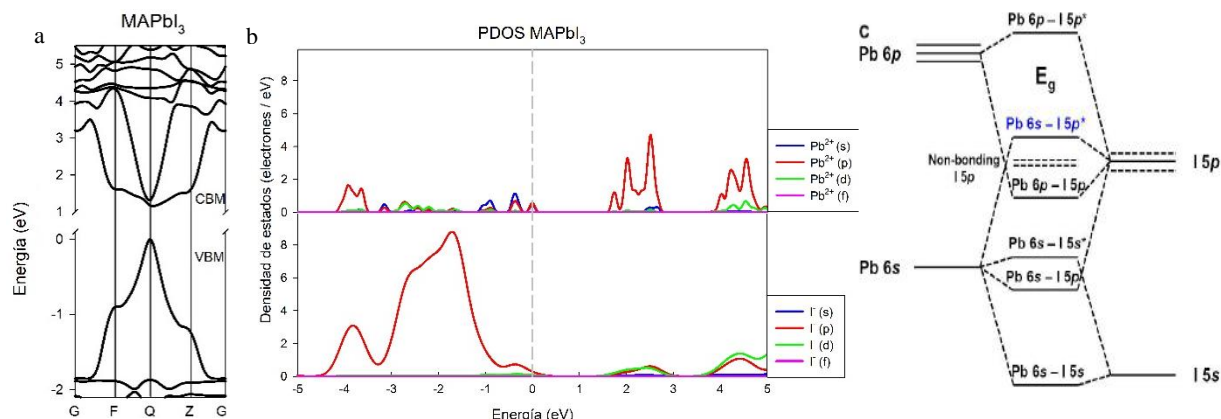


Figure 4. a) Banda electrónicas en la E_g b) PDOS para MAPbI_3 c) composición de los orbitales atómicos de MAPbI_3

Es evidente el papel central que juega el átomo de Pb en las propiedades electrónicas. Debido a su par solitario 6s y a los efectos relativistas debidos a su gran tamaño. Los orbitales tipo-p del yodo son los de mayor peso en la VBM. No solo una energía más adecuada para el solapamiento de los orbitales es importante, también una buena disposición de los orbitales en el espacio tridimensional es necesario para un solapamiento óptimo. Por lo tanto, es indispensable un análisis estructural del conjunto de iones implicados en la formación del compuesto. Además, reconocer que elementos estructurales son los que permiten tener buenas PCEs en las LHHPs, para así, reproducirlos con el fin de obtener MHHPs con propiedades optoelectrónicas comparables a las que encontramos en los dispositivos a base de plomo.

El catión inorgánico MA^+ no dona estados electrónicos ni a la VBM ni a la CBM, por lo que no tiene una contribución directa en la banda prohibida. Sin embargo, si tiene una especial importancia en el rendimiento del dispositivo. Debido a los efectos estéricos del catión MA^+ , y del tamaño de los iones del octaedro PbI_6 , se da una rotación rígida del octaedro, que produce una variación en el solapamiento de los orbitales constituyentes de la VBM. Este efecto estérico, se puede explicar desde un punto de vista cuántico como un efecto Jahn-Teller de segundo orden. Jang y col.⁴³ para comprobar el efecto de la rotación octaédrica sobre la banda electrónica compararon el ancho de banda prohibida entre una red 3-D de octaedros sin distorsionar y otra en su estado fundamental. La diferencia de energía pasa de 0.03 a 0.81 eV. En este mismo trabajo, Jang y col.⁴³ comprobaron que la rotación de los octaedros estabilizaba los orbitales moleculares antienlazantes $\text{Pb } 6s\text{-I}5p^*$ y los no enlazantes $\text{I}5p$, mientras que desestabilizaba los orbitales enlazantes $\text{Pb}6p\text{-I}5p$. Por lo tanto, el grado de rotación de los octaedros dependerá de un mínimo energético entre estas dos contribuciones. También observaron al comparar MAPbI_3 con una perovskita inorgánica CsPbI_3 que el grado de distorsión disminuía en este segundo compuesto. Los estados energéticos donados por el

cación MA^+ son profundos y, por tanto, la explicación de este hecho no puede ser enteramente explicado por el efecto Jahn-Teller.

La principal diferencia entre la perovskita inorgánica $CsPbI_3$, y la perovskita mixta $MAPbI_3$, es la formación de enlaces de hidrogeno⁴⁴. Jang y col.⁴³, demostraron que la interacción mediante enlaces de hidrogeno, de MA^+ con I^- , permite un mayor grado rotación de los octaedros que el que se daría tan solo por el efecto Jahn-Teller de segundo orden. También apuntaron, que dichos enlaces no covalentes tienen una menor intensidad en el caso de la estructura 3-D sin distorsionar en comparación a la que se encuentra en su estado fundamental. Apuntalando así la importancia del enlace de hidrogeno para permitir una mayor rotación del octaedro PbI_6 . Además, el enlace de hidrogeno fue uno de los factores que posibilitaron el aumento de la PCE al pasar de MA^+ a FA^+ , debido a que en este segundo compuesto encontramos una mayor tendencia a formar enlaces de hidrogeno⁴⁰.

Otros estudios aparte de los ya citados demuestran que aparte del enlace de hidrogeno el catión MA^+ afecta de otros modos a las propiedades optoelectrónicas^{39, 45, 46}. Uno de ellos es el simple efecto que tiene sobre las constantes de red y longitudes de enlace Pb-I-Pb debido a su tamaño. El tamaño de MA^+ marca la separación espacial entre los octaedros por lo que afecta a la superposición de los orbitales. Es decir, proporciona el andamio ideal para que los octaedros estén ordenados. El otro efecto, menos evidente, es que en comparación con la perovskita inorgánica $CsPbI_3$, al sustituir el Cs^+ por MA^+ la CBM aumenta energéticamente debido a que se suprime la degeneración de los tres orbitales antienlazantes 6p ($6p_x$, $6p_y$ y $6p_z$) del Pb^{46} . Así, el mínimo de la CB aumenta y por lo tanto se incrementa el ancho de banda prohibida.

Una vez aclarados todos los factores tanto estructurales como electrónicos causantes del remarcable funcionamiento de las LHHPs, se hace evidentes que estos dispositivos presentan una gran predisposición al ajuste de sus propiedades por composición química. Sin embargo, no cualquier combinación de iones nos daría una estructura de tipo perovskita, además que la sustitución del Pb^+ por otro catión metálico con menor toxicidad, no nos asegura que la misma combinación de iones en el sitio A^+ y X^- sea la más adecuada para los nuevos dispositivos. Una vez aclarado esto es necesario saber que reglas siguen la combinación de iones que dan una estructura de tipo perovskita para la obtención de MHHPs eficientes para su uso en células solares.

1.4. Sustituciones

1.4.1. Factor de tolerancia y factor octaédrico

Para predecir que combinación de iones darán lugar a estructuras de tipo perovskita existen tres requisitos. El primero es obvio, el conjunto de especies iónicas debe tener una carga neutra, es decir, $N_A + N_B = N_X = 3$, donde N_A , N_B y N_X son las valencias de los respectivos iones A, B y X. Los otros dos requisitos derivan de reglas empíricas que se han convertido en herramientas muy útiles para pronosticar si la estructura perovskita es viable. Estas son el factor de tolerancia de Goldsmith⁴⁷ o factor (t) (ec. 2) y el factor octaédrico (μ) (ec. 3), que cuantifican el grado de distorsión de la red tratando los iones como esferas rígidas. Cabe recordar, la existencia de fuerzas covalentes que influyen en la formación de la estructura tridimensional de estos compuestos, por lo que nos podemos encontrar desviaciones a las estructuras predichas por estos factores. Se definen de la siguiente forma:

$$t = \frac{(r_a + r_x)}{\sqrt{2}(r_b + r_x)} \text{ (ec. 2)} \quad \mu = \frac{r_b}{r_x} \text{ (ec. 3)}$$

Donde r_a , r_b y r_x son los radios iónicos de los átomos A^+ , B^{2+} y X^- respectivamente. Podemos ver que t es la relación entre las distancias A-X y B-X y que el máximo radio del catión B^{2+} está limitado por el tamaño iónico del anión X^- .

Siguiendo las directrices de estos factores se ha observado que es posible que se forme una estructura tridimensional de tipo perovskita si μ está en el rango de valores $0,442 < \mu < 0,895$ ⁴⁸ y $0,8 \leq t \leq 1$ ⁴⁹. Para $t=1$, se espera la formación de una estructura ideal. También predice en que fases podría cristalizar, así para $0,9 \leq t \leq 1$ predice una fase cúbica y si $0,8 \leq t \leq 0,89$ la distorsión de la red es mayor y se esperan fases más desordenadas como la ortorrómbica, tetragonal o romboédricas.

Estas reglas empíricas han sido usadas en muchos estudios como restricción para saber que constituyentes iónicos serían capaces de formar compuestos de tipo perovskita libres de Pb^{2+} para aplicaciones fotovoltaicas⁵³. Además, no solo permite reemplazar el catión B^{2+} , sino que nos indica que otros iones se pueden usar con el fin de obtener el mejor rendimiento optoelectrónico según todas los factores electrónicos y estructurales explicados hasta ahora. Además, como veremos a continuación, también se han explorado otros compuestos de menor simetría, ya que, aunque se sacrifique la alta ordenación estructural se obtienen otras características deseables para dispositivos optoelectrónicos.

1.4.2. Candidatos a la sustitución del plomo.

Uno podría esperarse que la sustitución del Pb^{2+} por otros metales divalentes sea compleja debido a las reglas estrictas interpuestas por los factores de tolerancia y octaédrico que

restringen el radio del catión. Sin embargo, existen una amplia gama de diferentes cationes orgánicos y aniones capaces de incorporarse a la estructura tipo perovskita, lo cual amplía el rango de radios iónicos. Además, la cantidad de materiales aumenta mucho más si se tienen en cuenta las estructuras 3D derivadas de las de tipo perovskitas (p. ej. elpasolitas), así como las estructuras con menor simetría.

Muchos grupos de trabajo han usado estudios computacionales para predecir, si una combinación dada de átomos podría cristalizar en un sistema adecuado, y además que propiedades ópticas se podrían esperar ^{50,51,53}. Algunos de ellos han señalado posibles compuestos noveles, de los cuales no hay constancia de su síntesis que podrían dar un buen rendimiento si se incorporasen en dispositivos optoelectrónicos ⁵².

Se puede clasificar todas las sustituciones realizadas en dos grandes grupos, sustituciones homovalentes, en las cuales se busca mantener lo mejor posible la estructura de tipo perovskita con metales divalentes; y las sustituciones heterovalentes, donde se amplía las sustituciones con cationes que tienen una valencia diferente a la de Pb^{2+} , obteniendo estructuras derivadas de las perovskitas.

1.4.2.1. Sustituciones heterovalentes

En las sustituciones heterovalentes, la cantidad de metales que se pueden usar abarcan una gran extensión, algunos de ellos son el Sb^{+3} , Bi^{+3} , Ag^{+1} , Cu^{+4} , Ga^{+} , In^{+} etc. Naturalmente, el uso de metales con un estado de oxidación diferente al del Pb^{2+} produce un cambio en la composición de los iones para mantener la electroneutralidad. En consecuencia, la estructura sufre variaciones.

Según esto podemos clasificar las sustituciones heterovalentes como:

- a) compuestos aniónicos mixtos $AB(III)ChX_2$ siendo Ch un calcógeno (S^{2+} , Se^{2+} y Te^{2+});
- b) compuestos catiónicos mixtos, $A_2B(I)B'(II)X_3$, llamadas perovskitas dobles;
- c) compuestos de vacantes ordenadas, $A_3\Box_xB(III)_{2-x}X_9$ donde \Box representa la vacante del catión B;
- d) compuestos de baja simetría 2D y 1D.

Como el grupo de cationes heterovalentes al plomo es muy extenso solo se anunciarán algunos de los sistemas más representativos para cada grupo de estructuras. Para obtener más información de estos sistemas, algunos autores han elaborado recopilaciones extensas donde se exponen sus cualidades ⁵³⁻⁵⁵.

a) $AB(IV)ChX_2$

Los cationes trivalentes Sb^{3+} y Bi^{3+} son los principales representantes de esta categoría^{56,57}. Gracias a la incorporación del calcógeno, teóricamente la electroneutralidad se mantiene y se podría llegar a formar una estructura tridimensional parecida a la de tipo perovskita. Sin embargo, los estudios termodinámicos para estos compuestos indican que son inestables con tendencias a la formación de fases binarias y ternarias⁵⁸.

b) $A_2B(I)B'(II)X_3$

Las perovskitas dobles, también conocidas como elpasolitas, son el grupo de sistemas con sustitución heterovalente más amplio debido a la gran cantidad de iones que puede incorporar. El grado de ajuste del E_g debido a esta variedad de iones es muy grande por lo que representa una de las mejores estructuras para la sustitución del plomo. Hasta la fecha, $Cs_2AgBiBr_6$ es el material más usado como absorbente solar dentro de este grupo^{59,60}.

c) $A_3□_xB(III)_{2-x}X_9$

Al igual que en el caso de $AB(IV)ChX_2$ el catión trivalente más estudiado para estos sistemas es el Bi^{3+} . Una gran cantidad de estudios computacionales⁶¹ avalan las buenas propiedades que podrían tener estos materiales. Las células solares fabricadas con este material presentan una buena estabilidad⁶². Sin embargo, presentan elevados valores de E_g ($E_g > 2,1$) imposibilitando su uso en células solares⁶³.

d) Compuestos de baja simetría.

Para estas estructuras encontramos cationes divalentes ya comentados como Mg^{2+} y Zn^{2+} . En esta categoría destacan los materiales con Cu^{2+} . Los sistemas A_2CuX_4 destacan por tener un coeficiente de absorción en la región del visible⁶⁴. Por otra parte para el efecto Jahn-Teller junto con la estructura de tipo perovskita 2D permite la incorporación de cationes orgánicos más voluminosos⁶⁵. Su principal inconveniente es una baja densidad de estados cerca del VBM y el CBM lo que puede reducir la probabilidad de transiciones electrónicas⁶⁶.

1.4.2.2. Sustituciones homovalentes

En el caso de la sustitución por metales homovalentes al plomo encontramos elementos alcalinotérreos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}), metales de transición (Mn^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} , V^{2+} , Cu^{2+} etc.), metales lantánidos (Eu^{2+} , Tm^{2+} y Yb^{2+}) y metales del grupo 14 (Ge^{2+} y Sn^{2+}). Cabe aclarar que, aunque el principal motivo para el uso de metales homovalentes es mantener la

estructura tipo perovskita, especialmente en los metales de transición debido a su radio, la estructura colapsa derivando a perovskitas laminares (Cu^{2+}) o estructuras 1D (Zn^{2+})⁶⁷.

Para resolver que candidatos son válidos para la sustitución homovalente, se han usado diferentes funcionales en diferentes estructuras de celda unidad^{68,69}. En todos ellos se llegan a la misma conclusión: Las propiedades del plomo son excepcionales, y tan solo usando los cationes del mismo grupo, Sn^{2+} y Ge^{2+} , se obtienen propiedades optoelectrónicas parecidas.

Para los demás cationes metálicos o bien presentan un ancho de banda prohibida inadecuado, como por ejemplo Ca^{2+} , Sr^{2+} , Yb^{2+} , V^{2+} etc. o, por otro lado, no se espera que sean capaces de cristalizar en una estructura de tipo perovskita tridimensional, como por ejemplo Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} etc^{68,69}.

Perovskitas de haluro de germanio y estaño.

Los elementos del grupo 14, Sn^{2+} y Ge^{2+} , son los candidatos más obvios para el remplazo del Pb^{2+} .

Las perovskitas inorgánicas y mixtas estudiadas que incorporan ambos cationes divalentes presentan una estructura de bandas electrónicas con un grado de dispersión semejante a los materiales con plomo. Tanto las bandas electrónicas como la PDOS cerca de la E_g están compuestas por orbitales p de Ge^{2+} o Sn^{2+} y orbitales p del respectivo haluro que contenga el sistema^{17,70,71}. En el caso del germanio, el espectro de absorción de MAGeI_3 está casi superpuesto al de MAPbI_3 dentro de la región de luz visible⁷⁰.

Los estudios tanto experimentales como teóricos llevados a cabo con estructuras que incorporan estaño muestran los resultados más prometedores para convertirlo en el principal sustituto del plomo⁷². Los materiales como MASnI_3 , FASnI_3 y CsSnI_3 presentan espacios de banda prohibida de entre (1,2 y 1,4 eV)⁷³. En 2014, estudios experimentales con células solares basadas en MASnI_3 y $\text{MASn(I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ lograron PCEs del 6,4% y 5,73% respectivamente⁷⁴.

El principal inconveniente de los sistemas con Ge^{2+} o Sn^{2+} es su inestabilidad debido a la tendencia que tienen a la oxidación hacia Ge^{4+} o Sn^{4+} (74). Provocando una elevada degradación en las células solares que integran Sn^{2+} y Ge^{2+} en la composición del absorbente solar⁷³. Además, ambos cationes presentan un menor número de electrones que el plomo por lo que el efecto acoplamiento espín-órbita (SOC “*spin-orbit coupling*”) sobre ellos es menor, provocando que las propiedades electrónicas no se vean tan favorecidas⁵³.

2. Métodos

La optimización estructural y las propiedades electrónicas para todos los modelos de perovskitas se calcularon mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT “*density functional theory*”). Los cálculos se realizaron dentro de las Aproximaciones de Gradiente Generalizado (GGA “*generalized gradient approximations*”) con la formulación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para el funcional de correlación-intercambio⁷⁵.

Para los cálculos de optimización estructural, estructura de bandas y densidad de estados se ha usado el código DMol3⁷⁶. Se aplicó un conjunto de bases doble con polarización DNP. La red de puntos k se generaron con los parámetros 2X2X2 de la red Monkhorst-Pack. La tolerancia energética para la convergencia del campo autoconsistente (SFC “*self-consistent field*”) fue de 1×10^{-5} eV/átomo para todos los cálculos. La corrección de dispersión de largo alcance se ha incluido en los cálculos con el esquema de Grimme^{76,77} menos para los elementos lantánidos. La relajación estructural se hizo con los parámetros de celda fijos. Las estructuras de banda se calcularon a lo largo del vector k de la primera zona de Brillouin del cristal y se graficó la densidad total y parcial de estados (DOS y PDOS, respectivamente) con respecto al nivel de Fermi, para fines comparativos. Se calculan las propiedades ópticas que incluyen la función dieléctrica y la conductividad óptica para PbSnI_3 con el código CASTEP⁷⁸ con la misma metodología previamente empleada. Las propiedades ópticas se calculan en todas las direcciones de polarización. Se usó un *smearing* de 0,2 eV.

Dmol es más adecuado para el estudio de los sistemas a nivel atómico. Para las funciones del conjunto de base usa orbitales atómicos numéricos (NAO “*numeric atomic orbitals*”) por lo que cada función corresponde a un orbital atómico. Sin embargo, debido al uso de NAO, puede presentar un error de superposición de conjunto de bases. Por otro lado, el software CASTEP utiliza un conjunto de bases de onda plana eliminando el error de superposición de conjunto de bases al no tener dependencia atómica. Aun así, al no tener en cuenta los orbitales atómicos no es tan adecuado para la descripción de propiedades puntuales.

La elección de esta metodología ha seguido las directrices del trabajo previo realizado por Hernández-Haro y col.⁷⁹

3. Objetivos

Búsqueda de sustituyentes de Pb^{2+} en estructuras de tipo perovskita empleados como materiales absorbentes de energía solar mediante cálculos computacionales.

Selección de sistemas posibles mediante el uso:

1. Parámetros empíricos de Goldsmith y octaédricos.
2. Cálculo de la energía de banda prohibida.
3. Observación de las distorsiones estructurales.

Estudio de las relaciones existentes entre los diferentes conjuntos de iones entre sus propiedades estructurales y eléctricas.

Entre los sistemas estudiados discernir aquellos con propiedades óptimas para su uso en otros dispositivos optoelectrónicos.

4. Resultados y discusión

Con la finalidad de encontrar un material libre de plomo, se plantea el estudio de una serie de sistemas mediante combinaciones tanto de aniones como de cationes orgánicos y metálicos, para encontrar un compuesto que presente cualidades adecuadas para su uso como absorbentes en células solares. La alta simetría de los materiales tipo perovskita juega un papel fundamental en el solapamiento de orbitales y, por tanto, en las cualidades electrónicas. Es por ello que, todas las sustituciones a estudiar serán homovalentes del Pb^{2+} . Teniendo en cuenta que para un mismo metal se pueden modular las diferentes propiedades ópticas, también se tendrán en cuenta diferentes cationes orgánicos y aniones.

4.1. Elección de los modelos de estudio.

Recogiendo las ideas anteriores, el primer paso es elegir aquellos metales que puedan cristalizar en una estructura tipo perovskita. Los factores octaédrico y de Goldsmith^{48,49} son un buen indicativo de qué combinaciones podrían adoptar dicha estructura. Teniendo en cuenta las ecuaciones 2, 3 y los radios iónicos de la tabla 1, se calculan los valores para ambos factores.

Tabla 1 Radios iónicos (pm) de los componentes de materiales con estructura ABX_3 .

A^+	$r_a(\text{pm})(80)$	B^{2+}	$r_b(\text{pm})(81)$	X^-	$r_x(\text{pm})(81)$
Amonio	146	Be^{2+}	45	F^-	129
Hidroxilamonio (HA)	216	Mg^{2+}	72	Cl^-	181
Metilamonio (MA)	217	Sr^{2+}	118	Br^-	196
Hidrazinio (DA)	217	Ca^{2+}	100	I^-	220
Azetidinio (Az)	250	Ba^{2+}	135	BF_4^-	218
Formamidinio (FA)	253	Ge^{2+}	73		
Imidazolio (Im)	258	Sn^{2+}	110		
Dimetilamonio (DMA)	272	Sm^{2+}	119		
Pirrolidinio (Pi)	272	Eu^{2+}	117		
Etilamonio (EA)	274	Yb^{2+}	102		
Guanidinio (G)	278	Ti^{2+}	86		
Tetrametilamonio (TMA)	292	V^{2+}	79		
Tiazolio	320	Mn^{2+}	83		
Piperazinio	322	Fe^{2+}	61		
Tropolio	333	Ni^{2+}	69		
		Cu^{2+}	73		
		Zn^{2+}	74		
		Pd^{2+}	86		
		Pt^{2+}	80		

En la tabla 1, se han omitido los cationes Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} y Co^{2+} , debido a su toxicidad para el ser humano y medio ambiente⁸². Aún sin tener en cuenta estos cuatro metales, la combinación de 15 cationes orgánicos, 19 cationes metálicos y 5 aniones da como resultado un total de 1425 sistemas posibles. De los cuales solo se estudiarán aquellos con valores adecuados para los factores de Goldsmith y octaédrico.

Sin embargo, estos factores semiempíricos no tienen en cuenta otras contribuciones como las fuerzas no covalentes. En todos los cationes orgánicos dados cabe la posibilidad de la formación de, como mínimo, un enlace de hidrógeno, por lo que se da un margen de $\pm 0,1$ para el factor de Goldsmith. Se elegirán aquellos metales que contengan varias combinaciones de A y X en un rango de $0,7 \leq t \leq 1,1^{49}$ y $0,442 \leq \mu \leq 0,895^{48}$.

Tabla 2. Primera parte: factor octaédrico (μ) para $B^{2+} = Sn^{2+}$. Segunda parte factor de Goldsmith (t) para $B^{2+} = Sn^{2+}$. A^+ y X^- todas las combinaciones posibles de la tabla 1. Factor octaédrico. Verde: $0,442 \leq \mu \leq 0,895$; naranja: $\mu < 0,442$, $\mu > 0,895$. Factor de Goldsmith. Verde: $0,800 \leq t \leq 1,000$; Amarillo: $0,700 \leq t < 0,800$, $1,000 < t \leq 1,100$; naranja: $t > 0,700$, $t > 1,100$.

B ²⁺ = Sn ²⁺					
μ					
X ⁻					
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,907	0,646	0,597	0,532	0,537

t					
X ⁻					
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,790	0,776	0,773	0,768	0,768
Hidroxilamonio (HA)	0,992	0,942	0,931	0,915	0,916
Metilamonio (MA)	0,995	0,944	0,933	0,917	0,918
Hidrazinio (DA)	0,995	0,944	0,933	0,917	0,918
Azetidinio (Az)	1,089	1,023	1,008	0,986	0,988
Formamidinio (FA)	1,098	1,030	1,014	0,992	0,994
Imidazolio (Im)	1,112	1,042	1,026	1,003	1,005
Dimetilamonio (DMA)	1,153	1,075	1,057	1,032	1,034
Pirrolidinio (Pi)	1,153	1,075	1,057	1,032	1,034
Etilamonio (EA)	1,158	1,080	1,062	1,037	1,038
Guanidinio (G)	1,170	1,089	1,071	1,045	1,047
Tetrametilamonio (TMA)	1,210	1,122	1,102	1,074	1,076
Tiazolio	1,291	1,189	1,166	1,133	1,136
Piperazinio	1,296	1,194	1,170	1,137	1,140
Tropolio	1,328	1,220	1,195	1,160	1,163

Como ejemplo, la tabla 2, presentan los valores de los factores t y μ , en el caso de $B^{2+} = Sn^{2+}$ siendo A^+ y X^- las demás especies iónicas recogidas en la tabla 1. En naranja se muestran aquellos valores que no serían válidos; en verde, aquellos dentro de los rangos estipulados ($0,8 \leq t \leq 1,0$ y $0,442 \leq \mu \leq 0,895$) y en amarillo, para el factor de Goldsmith, aquellos valores dentro del margen $\pm 0,1$. Debido al gran volumen de información, para los demás casos con todos los sistemas posibles ABX_3 recogidos en la tabla 1, se muestran los valores de t y μ en el anexo 1. De la información recopilada en la tabla 2 y el anexo 1 se observa una relación entre los valores de los factores t y μ y los grupos de la tabla periódica de los cuales provienen los cationes metálicos. En el grupo de los alcalinotérreos, exceptuando los cationes más pequeños como el Be^{2+} y el Mg^{2+} , presentan varias combinaciones dentro de los valores adecuados. Para estos dos cationes, aunque para el factor t presentan algunas combinaciones posibles quedan restringidas por valores por debajo de 0,442 para el factor μ .

Para los metales del grupo XIV y el grupo de los lantánidos son muchos los sistemas que pueden cristalizar en una estructura tipo perovskita. Sin embargo, en el Ge^{2+} el factor μ solo permite los sistemas cuando el anión usado es el F^- . En este caso son muchos los estudios, tanto experimentales como teóricos^{17,70,71}, relacionados con las perovskitas a base de Ge^{2+} por lo que no será descartado. En el caso del grupo de los lantánidos, el factor μ solo restringe las combinaciones de ASmF_3 . El factor t , restringe aquellas combinaciones dadas para radios de A^+ grandes y con la mayoría de $\text{X}^- = \text{F}^-$.

Una tendencia opuesta es observada para el grupo de los metales de transición. En estos casos la mayoría de los sistemas habilitados por el factor t quedan restringidos por el factor μ . Se predice que cristalicen en una estructura tipo perovskita los sistemas NH_4TiF_3 , NH_4VF_3 , NH_4MnF_3 , NH_4MnCl_3 , NH_4FeF_3 , NH_4NiF_3 , NH_4CuF_3 , NH_4ZnF_3 , NH_4PdF_3 , NH_4PdCl_3 y NH_4PtF_3 . El escaso número de sistemas validos es debido principalmente al menor radio catiónico de los metales de transición (tabla 1) en comparación al radio del Pb^{2+} de 119 pm⁸¹. Sin embargo, los estudios realizados por, Zhang y col. y Zhou y col. muestran el posible uso de Zn^{2+} y Pd^{2+} como absorbente optoelectrónico^{67,83}.

Para el grupo de cationes orgánicos (A^+) también se observa una clara tendencia. Menos en el grupo de los metales de transición, en todos los demás se observan sistemas con valores adecuados para la mayoría de A^+ . Sin embargo, aquellos con combinaciones de $\text{A}^+ =$ tiazolio, piperazinio o tropolio no presentan valores dentro de los rangos adecuados para t y μ .

Los cationes metálicos elegidos son: Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} para el grupo de los alcalinotérreos; Ge^{2+} y Sn^{2+} en el caso del grupo XIV; Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} en el grupo de los lantánidos y, por último, Zn^{2+} y Pd^{2+} en el grupo de los metales de transición. Los cationes orgánicos elegidos son amonio, hidroxilamonio (HA), metilamonio (MA), hidrazinio (DA), azetidinio (Az), formamidinio (FA), imidazolio (Im), dimetilamonio (DMA), pirrolidinio (Pi), etilamonio (EA), guanidinio (G) y tetrametilamonio (TMA). Por último, para X^- todos los listados en la tabla 1 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- y BF_4^-).

4.2. Cálculos electrónicos y estructurales

4.2.1. Energías de banda prohibida

Siguiendo los objetivos, se valoran que sistemas tienen las propiedades electrónicas adecuadas para ser buenos absorbentes optoelectrónicos. Para ello, se obtiene información de la banda prohibida, la estructura de la banda electrónica y la densidad de estados, total y parcial, mediante cálculos computacionales usando DFT. Todas las optimizaciones estructurales se harán en el sistema cúbico, mediante GGA. La interacción de canje y

correlación electrónica a usar será el funcional PBE (más información en el apartado 2 Métodos y en la referencia 79).

Con los elementos restantes, el número total de sistemas a calcular sería de 660 combinaciones posibles. Para disminuir la cantidad de cálculos se eligen unas combinaciones representativas para cada uno de los 11 iones (tabla 3).

Tabla 3. Valores de E_g para los diferentes sistemas representativos. Calculados mediante DFT, cálculos electrónicos por el funcional PBE.

Sistema	E_g	Sistema	E_g	Sistema	E_g
NH ₄ GeI ₃	1,766	NH ₄ Sml ₃	2,309	NH ₄ CaI ₃	4,19
MAGel ₃	1,785	MASml ₃	2,921	MACal ₃	4,239
DMAGel ₃	1,737	DMASml ₃	2,347	DMACal ₃	4,134
NH ₄ SnI ₃	1,31	NH ₄ EuI ₃	3,14	NH ₄ SrI ₃	4,136
NH ₄ SnBr ₃	2,077	NH ₄ EuBr ₃	4,683	MASrI ₃	4,248
NH ₄ Sn(BF ₄) ₃	4,926	MAEuI ₃	3,158	DMASrI ₃	4,003
MASnI ₃	1,383	MAEuBr ₃	5,142	NH ₄ PdI ₃	2,231
MASnBr ₃	2,2	DMAEuI ₃	3,151	MAPdI ₃	2,308
DMASnI ₃	1,27	DMAEuBr ₃	4,201	DMAPdI ₃	2,148
DMASnBr ₃	3,139	NH ₄ YbI ₃	3,842	NH ₄ ZnI ₃	1,088
		MAYbI ₃	3,794	MAZnI ₃	1,213
		DMA YbI ₃	3,78	DMAZnI ₃	2,48

El catión orgánico (A^+) coordina la estructura de bandas, ya que es uno de los encargados del buen ordenamiento de la red cristalina. Como la relación de radios es diferente para cada sistema, se han elegido tres cationes orgánicos con radios diferentes para ver las tendencias que presenta cada elemento metálico. Los valores de banda prohibida obtenidos se muestran en la tabla 3, y las tendencias para cada serie de B^{2+} se muestran en la figura 5.

Los cálculos por PBE tienden a subestimar los valores de E_g con respecto a los resultados experimentales⁷⁹. Teniendo en cuenta esto, aunque el límite de Shockley–Queisser establece que el valor óptimo para un absorbente solar se encuentra entre 1,3 y 1,4 eV¹³, se considerarán aptos aquellos cationes metálicos cuyas combinaciones estén entre 1 y 2 eV (área sombreada de la figura 5).

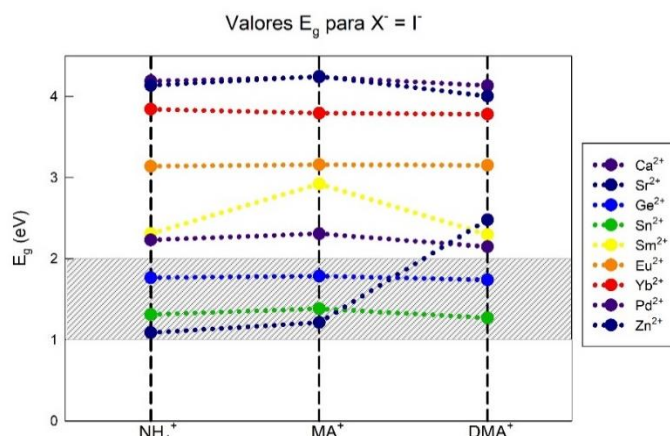


Figura 5. Valores de E_g de los diferentes sistemas $ACaI_3$, $ASrI_3$, $AGeI_3$, $ASnI_3$, $ASmI_3$, $AEuI_3$, $AYbI_3$, $APdI_3$ y $AZnI_3$. $A^+ = NH_4^+$, MA^+ y DMA^+ . Área sombreada rango adecuado de 1 a 2 eV.

Según el grupo de la tabla periódica del cual proviene B^{2+} observamos las siguientes tendencias: para el grupo de los alcalinotérreos, el valor de E_g aumenta a medida que lo hace el tamaño del átomo. Observando esta tendencia optamos para descartar el Ba^{2+} como candidato. En el caso de los metales del bloque p, Sn^{2+} y Ge^{2+} , ambos presentan valores adecuados para todas las combinaciones dadas. Al igual que ocurre en el anterior grupo, a medida que aumentan el tamaño del catión B^{2+} también aumenta la energía de los orbitales involucrados, y por tanto la E_g aumenta.

Para los metales del bloque d, solo en el caso de los sistemas NH_4ZnI_3 y $MAZnI_3$ encontramos valores adecuados para su uso como absorbentes solares. Además, como vemos en la figura 6 para todos los sistemas con Pd^{2+} el alineamiento de la VBM y la CBM es de tipo indirecto.

En el caso del grupo de los lantánidos ninguna de las combinaciones propuestas se encuentra dentro del área aceptable para su uso en células solares. Las tendencias para los cationes metálicos son las mismas que para todos los demás grupos, el aumento de tamaño de B^{2+} conlleva un aumento de la E_g . En la figura 6 donde se muestra la estructura de bandas electrónicas para $MAEuI_3$ se observa un carácter poco lineal de las bandas electrónicas que conforman el VBM y el CBM. Se espera que los materiales con cationes lantánidos presenten buenas propiedades para ser usados en otros dispositivos optoelectrónicos.

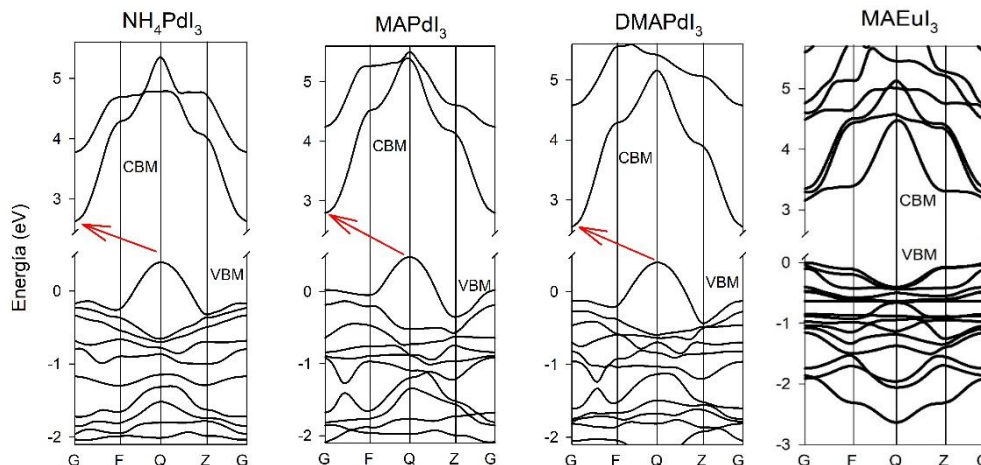


Figura 6. Estructuras de la banda electrónica para los sistemas NH_4PdI_3 , $MAPdI_3$, $DMAPdI_3$ y $MAEuI_3$.

Sustituciones de A^+

Con las sustituciones del catión orgánico dentro de la estructura se observan tres tendencias muy diferenciadas en relación con la E_g y el radio iónico. En primer lugar, para Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pd^{2+} , Eu^{2+} y Sm^{2+} podemos observar que el valor de E_g es mayor cuando $A^+ = MA^+$, es decir el radio intermedio de la serie. Esta tendencia se ve claramente en el caso de Sm^{2+} , mientras que en el Eu^{2+} la diferencia es mínima. En segundo lugar, otra relación muy

distinta ocurre para Zn^{2+} aumenta E_g a medida que aumenta el radio de A^+ . Por último, para Yb^{2+} ocurre todo lo contrario, aunque la diferencia entre los valores de E_g es muy baja, a medida que aumenta el radio de A^+ disminuye el E_g .

Es decir, el solapamiento de los orbitales sigue una tendencia diferente que depende tanto de la relación de radios del sistema, como del tipo de orbitales implicados. Para cada grupo de cationes metálicos divalentes, no se puede generalizar ninguna tendencia y se debe estudiar caso por caso.

Sustituciones de X^-

El anión (X^-) gobierna la estructura de bandas electrónicas doblemente. Por un lado, al igual que A^+ , el radio de X^- influye sobre la red cristalina. Por otro lado, aporta estados electrónicos tanto a la VBM como la CBM. Para observar la influencia de X^- en la figura 7 se muestran las tendencias para Eu^{2+} y Sn^{2+} de los sistemas de la tabla 3.

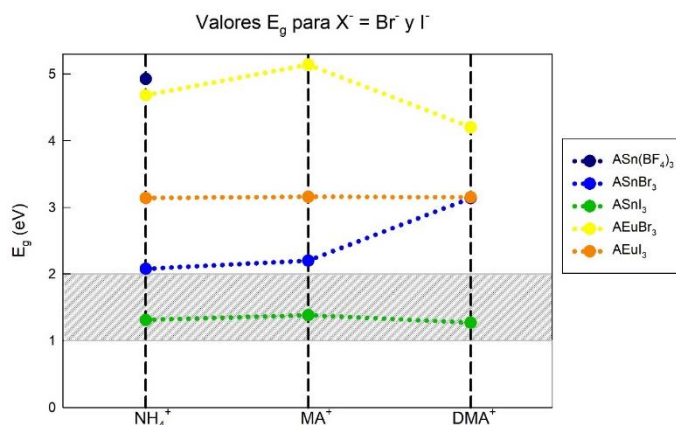


Figura 7. Valores de E_g de los sistemas $ASnI_3$, $ASnBr_3$ y $MASn(BF_4)_3$; $AEuI_3$ y $AEuBr_3$ $A^+ = NH_4^+$, MA^+ y DMA^+ , Área sombreada rango adecuado de 1 a 2 eV.

Observamos que para todas estas combinaciones el cambio de I^- por Br^- conlleva un aumento del E_g . Para el Sn^{2+} los sistemas dejarían de estar dentro del rango óptimo para ser usados como absorbentes en células solares. En el caso del Eu^{2+} estarían cerca de no considerarse materiales semiconductores. Para el grupo de los halógenos, a medida que aumentamos el radio del anión también aumenta la energía de los orbitales implicados en la formación de la estructura de bandas. Por lo tanto, a medida que aumentamos el tamaño aniónico disminuye la diferencia de energía entre el VBM y el CBM. En el caso del BF_4^- aunque el radio es parecido al del I^- , los orbitales implicados tienen una energía similar a los del Cl^- por lo que la diferencia del E_g también aumenta en comparación con los aniones alógenos más pesados.

En resumen, una vez observados los valores de E_g de los diferentes sistemas solo se elegirán como posibles sustitutos del plomo: Zn^{2+} , Ge^{2+} y Sn^{2+} . En la figura 6 se puede observar cómo los cationes lantánidos presentan un carácter no lineal en la estructura de bandas electrónicas. Como ejemplo aparte de los cationes anteriormente mencionados también se escogen los sistemas de Eu^{2+} para la observación de sus características.

4.2.2 Distorsión estructural

Como dentro de nuestra selección encontramos cationes que, a priori, no deberían formar sistemas con una estructura tridimensional tipo perovskita, a continuación, se miden los ángulos de enlace para observar si existe una anomalía lo suficientemente grande como para descartar el sistema.

Tabla 4. Columna 1, composición de sistemas; columna 2, ángulos de enlace entre el metal y los tres aniones en las coordenadas positivas (I+X, I+Z y I+Y) y columna 3 diferencia entre los ángulos dados con un ángulo de 90 grados.

Sistema	Ángulos (grados)			Diferencia ángulo 90°		
	x-y	z-y	x-z	$\Delta x-y$	$\Delta z-y$	$\Delta x-z$
NH ₄ ZnI ₃	99,2	74,5	80,3	9,2	15,5	9,7
MAZnI ₃	101,2	94,7	133,8	11,2	4,7	43,8
DMAZnI ₃	77,8	77,2	63,4	12,2	12,8	26,6
NH ₄ GeI ₃	94,1	87,5	92,0	4,1	2,5	2,0
MAGEI ₃	93,1	89,4	98,5	3,1	0,6	8,5
DMAGEI ₃	90,9	90,2	91,0	0,9	0,2	1,0
NH ₄ SnI ₃	90,7	88,3	90,4	0,7	1,7	0,4
MASnI ₃	89,5	87,6	92,3	0,5	2,4	2,3
DMASnI ₃	89,8	88,3	89,3	0,2	1,7	0,7
NH ₄ EuI ₃	90,0	90,0	93,0	0,0	0,0	3,0
MAEuI ₃	91,6	86,2	94,2	1,6	3,8	4,2
DMAEuI ₃	0,1	88,6	92,8	1,8	1,4	2,8

En el primer subapartado se calcularon los factores t y μ para todos los posibles sistemas, dichos parámetros ya preveían que, en el caso de los cationes más pequeños como el Zn²⁺, la estructura estaría altamente distorsionada como se puede observar en la tabla 4.

En el caso de los restantes iones (Ge²⁺, Sn²⁺ y Eu²⁺), los tres retienen en un buen grado la estructura de alta simetría. Entre ellos, el que lo hace en menor medida es el Ge²⁺, especialmente cuando el ion usado es el amonio. Siguiendo con los objetivos propuestos, se calcularán las propiedades eléctricas para los restantes sistemas ASnI₃ como posibles candidatos a la sustitución del plomo. Para observar las tendencias del Eu²⁺, los sistemas AEuI₃ también serán estudiados.

4.2.3. Características de los sistemas ASnI_3 y AEuI_3

Aunque la mejor manera para encontrar un buen candidato como sustituyente del Pb^{2+} en el caso de los sistemas con Sn^{2+} , o el mejor sistema posible para su uso en otros dispositivos optoelectrónicos en el caso del Eu^{2+} , sería el cálculo de las propiedades ópticas para todos los sistemas ASnI_3 y AEuI_3 . Para una mayor optimización del tiempo de cálculo computacional, se representarán las bandas electrónicas, PDOS y las características de la red cristalina de todos los sistemas ASnI_3 y AEuI_3 . Posteriormente se elegirá el mejor ejemplo de sistema del grupo de materiales con Sn^{2+} para observar sus características ópticas.

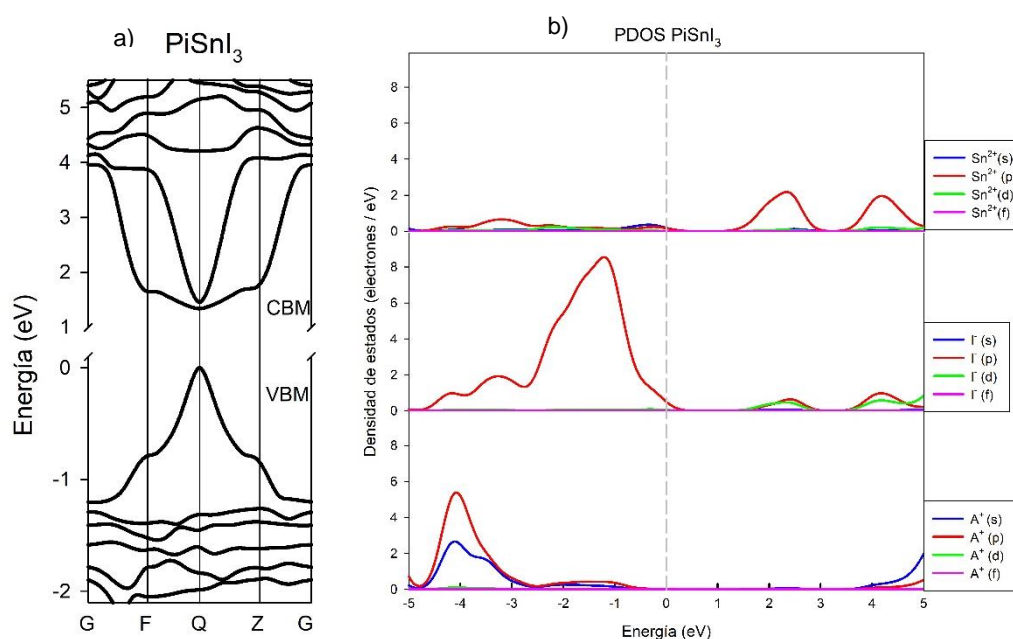


Figure 8. Estructura de la banda electrónica. b) PDOS. Ambas para la celda cúbica calculados mediante DFT-PBE

En la figura 8a, se observa a modo de ejemplo el perfil de la banda electrónica para PiSnI_3 , los demás perfiles para los sistemas recogidos en la tabla 4 se muestran en el anexo 2. Como vemos, en todos los casos se mantiene la estructura de bandas electrónicas para la VBM y la CBM, así como su poco carácter lineal. En todas las estructuras presentadas la banda prohibida es formada por picos tanto en el VBM como en el CBM. Las bandas cercanas del VBM y el CBM si presentan mayor diferencia con el cambio del catión orgánico A^+ . Como pasa en el caso del Pb^{2+} , no participan directamente en la formación de la E_g . En todos los sistemas el E_g ocurre en el punto Q de la zona de Brillouin, los diferentes valores de la E_g para cada sistema se muestran en la tabla 5.

A modo de ejemplo en la figura 8b, donde se representa la densidad de estados parcial (PDOS) para el sistema PiSnI_3 , observamos como la VBM, está formada únicamente por estados p- Γ . La CBM está compuesta mayoritariamente por estados p- Sn^{2+} y también en

menor medida por estados s-l⁻ y p-l⁻. Tendencia que se repite para todos los sistemas presentados de estaño (anexo 3).

En la tabla 5 se presentan las distorsiones de la estructura que presenta cada sistema con Sn²⁺. Como la red de octaedros Snl₆ es constante para todos ellos, las distorsiones dentro de todas las estructuras vienen marcada por la influencia del catión orgánico.

Tabla 5. Columna 1, composición de sistemas; columna 2, energía de la banda prohibida; columna 3, ángulos de enlace entre el metal y los tres aniones en las coordenadas positivas (l+X, l+Z y l+Y) y columna 4, diferencia entre los ángulos dados con un ángulo de 90

Sistema	E _g	Ángulos (grados)			Diferencia ángulo 90°		
		x-y	z-y	x-z	Δx-y	Δz-y	Δx-z
NH ₄ Snl ₃	1,31	90,7	88,3	90,4	0,7	1,7	0,4
HASnl ₃	1,366	89,3	88,8	94,6	0,7	1,2	4,6
MASnl ₃	1,383	89,5	87,6	92,3	0,5	2,4	2,3
DASnl ₃	1,356	92,1	87,4	92,0	2,1	2,6	2,0
AzSnl ₃	1,286	89,0	91,3	91,3	1,0	1,3	1,3
FASnl ₃	1,324	89,3	92,3	86,8	0,7	2,3	3,2
ImSnl ₃	1,282	87,7	92,9	88,6	2,3	2,9	1,4
DMASnl ₃	1,270	89,8	88,3	89,3	0,2	1,7	0,7
PiSnl ₃	1,338	92,1	87,4	92,0	2,1	2,6	2,0
EASnl ₃	1,375	92,5	86,8	92,3	2,5	3,2	2,3
GSnl ₃	1,463	97,6	84,1	87,8	7,6	5,9	2,2
TMASnl ₃	1,506	97,6	91,1	80,4	7,6	1,1	9,6

Por otro lado, en las distorsiones del octaedro en todos los casos hay como mínimo dos ángulos con una distorsión superior a 1°, a excepción del NH₄Snl₃. Podemos clasificar las distorsiones en tres grupos según el grado de distorsión de los tres ángulos. Los sistemas NH₄Snl₃, MASnl₃, DMASnl₃ y EASnl₃, presentan una distorsión mayor en un ángulo mientras la desviación de los otros dos ángulos es parecida.

En el caso de los sistemas HASnl₃, FASnl₃, GSnl₃ y TMASnl₃ ninguno de los tres ángulos tiene un valor parecido y la desviación va creciendo entre ellos, habiendo como mínimo una diferencia de un grado entre cada ángulo.

Por último, los sistemas DASnl₃, AzSnl₃, ImSnl₃ y PiSnl₃, aunque también presentan desviaciones para todos los ángulos estas son parecidas entre sí. Cabe esperar que fuesen las estructuras menos tensionadas, aunque hacen falta más datos para conocer si se espera que cristalicen en una estructura cúbica o en otra con un mayor desorden.

En la tabla 5 también se puede observar la relación entre la E_g y el radio catiónico de A⁺. El valor de MASnl₃ es de 1,4 eV en comparación con el valor experimental de 1,2 eV⁵³. Esta

diferencia de los valores es la esperada debido a la subestimación por parte del funcional usado⁷⁹.

Se observa que el aumento de E_g con el radio de A^+ no es lineal y hay fluctuaciones claras dentro de la serie de compuestos. Pasa lo mismo para la diferencia de grados con el ángulo de 90° . Sí existe una relación entre los valores de la banda prohibida y el grado de desorden. Las fluctuaciones de ambos valores siguen tendencias parecidas: el radio del catión orgánico influye por igual a ambas características.

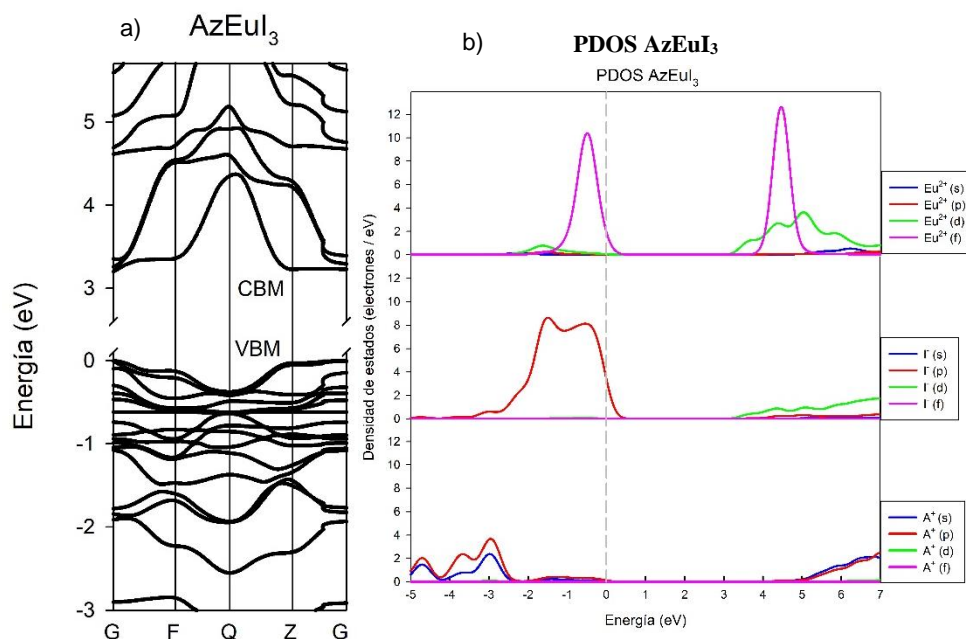


Figura 9. a) Estructura de la banda electrónica. b) PDOS. Ambas para la celda cúbica calculados mediante DFT-PBE estos cálculos no presentan dispersión.

En la figura 9a, se observa como ejemplo, el perfil de bandas electrónicas para el sistema $AzEuI_3$, los demás perfiles de bandas se recogen en el anexo 4. Al igual que con el Sn^{2+} , se mantiene la estructura de bandas electrónicas para la VBM y la CBM, así como su poco carácter lineal. En todos los sistemas el E_g ocurre en el punto Gamma de la zona de Brillouin, correspondiente al punto de origen (0,0,0), los diferentes valores de E_g para cada sistema se muestran en la tabla 5. En este caso si hay una mayor diferencia en los perfiles de bandas que componen el E_g . En especial en la VBM en el caso de $FAEuI_3$, $GEuI_3$ y $TMAEuI_3$. En este último sistema, $TMAEuI_3$ la CBM también presenta un perfil diferente comparado con los demás sistemas $AEuI_3$.

Como podemos ver en la figura 9b, donde se representa la densidad de estados parcial (PDOS) para el sistema $AzEuI_3$ como ejemplo, observamos como la VBM, está compuesta de igual manera por estados aportados por f- Eu^{2+} y p-I. Cómo podemos ver en el anexo 5, en algunos casos la CBM si tiene una pequeña contribución de estados de los orbitales s y p por parte del catión orgánico A^+ .

En este caso, el catión orgánico A⁺ si interacciona con la E_g debido a que aporta bandas con energías cercanas a las bandas del Eu²⁺ en la CBM. Esta diferencia con respecto al Sn²⁺ se debe a que los orbitales de la VBM, y por ende los estados posibles aportados por estos se encuentran a una mayor energía en el caso del Eu²⁺.

En la tabla 6 se presentan las distorsiones de la estructura que presenta cada sistema AEu₃. Como en el anterior caso, presentan tendencias de desviación de ángulos parecidas al Sn²⁺, aunque en este caso son muchos menos los compuestos que presentan los tres ángulos con poca distorsión.

Tabla 6. Columna 1, composición de sistemas; columna 2, energía de la banda prohibida; columna 3, ángulos de enlace entre el metal y los tres aniones en las coordenadas positivas (l_{+x}, l_{+z} y l_{+y}) y columna 4, diferencia entre los ángulos dados con un ángulo de 90 grados para la celda cúbica. Calculados mediante DFT-PBE, sin corrección de dispersión.

Sistema	E _g	Ángulos (grados)			Diferencia ángulo 90°		
		x-y	z-y	x-z	Δx-y	Δz-y	Δx-z
NH ₄ Eu ₃	3,140	90,0	90,0	93,0	0,0	0,0	3,0
HAEu ₃	3,231	88,8	89,2	98,0	1,2	0,8	8,0
MAEu ₃	3,158	91,6	86,2	94,2	1,6	3,8	4,2
DAEu ₃	3,228	95,0	86,9	93,1	5,0	3,1	3,1
AzEu ₃	3,202	92,6	88,1	92,4	2,6	1,9	2,4
FAEu ₃	2,738	85,9	91,7	88,5	4,1	1,7	1,5
ImEu ₃	2,984	84,2	90,2	89,5	5,8	0,2	0,5
DMAEu ₃	3,151	88,2	88,6	92,8	1,8	1,4	2,8
PiEu ₃	3,155	99,3	93,4	92,7	9,3	3,4	2,7
EAEu ₃	3,108	93,9	86,1	92,0	3,9	3,9	2,0
GEu ₃	3,156	94,4	97,7	87,1	4,4	7,7	2,9
TMAEu ₃	3,084	90,5	80,4	96,5	0,5	9,6	6,5

Los sistemas que presentan una distorsión mayor en un ángulo mientras la desviación de los otros dos ángulos es parecida son muchos más que en el caso anterior: NH₄Eu₃, HAEu₃, DAEu₃, FAEu₃, ImEu₃ y EAEu₃.

En el caso de los sistemas MAEu₃, GEu₃ y TMAEu₃ la desviación entre los tres ángulos no son similares, habiendo como mínimo una diferencia de un grado entre cada ángulo. Al igual que en el caso del Sn²⁺ los sistemas más tensionados estructuralmente son aquellos con los cationes orgánicos más grandes G⁺ y TMA⁺.

Por último, los sistemas AzEu₃ y DMAEu₃, aunque también presentan desviaciones para todos los ángulos estas son parecidas entre sí. Al ser los sistemas menos tensionados se espera que adopten la estructura tipo perovskita con mayor facilidad.

4.2.4. Propiedades ópticas de PiSnI_3 .

Para un estudio más detallado de las propiedades de absorción solar, se calcula la función dieléctrica y la conductividad óptica del sistema PiSnI_3 a modo de ejemplo. La estructura es elegida por presentar una banda prohibida razonable y poseer poca distorsión en la celda unidad del cristal. La figura 10 presenta la conductividad óptica del sistema y en el anexo 6 puede observarse la función dieléctrica del material.

En la figura 10 podemos observar el comportamiento de la conductividad óptica en las tres direcciones del espacio. Todas ellas presentan máximos y mínimos en los mismos puntos por lo que cabe esperar que el paso de la luz dentro del material presente un comportamiento isotrópico. Aun así, las intensidades dentro de los máximos y mínimos si son diferentes dependiendo del eje de la polarización de la luz presentando pequeñas diferencias.

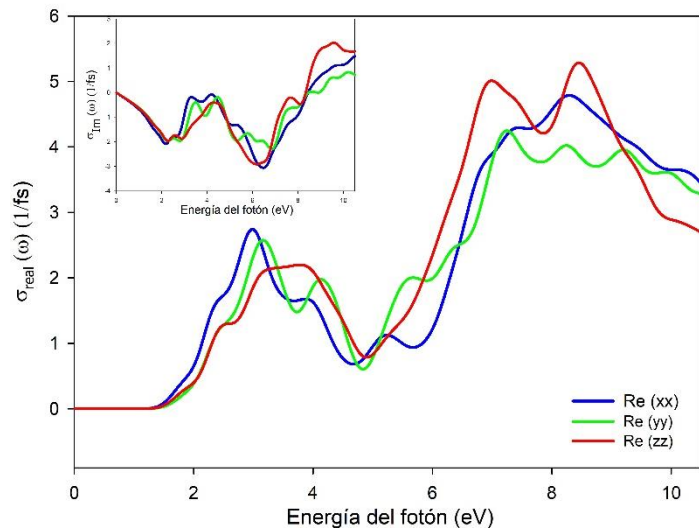


Figura 10. Conductividad óptica calculada mediante DFT-PBE.

En la representación real de las tres funciones de conductividad presentan un máximo relativo alrededor de los 3 eV. Sin embargo, el material empieza su adsorción sobre los 1,8 eV concordante con los resultados obtenidos en el diagrama de bandas.

Entre los 7 y 9 eV, las tres funciones de conductividad óptica direccionales presentan el máximo en la función. Sin embargo, el máximo tiene una posición e intensidad distinta para cada eje. El valor más alto para la conductividad óptica entre las tres direcciones se presenta en el eje Z que además contiene un doble pico. De las tres direcciones del espacio aquella que tiene una menor interacción entre los fotones y los electrones del sistema es el eje Y.

Es decir, se espera que el sistema sea isotrópico, aunque presente ligeramente una menor conductividad a lo largo del eje X. Por otro lado, los cálculos computacionales también predicen que el sistema podría absorber los fotones en el rango del ultravioleta lejano.

5. Conclusiones

En la actualidad existe un creciente interés en el desarrollo de alternativas energéticas limpias con un menor impacto sobre el medio ambiente. El desarrollo de nuevos métodos y materiales para la obtención de energía solar se ha convertido en una línea de investigación importante. La aparición de perovskitas híbridas de haluro de plomo APbX_3 , en el campo de las placas solares se ha interpuesto como uno de los materiales más prometedores para sustituir los dispositivos más caros inorgánicos. Sin embargo, estas estructuras presentan problemas de estabilidad y un riesgo para el medioambiente por la presencia de plomo en su estructura.

En este TFG se han explorado a nivel teórico un conjunto amplio de materiales (1425 estructuras) como candidatos de sustitución de plomo dentro de las estructuras de perovskitas híbridas. Las estructuras preliminares se discriminaron en primer lugar con la parametrización de los factores de Goldsmith y octaédrico y en segundo lugar mediante la obtención de las características electrónicas, estructurales y ópticas realizadas por cálculos computacionales.

Con la metodología de discriminación empleado observamos como todos los sistemas propuestos con composición ASnI_3 (tabla 4), presentan unas cualidades electrónicas y estructurales adecuadas. Las distorsiones estructurales son bajas, y los perfiles de banda que componen la banda prohibida tienen un carácter dispersivo. El ancho de la banda prohibida predicho se encuentra entre 1,3 y 1,5 eV. Teniendo en cuenta estos resultados, se considera conveniente futuros estudios sobre las propiedades ópticas de estos sistemas.

Por otro lado, el estudio de las características de los sistemas AEuI_3 (tabla 5), muestra su potencial para la aplicación en otros dispositivos optoelectrónicos. Al igual que en el Pb^{2+} y el Sn^{2+} los datos computacionales predicen una estructura de la banda electrónica muy dispersiva con tendencias favorables a adoptar la estructura de tipo perovskita. Todos ellos son semiconductores con un rango de anchos de banda de 2,7 a 3,2 eV.

6. Bibliografía

1. Timilsina, G. R., Kurdgelashvili, L., & Narbel, P. A. (2012). Solar energy: Markets, economics and policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 449–465.
2. Shafiee, S., & Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, 37(1), 181–189.
3. Bisquert, J. (2008). The two sides of solar energy. *Nature Photonics*, 2(11), 648–649.
4. Kazim, S., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & Ahmad, S. (2014). Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(11), 2812–2824.
5. Green, M. A., & Bein, T. (2015). Perovskite cells charge forward. *Nature Materials*, 14(6), 559–561.
6. Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506–514.
7. Grätzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13(9), 838–842.
8. Xing, G., Mathews, N., Lim, S. S., Yantara, N., Liu, X., Sabba, D., Grätzel, M., Mhaisalkar, S., & Sum, T. C. (2014). Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials*, 13(5), 476–480.
9. Tan, Z. K., Moghaddam, R. S., Lai, M. L., Docampo, P., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A., Pazos, L. M., Credgington, D., Hanusch, F., Bein, T., Snaith, H. J., & Friend, R. H. (2014). Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology*, 9(9), 687–692.
10. Chin, X. Y., Cortecchia, D., Yin, J., Bruno, A., & Soci, C. (2015). Lead iodide perovskite light-emitting field-effect transistor. *Nature Communications*, 6(1).
11. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051.
12. Jeong, J., Kim, M., Seo, J., Lu, H., Ahlawat, P., Mishra, A., Yang, Y., Hope, M. A., Eickemeyer, F. T., Kim, M., Yoon, Y. J., Choi, I. W., Darwich, B. P., Choi, S. J., Jo, Y., Lee, J. H., Walker, B., Zakeeruddin, S. M., Emsley, L., Kim, J. Y. (2021). Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. *Nature*, 592(7854), 381–385.
13. Yin, W. J., Yang, J. H., Kang, J., Yan, Y., & Wei, S. H. (2015). Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8926–8942.
14. 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. (2016). Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 323–356.
15. Hailegnaw, B., Kirmayer, S., Edri, E., Hodes, G., & Cahen, D. (2015). Rain on Methylammonium Lead Iodide Based Perovskites: Possible Environmental Effects of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(9), 1543–1547.
16. Zhang, F., Ma, Z., Shi, Z., Chen, X., Wu, D., Li, X., & Shan, C. (2021). Recent Advances and Opportunities of Lead-Free Perovskite Nanocrystal for Optoelectronic Application. *Energy Material Advances*, 2021, 1–38.
17. Giustino, F., & Snaith, H. J. (2016). Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 1(6), 1233–1240.
18. Shi, Z., Guo, J., Chen, Y., Li, Q., Pan, Y., Zhang, H., Xia, Y., & Huang, W. (2017). Lead-Free Organic-Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Materials*, 29(16), 1605005.
19. Yang, S., Fu, W., Zhang, Z., Chen, H., & Li, C. Z. (2017). Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11462–11482.
20. Xu, P., Chen, S., Xiang, H. J., Gong, X. G., & Wei, S. H. (2014). Influence of Defects and Synthesis Conditions on the Photovoltaic Performance of Perovskite Semiconductor CsSnI₃. *Chemistry of Materials*, 26(20), 6068–6072.
21. Hoefler, S. F., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 148(5), 795–826.
22. Lyu, M., Yun, J., Chen, P., Hao, M., & Wang, L. (2017). Addressing Toxicity of Lead: Progress and Applications of Low-Toxic Metal Halide Perovskites and Their Derivatives. *Advanced Energy Materials*, 7(15), 1602512.
23. Ming, W., Shi, H., & Du, M. H. (2016). Large dielectric constant, high acceptor density, and deep electron traps in perovskite solar cell material CsGeI₃. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(36), 13852–13858.
24. Hong, F., Saparov, B., Meng, W., Xiao, Z., Mitzi, D. B., & Yan, Y. (2016). Viability of Lead-Free Perovskites with Mixed Chalcogen and Halogen Anions for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(12), 6435–6441.
25. WHO. Página web: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> (accedido el 5 Febrero 2022).
26. Da, P., & Zheng, G. (2017). Tailoring interface of lead-halide perovskite solar cells. *Nano Research*, 10(5), 1471–1497.
27. Sani, F., Shafie, S., Lim, H., & Musa, A. (2018). Advancement on Lead-Free Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells: A Review. *Materials*, 11(6), 1008.
28. Collavini, S., Völker, S. F., & Delgado, J. L. (2015). Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(34), 9757–9759.
29. Piprek, J. (2017). *Handbook of Optoelectronic Device Modeling and Simulation* (1.^a ed., Vol. 2). Taylor & Francis.
30. Kim, H. S., Mora-Sero, I., Gonzalez-Pedro, V., Fabregat-Santiago, F., Juarez-Perez, E. J., Park, N. G., & Bisquert, J. (2013). Mechanism of carrier

- accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nature Communications*, 4(1).
31. Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*, 338(6107), 643–647.
 32. M. D. Graef, M. McHenry, Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry 2007, Cambridge University Press.
 33. Hu, K. L., Kurmoo, M., Wang, Z., & Gao, S. (2009). Metal-Organic Perovskites: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[C(NH_2)_3][M^{II}(HCOO)_3]$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu,$ and Zn ; $C(NH_2)_3=$ Guanidinium). *Chemistry - A European Journal*, 15(44), 12050–12064.
 34. Nagane, S., Bansode, U., Game, O., Chhatre, S., & Ogale, S. (2014). $CH_3NH_3Pb_{(3-x)}(BF_4)_x$: molecular ion substituted hybrid perovskite. *Chemical Communications*, 50(68), 9741.
 35. Hendon, C. H., & Walsh, A. (2015). Chemical principles underpinning the performance of the metal-organic framework HKUST-1. *Chemical Science*, 6(7), 3674–3683.
 36. Jiang, Q., Rebollar, D., Gong, J., Piacentino, E. L., Zheng, C., & Xu, T. (2015). Pseudohalide-Induced Moisture Tolerance in Perovskite $CH_3NH_3Pb(SCN)_2I$ Thin Films. *Angewandte Chemie*, 127(26), 7727–7730.
 37. Yin, W. J., Shi, T., & Yan, Y. (2014). Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, 26(27), 4653–4658.
 38. Yin, W. J., Shi, T., & Yan, Y. (2015). Superior Photovoltaic Properties of Lead Halide Perovskites: Insights from First-Principles Theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10), 5253–5264.
 39. Filip, M. R., Eperon, G. E., Snaith, H. J., & Giustino, F. (2014). Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature Communications*, 5(1).
 40. Amat, A., Mosconi, E., Ronca, E., Quarti, C., Umari, P., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & de Angelis, F. (2014). Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Letters*, 14(6), 3608–3616.
 41. Yin, W. J., Shi, T., & Yan, Y. (2014). Unusual defect physics in $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters*, 104(6), 063903.
 42. Giorgi, G., Fujisawa, J. I., Segawa, H., & Yamashita, K. (2013). Small Photocurrent Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(24), 4213–4216.
 43. Lee, J. H., Bristowe, N. C., Lee, J. H., Lee, S. H., Bristowe, P. D., Cheetham, A. K., & Jang, H. M. (2016). Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4259–4266.
 44. Lee, J. H., Bristowe, N. C., Bristowe, P. D., & Cheetham, A. K. (2015). Role of hydrogen-bonding and its interplay with octahedral tilting in $CH_3NH_3PbI_3$. *Chemical Communications*, 51(29), 6434–6437.
 45. Motta, C., El-Mellouhi, F., Kais, S., Tabet, N., Alharbi, F., & Sanvito, S. (2015). Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite $CH_3NH_3PbI_3$. *Nature Communications*, 6(1).
 46. Jono, R., & Segawa, H. (2019). Theoretical Study of the Band-gap Differences among Lead Triiodide Perovskite Materials: $CsPbI_3$, $MAPbI_3$, and $FAPbI_3$. *Chemistry Letters*, 48(8), 877–880.
 47. Goldschmidt, V. M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 14(21), 477–485.
 48. Kim, H. S., Im, S. H., & Park, N. G. (2014). Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(11), 5615–5625.
 49. Travis, W., Glover, E. N. K., Bronstein, H., Scanlon, D. O., & Palgrave, R. G. (2016). On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, 7(7), 4548–4556.
 50. Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W. L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. G. (2015). Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47), 23829–23832.
 51. Feng, J., & Xiao, B. (2014). Crystal Structures, Optical Properties, and Effective Mass Tensors of $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = I$ and Br) Phases Predicted from HSE06. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(7), 1278–1282.
 52. Slavney, A. H., Hu, T., Lindenberg, A. M., & Karunadasa, H. I. (2016). A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 138(7), 2138–2141.
 53. Wang, M., Wang, W., Ma, B., Shen, W., Liu, L., Cao, K., Chen, S., & Huang, W. (2021). Lead-Free Perovskite Materials for Solar Cells. *Nano-Micro Letters*, 13(1).
 54. Hoefler, S. F., Trimmel, G., & Rath, T. (2017). Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 148(5), 795–826.
 55. Xiao, Z., Song, Z., & Yan, Y. (2019). From Lead Halide Perovskites to Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives. *Advanced Materials*, 31(47), 1803792.
 56. Sun, Y. Y., Shi, J., Lian, J., Gao, W., Agiorgousis, M. L., Zhang, P., & Zhang, S. (2016). Discovering lead-free perovskite solar materials with a split-anion approach. *Nanoscale*, 8(12), 6284–6289.
 57. Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of $p-n$ Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510–519.
 58. Li, T., Wang, X., Yan, Y., & Mitzi, D. B. (2018). Phase Stability and Electronic Structure of Prospective Sb-Based Mixed Sulfide and Iodide 3D Perovskite

- (CH₃NH₃)SbI₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(14), 3829–3833.
59. Greul, E., Petrus, M., Binek, A., Docampo, P., & Bein, T. (2017). Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19972–19981.
 60. Gao, W., Ran, C., Xi, J., Jiao, B., Zhang, W., Wu, M., Hou, X., & Wu, Z. (2018). High-Quality Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency. *ChemPhysChem*, 19(14), 1696–1700.
 61. Abulikemu, M., Ould-Chikh, S., Miao, X., Alarousu, E., Murali, B., Ngongang Ndjawa, G. O., Barbé, J., el Labban, A., Amassian, A., & del Gobbo, S. (2016). Optoelectronic and photovoltaic properties of the air-stable organohalide semiconductor (CH₃NH₃)₃BiI₂Br. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(32), 12504–12515.
 62. Zhang, Z., Li, X., Xia, X., Wang, Z., Huang, Z., Lei, B., & Gao, Y. (2017). High-Quality (CH₃NH₃)₃BiI₂Br Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64%. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(17), 4300–4307.
 63. Li, X., Li, B., Chang, J., Ding, B., Zheng, S., Wu, Y., Yang, J., Yang, G., Zhong, X., & Wang, J. (2018). (C₆H₅CH₂NH₃)₂CuBr₄: A Lead-Free, Highly Stable Two-Dimensional Perovskite for Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(6), 2709–2716.
 64. Butter, E. (1985). N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemistry of the elements. Pergamon press oxford 1984, 1542 seiten, 7 anhänge Preis: US \$ 34.95. ISBN 0–08–022057–6. *Crystal Research and Technology*, 20(5), 662.
 65. Willett, R., Place, H., & Middleton, M. (1988). Crystal structures of three new copper (II) halide layered perovskites: structural, crystallographic, and magnetic correlations. *Journal of the American Chemical Society*, 110(26), 8639–8650.
 66. Yin, W. J., Shi, T., & Yan, Y. (2014). Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, 26(27), 4653–4658.
 67. Zhang, C., & Luo, X. (2020). DFT screening of metallic single-replacements for lead-free perovskites with intrinsic photovoltaic functionalities. *RSC Advances*, 10(40), 23743–23748.
 68. Filip, M. R., & Giustino, F. (2015). Computational Screening of Monovalent Lead Substitution in Organic–Inorganic Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 166–173.
 69. Körbel, S., Marques, M. A. L., & Botti, S. (2016). Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(15), 3157–3167.
 70. Shi, Z., Guo, J., Chen, Y., Li, Q., Pan, Y., Zhang, H., Xia, Y., & Huang, W. (2017). Lead-Free Organic-Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Materials*, 29(16), 1605005.
 71. Stoumpos, C. C., Frazer, L., Clark, D. J., Kim, Y. S., Rhim, S. H., Freeman, A. J., Ketterson, J. B., Jang, J. I., & Kanatzidis, M. G. (2015). Hybrid Germanium Iodide Perovskite Semiconductors: Active Lone Pairs, Structural Distortions, Direct and Indirect Energy Gaps, and Strong Nonlinear Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 137(21), 6804–6819.
 72. Umari, P., Mosconi, E., & de Angelis, F. (2014). Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications. *Scientific Reports*, 4(1).
 73. Ke, W., Stoumpos, C. C., Spanopoulos, I., Mao, L., Chen, M., Wasielewski, M. R., & Kanatzidis, M. G. (2017). Efficient Lead-Free Solar Cells Based on Hollow {en}MASnI₃ Perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 139(41), 14800–14806.
 74. Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H., & Kanatzidis, M. G. (2014). Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(6), 489–494.
 75. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865-3968
 76. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756.
 77. Grimme, J. Semiempirical GGA-type density functional constructed with long-range dispersion correction. *Comput. Chem.*, 2006, 27, 1787.
 78. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Z. Krist.* 220 (2005) 567-570.
 79. Hernández-Haro, N., Ortega-Castro, J., Martynov, Y. B., Nazmildinov, R. G. & Frontera, A. (2019). DFT prediction of band gap in organic-inorganic metal halide perovskites: An exchange-correlation functional benchmark study. *Chemical Physics*, 516, 225-231.
 80. Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, K. An extended Tolerance Factor Approach for Organic-Inorganic Perovskite. *Chem. Sci.* 2015, 6, 3430–3433.
 81. Haynes, W. M. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (9.^a ed.). Amsterdam University Press.
 82. Leyssens, L., Vinck, B., van der Straeten, C., Wuyts, F., & Maes, L. (2017). Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, 387, 43–56.
 83. Zhou, H., Cui, X., Yuan, C., Cui, J., Shi, S., He, G., Wang, Y., Wei, J., Pu, X., Li, W., Zhang, D., Wang, J., Ren, X., Ma, H., Shao, X., Wei, X., Zhao, J., Zhang, X., & Yin, J. (2018). Band-Gap Tuning of Organic–Inorganic Hybrid Palladium Perovskite Materials for a Near-Infrared Optoelectronics Response. *ACS Omega*, 3(10), 13960–13966.

Anexos

Anexo 1. Factores t y μ

$B^{2+} = Be^{2+}$						$B^{2+} = Mg^{2+}$					
	μ						μ				
	X^-						X^-				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,349	0,249	0,230	0,205	0,206		0,558	0,398	0,367	0,327	0,330
	t						t				
	X^-						X^-				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	1,118	1,023	1,003	0,977	0,979	Amonio	0,967	0,914	0,902	0,886	0,888
Hidroxilamonio	1,402	1,242	1,209	1,163	1,167	Hidroxilamonio	1,214	1,110	1,087	1,056	1,058
Metilamonio	1,406	1,245	1,212	1,166	1,170	Metilamonio	1,217	1,112	1,090	1,058	1,061
Hidrazinio	1,406	1,245	1,212	1,166	1,170	Hidrazinio	1,217	1,112	1,090	1,058	1,061
Azetidinio	1,540	1,349	1,309	1,254	1,258	Azetidinio	1,333	1,205	1,177	1,138	1,141
Formamidinio	1,552	1,358	1,317	1,262	1,266	Formamidinio	1,344	1,213	1,185	1,145	1,148
Imidazolio	1,573	1,374	1,332	1,275	1,280	Imidazolio	1,361	1,227	1,198	1,158	1,161
Dimetilamonio	1,630	1,417	1,373	1,313	1,317	Dimetilamonio	1,411	1,266	1,235	1,191	1,195
Pirrolidinio	1,630	1,417	1,373	1,313	1,317	Pirrolidinio	1,411	1,266	1,235	1,191	1,195
Etilamonio	1,638	1,424	1,379	1,318	1,323	Etilamonio	1,418	1,272	1,240	1,196	1,200
Guanidino	1,654	1,436	1,391	1,329	1,334	Guanidino	1,432	1,283	1,251	1,206	1,209
Tetrametilamonio	1,711	1,480	1,432	1,366	1,371	Tetrametilamonio	1,481	1,322	1,288	1,240	1,244
Tiazolio	1,825	1,568	1,514	1,441	1,446	Tiazolio	1,580	1,400	1,361	1,308	1,312
Piperazonio	1,833	1,574	1,520	1,446	1,452	Piperazonio	1,587	1,406	1,367	1,313	1,317
Tropolio	1,877	1,608	1,552	1,476	1,481	Tropolio	1,625	1,437	1,396	1,339	1,344
$B^{2+} = Ca^{2+}$						$B^{2+} = Sr^{2+}$					
	μ						μ				
	X^-						X^-				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,775	0,552	0,510	0,455	0,459		0,915	0,652	0,602	0,536	0,541
	t						t				
	X^-						X^-				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,849	0,823	0,817	0,809	0,809	Amonio	0,787	0,773	0,770	0,766	0,766
Hidroxilamonio	1,065	0,999	0,984	0,963	0,965	Hidroxilamonio	0,988	0,939	0,928	0,912	0,913
Metilamonio	1,068	1,002	0,987	0,966	0,967	Metilamonio	0,991	0,941	0,930	0,914	0,915
Hidrazinio	1,068	1,002	0,987	0,966	0,967	Hidrazinio	0,991	0,941	0,930	0,914	0,915
Azetidinio	1,170	1,085	1,065	1,039	1,041	Azetidinio	1,085	1,019	1,004	0,983	0,985
Formamidinio	1,180	1,092	1,073	1,045	1,047	Formamidinio	1,094	1,026	1,011	0,990	0,991
Imidazolio	1,195	1,105	1,085	1,056	1,058	Imidazolio	1,108	1,038	1,022	1,000	1,002
Dimetilamonio	1,238	1,140	1,118	1,087	1,090	Dimetilamonio	1,148	1,071	1,054	1,029	1,031
Pirrolidinio	1,238	1,140	1,118	1,087	1,090	Pirrolidinio	1,148	1,071	1,054	1,029	1,031
Etilamonio	1,244	1,145	1,123	1,092	1,094	Etilamonio	1,154	1,076	1,058	1,033	1,035
Guanidino	1,257	1,155	1,132	1,100	1,103	Guanidino	1,165	1,085	1,067	1,042	1,044
Tetrametilamonio	1,300	1,190	1,166	1,131	1,134	Tetrametilamonio	1,205	1,119	1,099	1,071	1,073
Tiazolio	1,386	1,261	1,233	1,193	1,196	Tiazolio	1,285	1,185	1,162	1,130	1,132
Piperazonio	1,393	1,266	1,237	1,198	1,201	Piperazonio	1,291	1,190	1,167	1,134	1,136
Tropolio	1,427	1,293	1,264	1,222	1,225	Tropolio	1,323	1,216	1,191	1,157	1,160

B ²⁺ = Ba ²⁺						B ²⁺ = Ge ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	1,047	0,746	0,689	0,614	0,619		0,566	0,403	0,372	0,332	0,335
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,737	0,732	0,731	0,729	0,729	Amonio	0,963	0,910	0,899	0,883	0,884
Hidroxilamonio	0,924	0,888	0,880	0,868	0,869	Hidroxilamonio	1,208	1,105	1,083	1,052	1,055
Metilamonio	0,927	0,891	0,882	0,870	0,871	Metilamonio	1,211	1,108	1,086	1,055	1,057
Hidrazinio	0,927	0,891	0,882	0,870	0,871	Hidrazinio	1,211	1,108	1,086	1,055	1,057
Azetidinio	1,015	0,964	0,953	0,936	0,937	Azetidinio	1,327	1,200	1,172	1,134	1,137
Formamidinio	1,023	0,971	0,959	0,942	0,943	Formamidinio	1,337	1,208	1,180	1,142	1,144
Imidazolio	1,037	0,982	0,970	0,952	0,953	Imidazolio	1,355	1,222	1,193	1,154	1,157
Dimetilamonio	1,074	1,014	1,000	0,980	0,982	Dimetilamonio	1,404	1,261	1,230	1,187	1,191
Pirrolidinio	1,074	1,014	1,000	0,980	0,982	Pirrolidinio	1,404	1,261	1,230	1,187	1,191
Etilamonio	1,079	1,018	1,004	0,984	0,986	Etilamonio	1,411	1,267	1,235	1,192	1,196
Guanidino	1,090	1,027	1,013	0,992	0,994	Guanidino	1,425	1,278	1,246	1,202	1,205
Tetrametilamonio	1,128	1,058	1,043	1,020	1,022	Tetrametilamonio	1,474	1,317	1,283	1,236	1,239
Tiazolio	1,203	1,121	1,102	1,076	1,078	Tiazolio	1,572	1,395	1,356	1,303	1,307
Piperazonio	1,208	1,126	1,107	1,080	1,082	Piperazonio	1,579	1,400	1,362	1,308	1,312
Tropolio	1,237	1,150	1,130	1,101	1,104	Tropolio	1,617	1,431	1,391	1,335	1,339
B ²⁺ = Sm ²⁺						B ²⁺ = Eu ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,922	0,657	0,607	0,541	0,546		0,907	0,646	0,597	0,532	0,537
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,784	0,771	0,768	0,763	0,764	Amonio	0,790	0,776	0,773	0,768	0,768
Hidroxilamonio	0,984	0,936	0,925	0,909	0,911	Hidroxilamonio	0,992	0,942	0,931	0,915	0,916
Metilamonio	0,987	0,938	0,927	0,912	0,913	Metilamonio	0,995	0,944	0,933	0,917	0,918
Hidrazinio	0,987	0,938	0,927	0,912	0,913	Hidrazinio	0,995	0,944	0,933	0,917	0,918
Azetidinio	1,081	1,016	1,001	0,980	0,982	Azetidinio	1,089	1,023	1,008	0,986	0,988
Formamidinio	1,089	1,023	1,008	0,987	0,988	Formamidinio	1,098	1,030	1,014	0,992	0,994
Imidazolio	1,103	1,035	1,019	0,997	0,999	Imidazolio	1,112	1,042	1,026	1,003	1,005
Dimetilamonio	1,143	1,068	1,051	1,026	1,028	Dimetilamonio	1,153	1,075	1,057	1,032	1,034
Pirrolidinio	1,143	1,068	1,051	1,026	1,028	Pirrolidinio	1,153	1,075	1,057	1,032	1,034
Etilamonio	1,149	1,072	1,055	1,030	1,032	Etilamonio	1,158	1,080	1,062	1,037	1,038
Guanidino	1,160	1,082	1,064	1,039	1,041	Guanidino	1,170	1,089	1,071	1,045	1,047
Tetrametilamonio	1,200	1,115	1,095	1,068	1,070	Tetrametilamonio	1,210	1,122	1,102	1,074	1,076
Tiazolio	1,280	1,181	1,158	1,126	1,129	Tiazolio	1,291	1,189	1,166	1,133	1,136
Piperazonio	1,286	1,186	1,163	1,131	1,133	Piperazonio	1,296	1,194	1,170	1,137	1,140
Tropolio	1,317	1,212	1,187	1,153	1,156	Tropolio	1,328	1,220	1,195	1,160	1,163

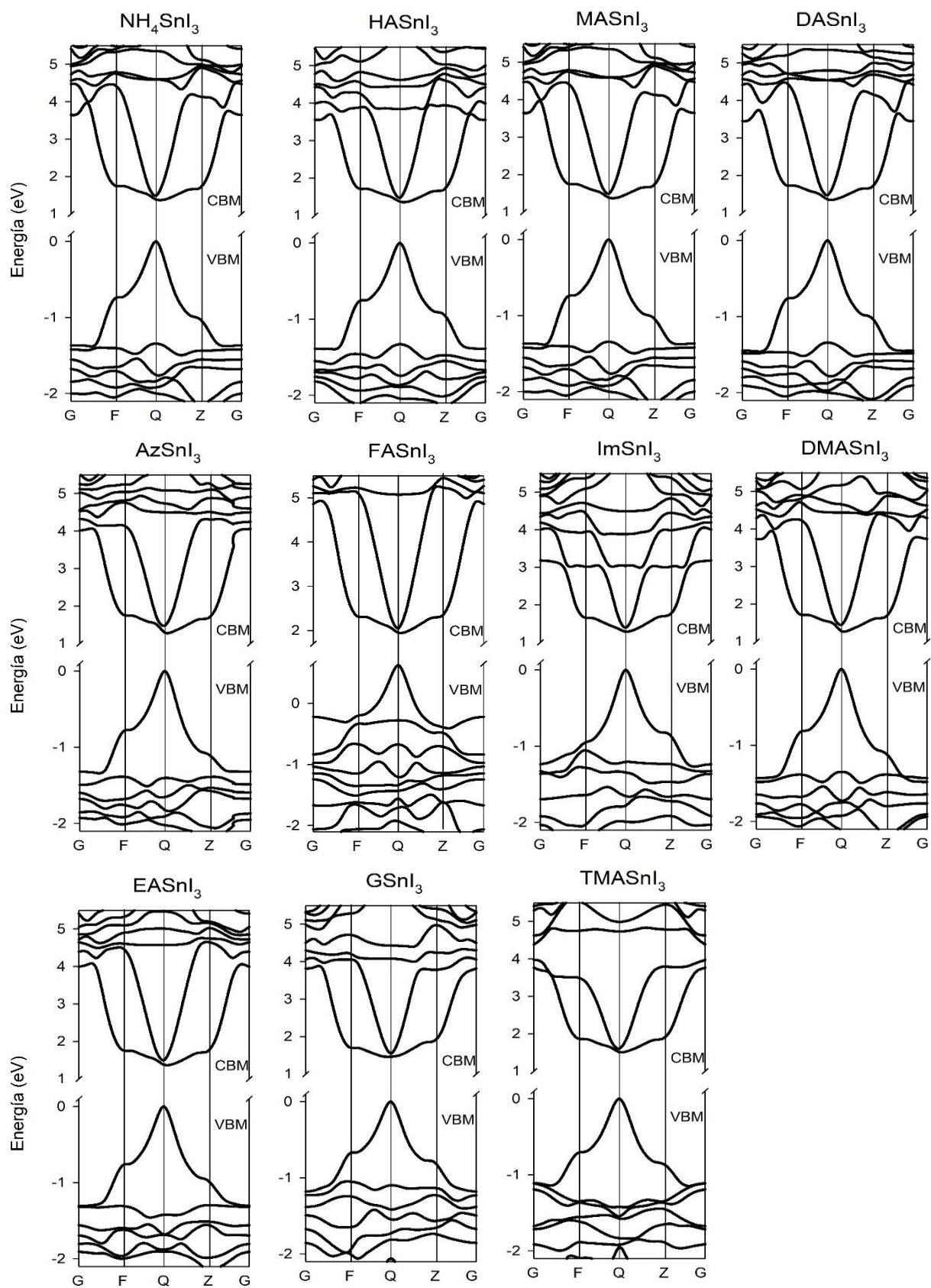
B ²⁺ = Yb ²⁺						B ²⁺ = Ti ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,791	0,564	0,520	0,464	0,468		0,667	0,475	0,439	0,391	0,394
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,842	0,817	0,812	0,804	0,804	Amonio	0,904	0,866	0,858	0,846	0,847
Hidroxilamonio	1,056	0,992	0,978	0,957	0,959	Hidroxilamonio	1,135	1,051	1,033	1,008	1,009
Metilamonio	1,059	0,994	0,980	0,960	0,961	Metilamonio	1,138	1,054	1,036	1,010	1,012
Hidrazinio	1,059	0,994	0,980	0,960	0,961	Hidrazinio	1,138	1,054	1,036	1,010	1,012
Azetidinio	1,160	1,077	1,058	1,032	1,034	Azetidinio	1,246	1,141	1,118	1,086	1,089
Formamidinio	1,169	1,084	1,065	1,039	1,041	Formamidinio	1,256	1,149	1,126	1,093	1,096
Imidazolio	1,185	1,097	1,077	1,050	1,052	Imidazolio	1,273	1,163	1,138	1,105	1,107
Dimetilamonio	1,227	1,132	1,110	1,080	1,083	Dimetilamonio	1,319	1,200	1,173	1,137	1,140
Pirrolidinio	1,227	1,132	1,110	1,080	1,083	Pirrolidinio	1,319	1,200	1,173	1,137	1,140
Etilamonio	1,234	1,137	1,115	1,085	1,087	Etilamonio	1,325	1,205	1,179	1,142	1,144
Guanidino	1,246	1,147	1,125	1,094	1,096	Guanidino	1,339	1,216	1,189	1,151	1,154
Tetrametilamonio	1,289	1,182	1,158	1,124	1,127	Tetrametilamonio	1,385	1,253	1,224	1,183	1,186
Tiazolio	1,374	1,252	1,224	1,186	1,189	Tiazolio	1,477	1,327	1,294	1,248	1,251
Piperazonio	1,381	1,257	1,229	1,190	1,193	Piperazonio	1,483	1,332	1,299	1,252	1,256
Tropolio	1,414	1,284	1,255	1,214	1,218	Tropolio	1,519	1,361	1,326	1,278	1,282
B ²⁺ = V ²⁺						B ²⁺ = Mn ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,612	0,436	0,403	0,359	0,362		0,643	0,459	0,423	0,377	0,381
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,935	0,889	0,879	0,866	0,867	Amonio	0,917	0,876	0,867	0,854	0,855
Hidroxilamonio	1,173	1,080	1,059	1,031	1,033	Hidroxilamonio	1,151	1,063	1,044	1,017	1,020
Metilamonio	1,176	1,082	1,062	1,033	1,036	Metilamonio	1,154	1,066	1,047	1,020	1,022
Hidrazinio	1,176	1,082	1,062	1,033	1,036	Hidrazinio	1,154	1,066	1,047	1,020	1,022
Azetidinio	1,288	1,172	1,147	1,112	1,114	Azetidinio	1,264	1,154	1,130	1,097	1,099
Formamidinio	1,299	1,180	1,155	1,119	1,121	Formamidinio	1,274	1,162	1,138	1,104	1,106
Imidazolio	1,316	1,194	1,167	1,130	1,133	Imidazolio	1,291	1,176	1,151	1,116	1,118
Dimetilamonio	1,363	1,232	1,203	1,164	1,167	Dimetilamonio	1,337	1,213	1,186	1,148	1,151
Pirrolidinio	1,363	1,232	1,203	1,164	1,167	Pirrolidinio	1,337	1,213	1,186	1,148	1,151
Etilamonio	1,370	1,237	1,209	1,168	1,171	Etilamonio	1,344	1,219	1,191	1,153	1,156
Guanidino	1,384	1,248	1,219	1,178	1,181	Guanidino	1,358	1,229	1,201	1,162	1,165
Tetrametilamonio	1,431	1,286	1,255	1,211	1,214	Tetrametilamonio	1,404	1,267	1,237	1,195	1,198
Tiazolio	1,526	1,363	1,327	1,277	1,281	Tiazolio	1,498	1,342	1,308	1,260	1,264
Piperazonio	1,533	1,368	1,332	1,282	1,286	Piperazonio	1,504	1,347	1,313	1,265	1,269
Tropolio	1,571	1,398	1,360	1,308	1,312	Tropolio	1,541	1,377	1,341	1,291	1,294

B ²⁺ = Fe ²⁺						B ²⁺ = Ni ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,473	0,337	0,311	0,277	0,280		0,535	0,381	0,352	0,314	0,317
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	1,023	0,955	0,941	0,921	0,923	Amonio	0,982	0,925	0,913	0,896	0,897
Hidroxilamonio	1,284	1,160	1,134	1,097	1,100	Hidroxilamonio	1,232	1,123	1,099	1,067	1,069
Metilamonio	1,288	1,163	1,136	1,100	1,102	Metilamonio	1,236	1,126	1,102	1,069	1,072
Hidrazinio	1,288	1,163	1,136	1,100	1,102	Hidrazinio	1,236	1,126	1,102	1,069	1,072
Azetidinio	1,410	1,259	1,227	1,183	1,186	Azetidinio	1,354	1,219	1,190	1,150	1,153
Formamidinio	1,422	1,268	1,235	1,190	1,194	Formamidinio	1,364	1,228	1,198	1,157	1,160
Imidazolio	1,440	1,283	1,249	1,203	1,206	Imidazolio	1,382	1,242	1,211	1,170	1,173
Dimetilamonio	1,492	1,324	1,288	1,238	1,242	Dimetilamonio	1,432	1,281	1,249	1,204	1,207
Pirrolidinio	1,492	1,324	1,288	1,238	1,242	Pirrolidinio	1,432	1,281	1,249	1,204	1,207
Etilamonio	1,500	1,329	1,293	1,243	1,247	Etilamonio	1,439	1,287	1,254	1,209	1,212
Guanidino	1,515	1,341	1,304	1,253	1,257	Guanidino	1,453	1,298	1,265	1,218	1,222
Tetrametilamonio	1,567	1,382	1,343	1,288	1,293	Tetrametilamonio	1,503	1,338	1,302	1,253	1,257
Tiazolio	1,671	1,464	1,420	1,359	1,364	Tiazolio	1,603	1,417	1,377	1,321	1,326
Piperazonio	1,678	1,470	1,425	1,364	1,369	Piperazonio	1,611	1,423	1,382	1,326	1,330
Tropolio	1,719	1,502	1,455	1,392	1,396	Tropolio	1,650	1,454	1,412	1,353	1,358
B ²⁺ = Cu ²⁺						B ²⁺ = Zn ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,566	0,403	0,372	0,332	0,335		0,574	0,409	0,378	0,336	0,339
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,963	0,910	0,899	0,883	0,884	Amonio	0,958	0,907	0,896	0,880	0,881
Hidroxilamonio	1,208	1,105	1,083	1,052	1,055	Hidroxilamonio	1,202	1,101	1,079	1,049	1,051
Metilamonio	1,211	1,108	1,086	1,055	1,057	Metilamonio	1,205	1,104	1,082	1,051	1,053
Hidrazinio	1,211	1,108	1,086	1,055	1,057	Hidrazinio	1,205	1,104	1,082	1,051	1,053
Azetidinio	1,327	1,200	1,172	1,134	1,137	Azetidinio	1,320	1,195	1,168	1,130	1,133
Formamidinio	1,337	1,208	1,180	1,142	1,144	Formamidinio	1,331	1,203	1,176	1,138	1,141
Imidazolio	1,355	1,222	1,193	1,154	1,157	Imidazolio	1,348	1,217	1,189	1,150	1,153
Dimetilamonio	1,404	1,261	1,230	1,187	1,191	Dimetilamonio	1,397	1,256	1,226	1,183	1,187
Pirrolidinio	1,404	1,261	1,230	1,187	1,191	Pirrolidinio	1,397	1,256	1,226	1,183	1,187
Etilamonio	1,411	1,267	1,235	1,192	1,196	Etilamonio	1,404	1,262	1,231	1,188	1,191
Guanidino	1,425	1,278	1,246	1,202	1,205	Guanidino	1,418	1,273	1,241	1,198	1,201
Tetrametilamonio	1,474	1,317	1,283	1,236	1,239	Tetrametilamonio	1,466	1,312	1,278	1,231	1,235
Tiazolio	1,572	1,395	1,356	1,303	1,307	Tiazolio	1,564	1,389	1,351	1,299	1,303
Piperazonio	1,579	1,400	1,362	1,308	1,312	Piperazonio	1,571	1,395	1,357	1,304	1,308
Tropolio	1,617	1,431	1,391	1,335	1,339	Tropolio	1,609	1,425	1,385	1,330	1,334

B ²⁺ = Pd ²⁺						B ²⁺ = Pt ²⁺					
	μ						μ				
	X ⁻						X ⁻				
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
	0,667	0,475	0,439	0,391	0,394		0,620	0,442	0,408	0,364	0,367
	t						t				
	X ⁻						X ⁻				
A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻	A ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	BF ₄ ⁻
Amonio	0,904	0,866	0,858	0,846	0,847	Amonio	0,930	0,886	0,876	0,863	0,864
Hidroxilamonio	1,135	1,051	1,033	1,008	1,009	Hidroxilamonio	1,167	1,076	1,056	1,028	1,030
Metilamonio	1,138	1,054	1,036	1,010	1,012	Metilamonio	1,171	1,078	1,058	1,030	1,032
Hidrazinio	1,138	1,054	1,036	1,010	1,012	Hidrazinio	1,171	1,078	1,058	1,030	1,032
Azetidinio	1,246	1,141	1,118	1,086	1,089	Azetidinio	1,282	1,168	1,143	1,108	1,110
Formamidinio	1,256	1,149	1,126	1,093	1,096	Formamidinio	1,292	1,176	1,150	1,115	1,118
Imidazolio	1,273	1,163	1,138	1,105	1,107	Imidazolio	1,309	1,189	1,163	1,127	1,129
Dimetilamonio	1,319	1,200	1,173	1,137	1,140	Dimetilamonio	1,357	1,227	1,199	1,160	1,163
Pirrolidinio	1,319	1,200	1,173	1,137	1,140	Pirrolidinio	1,357	1,227	1,199	1,160	1,163
Etilamonio	1,325	1,205	1,179	1,142	1,144	Etilamonio	1,363	1,233	1,204	1,164	1,167
Guanidino	1,339	1,216	1,189	1,151	1,154	Guanidino	1,377	1,244	1,214	1,174	1,177
Tetrametilamonio	1,385	1,253	1,224	1,183	1,186	Tetrametilamonio	1,424	1,281	1,250	1,207	1,210
Tiazolio	1,477	1,327	1,294	1,248	1,251	Tiazolio	1,519	1,357	1,322	1,273	1,277
Piperazonio	1,483	1,332	1,299	1,252	1,256	Piperazonio	1,526	1,363	1,327	1,278	1,281
Tropolio	1,519	1,361	1,326	1,278	1,282	Tropolio	1,563	1,393	1,355	1,303	1,307

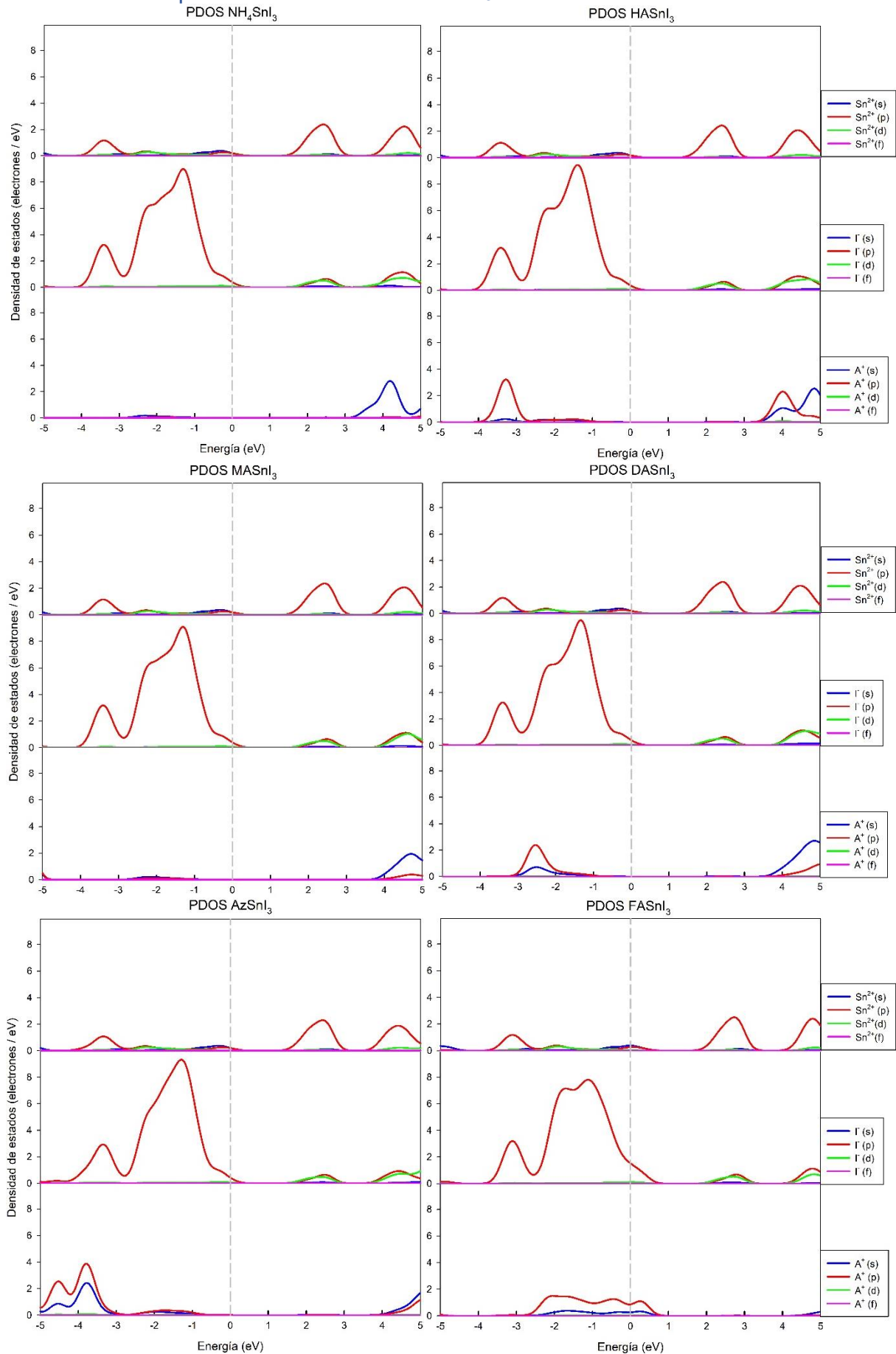
Presenta los valores para los factor octaedrico (μ) y de Goldsmith (t) para los sistemas ABX₃ con B²⁺ = Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ge²⁺, Sn²⁺, Sm²⁺, Eu²⁺, Yb²⁺, Ti²⁺, V²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺; A⁺ = amonio, hidroxilamonio, metilamonio, hidrazinio, azetidinio, formamidinio, imidazolio, dimetilamonio, pirrolidonio, etilamonio, guanidino, tetrametilamonio, tiazolio, piperazonio y tropolio y X⁻ = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ y BF₄⁻. Factor μ: Verde: 0,442 ≤ μ ≤ 0,895; naranja: μ < 0,442, μ > 0,895. Factor t: Verde: 0,800 ≤ t ≤ 1,000; Amarillo: 0,700 ≤ t < 0,800, 1,000 < t ≤ 1,100; naranja: t > 0,700, t > 1,100.

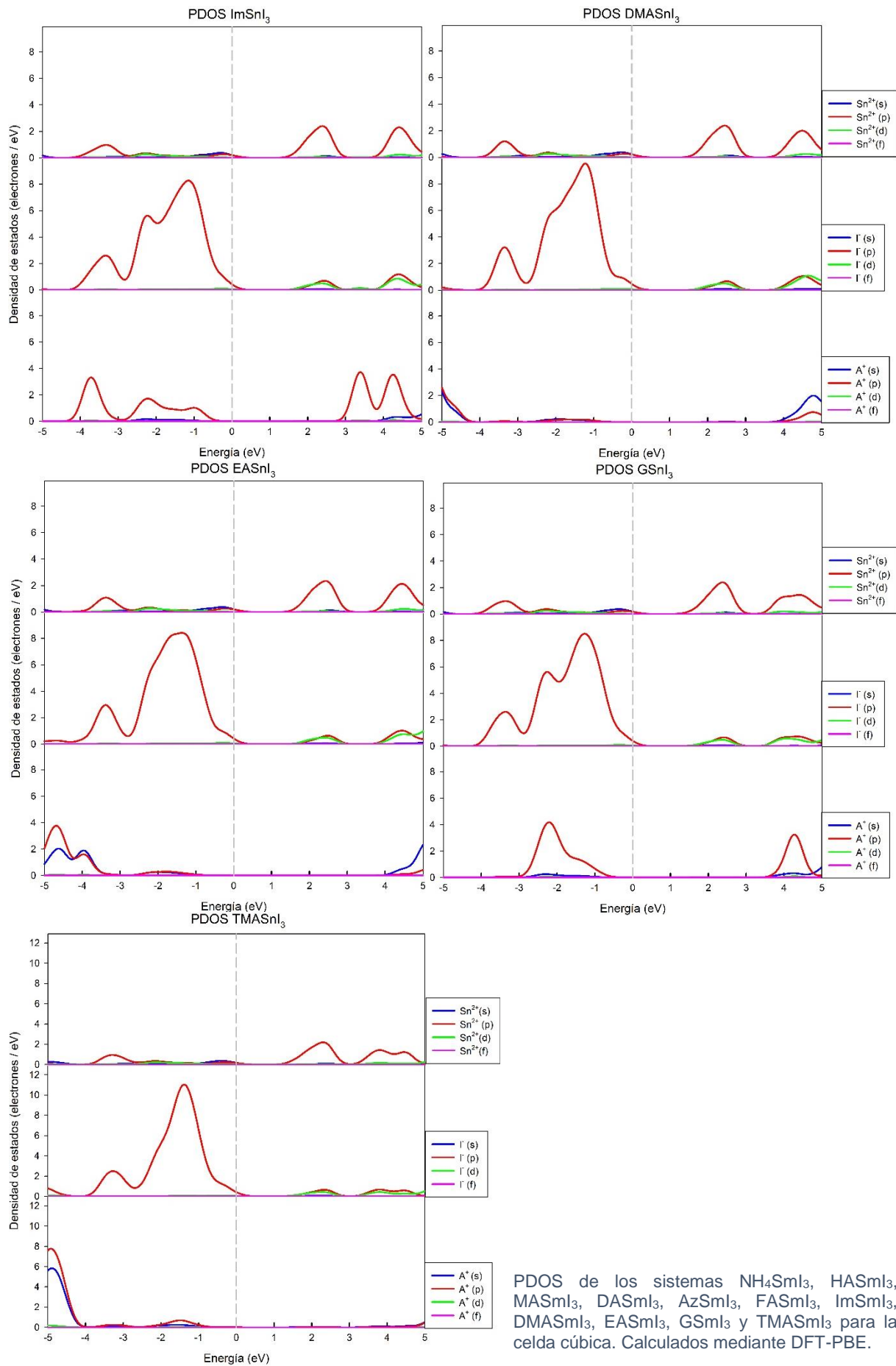
Anexo 2. Estructura de bandas para todos los sistemas $ASnI_3$



Bandas electrónicas de los sistemas NH_4SnI_3 , $HASnI_3$, $MASnI_3$, $DASnI_3$, $AzSnI_3$, $FASnI_3$, $ImSnI_3$, $DMASnI_3$, $EASnI_3$, $GSnI_3$ y $TMASnI_3$ para la celda cúbica. Calculados mediante DFT-PBE.

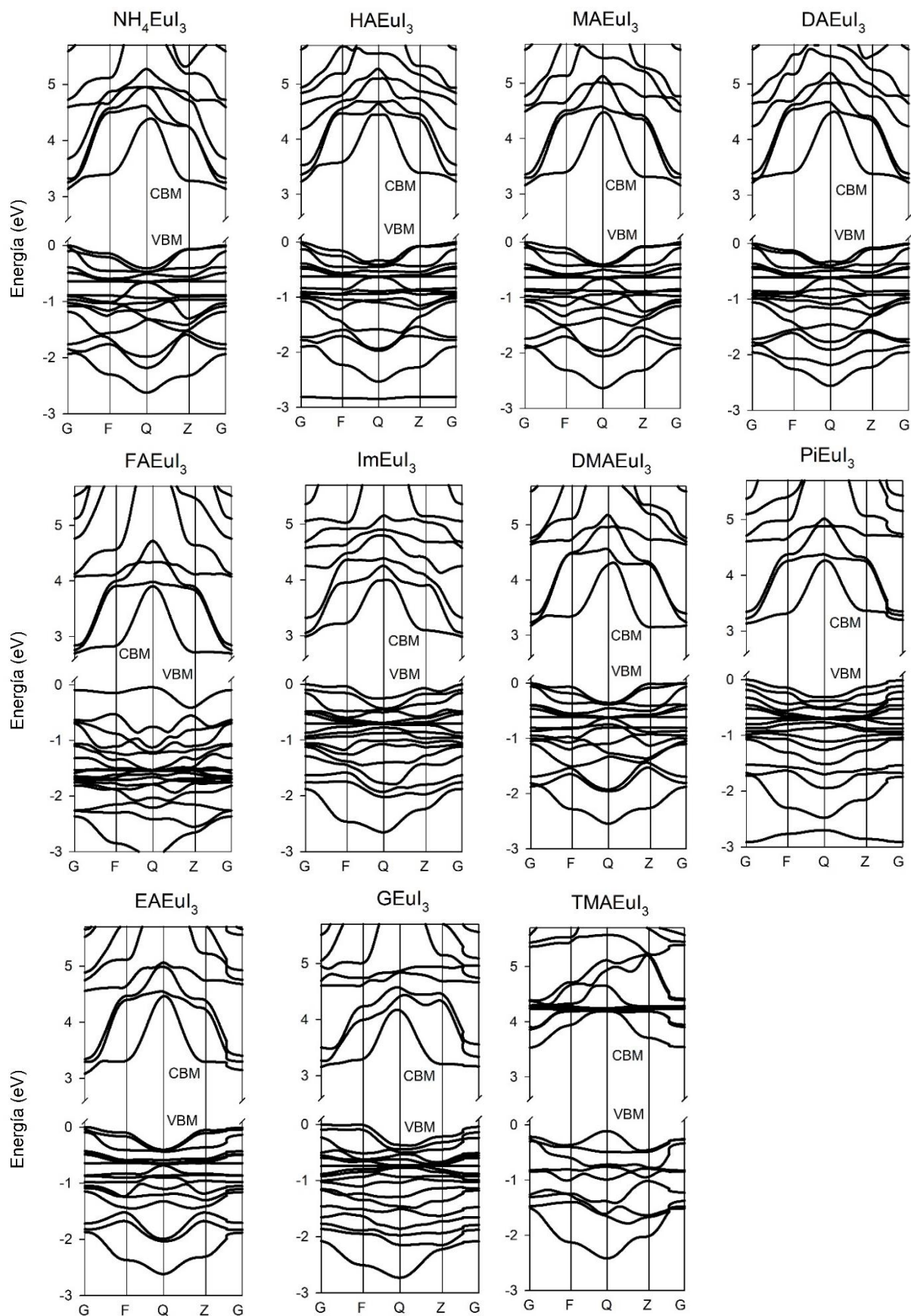
Anexo 3. PDOS para todos los sistemas ASnI₃





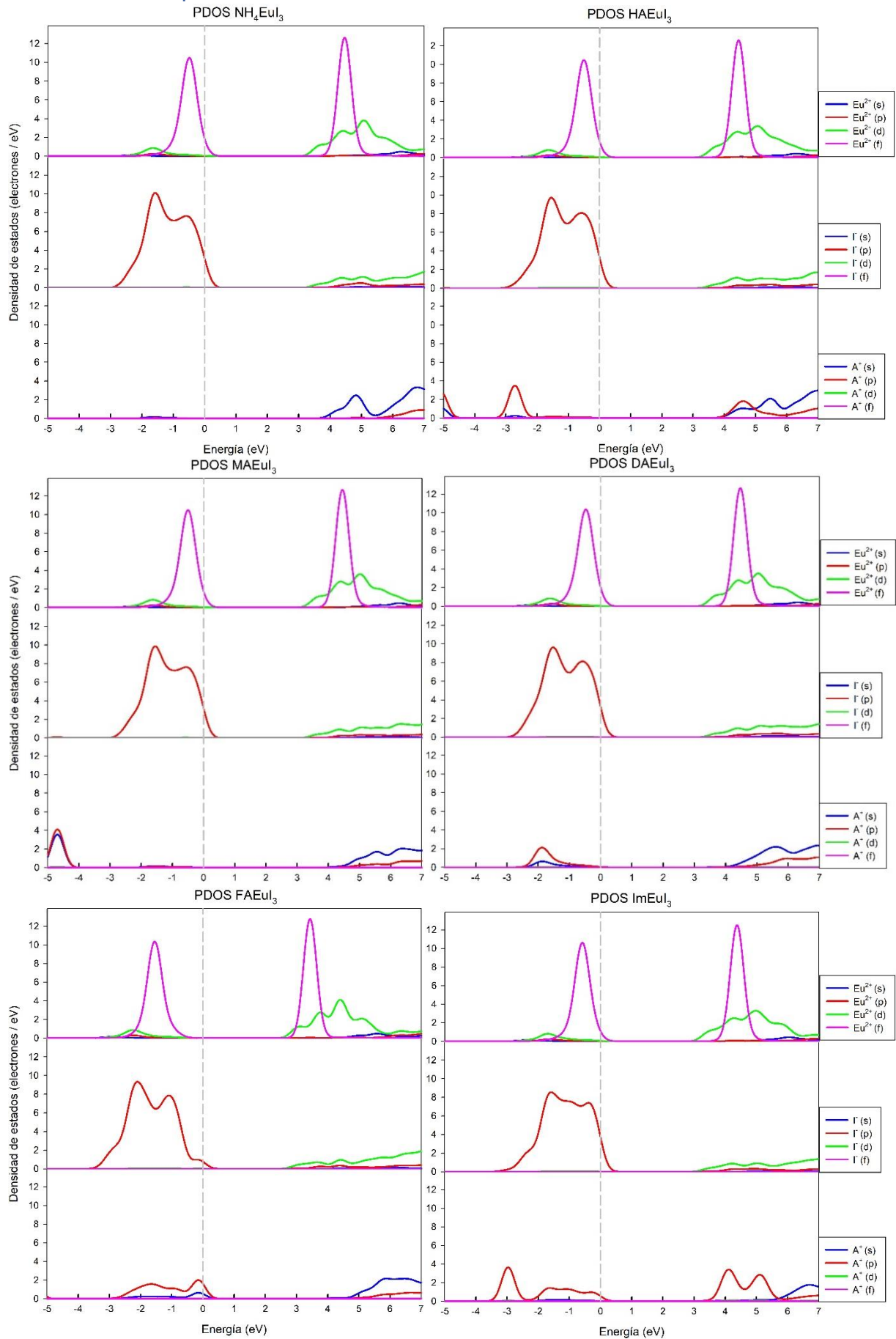
PDOS de los sistemas NH_4SnI_3 , HASnI_3 , MASnI_3 , DASnI_3 , AzSnI_3 , FASnI_3 , ImSnI_3 , DMASnI_3 , EASnI_3 , GSnI_3 y TMASnI_3 para la celda cúbica. Calculados mediante DFT-PBE.

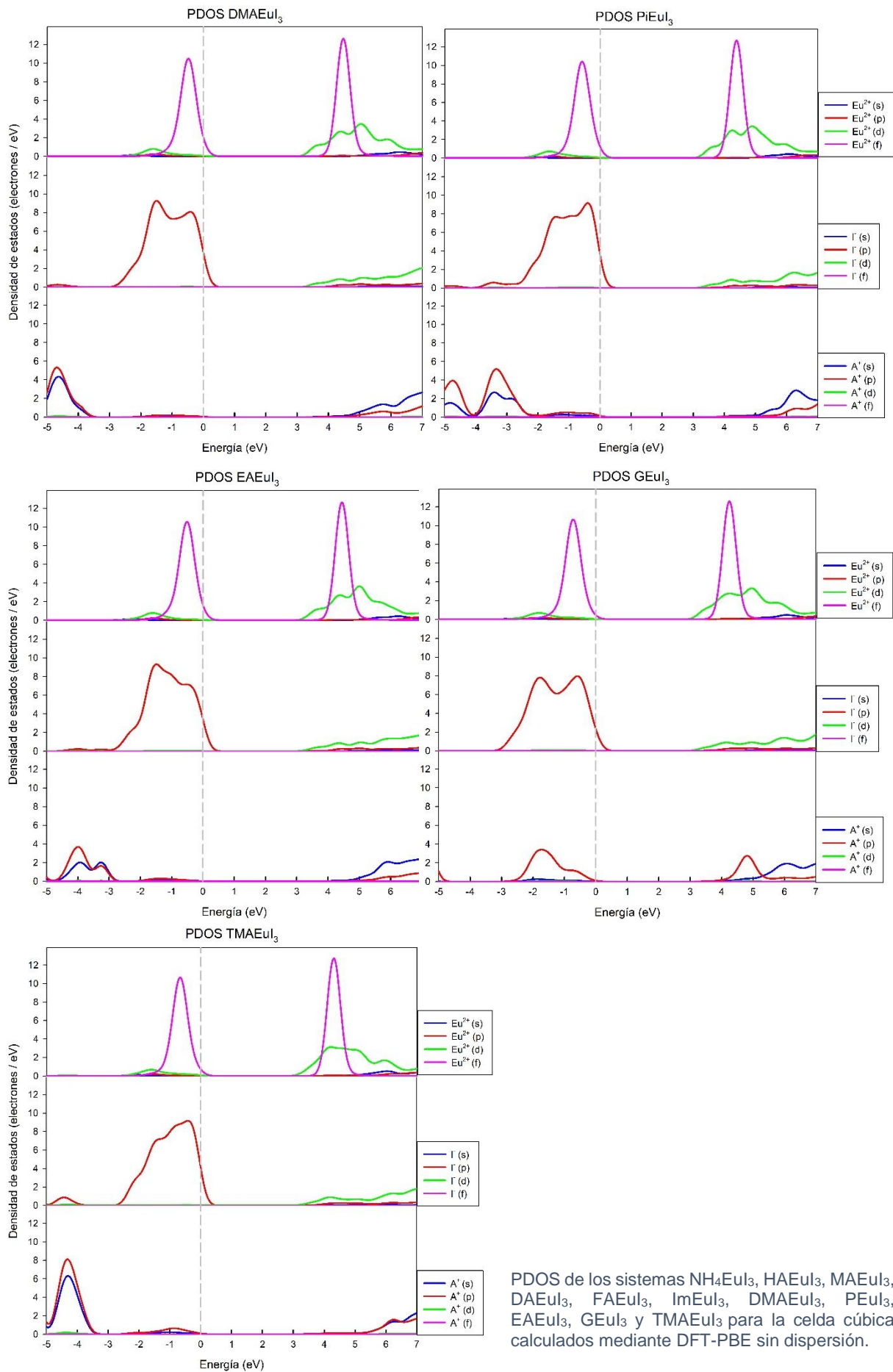
Anexo 4. Estructura de bandas para todos los sistemas AEu₃



Bandas electrónicas de los sistemas NH₄Eu₃, HAEu₃, MAEu₃, DAEu₃, FAEu₃, ImEu₃, DMAEu₃, PEu₃, EAEu₃, GEu₃ y TMAEu₃ para la celda cúbica calculados mediante DFT-PBE sin corrección de dispersión.

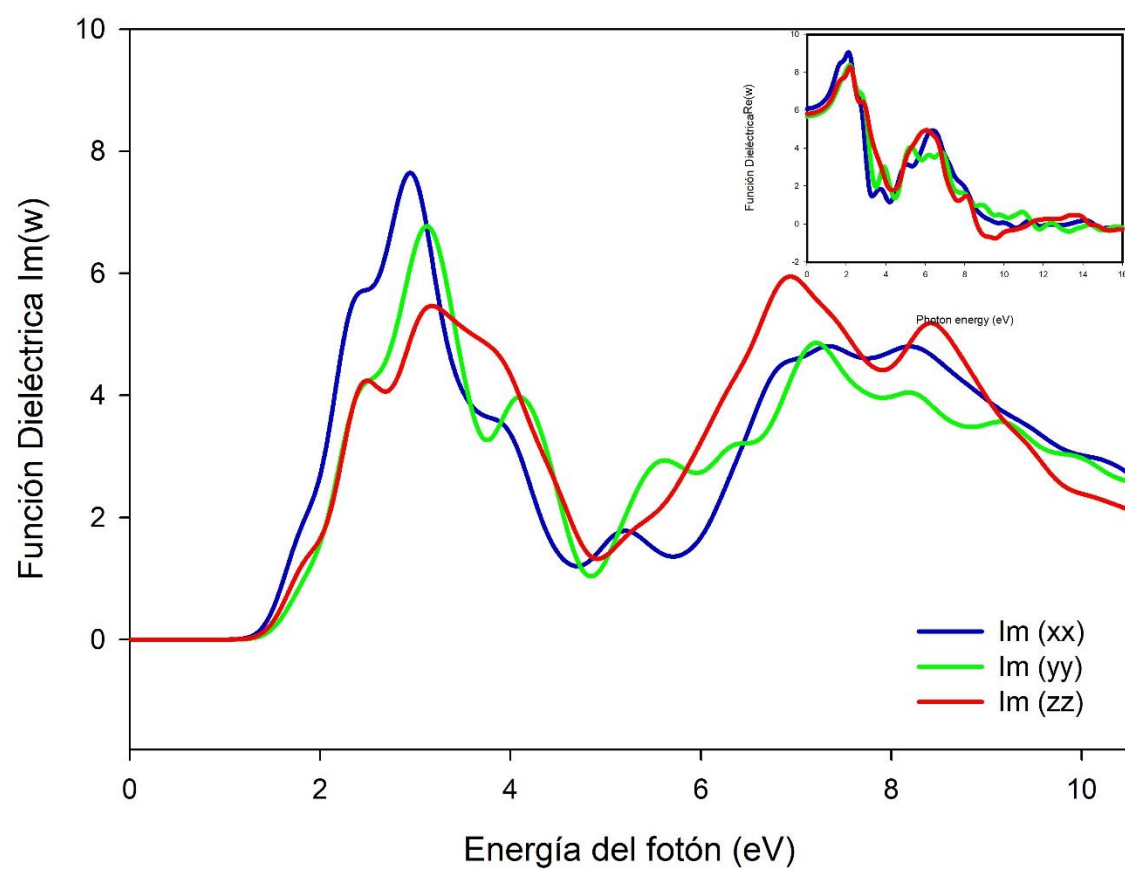
Anexo 5. PDOS para todos los sistemas AEuL₃





PDOS de los sistemas NH₄EuI₃, HAEuI₃, MAEuI₃, DAEuI₃, FAEuI₃, ImEuI₃, DMAEuI₃, PEuI₃, EAEuI₃, GEuI₃ y TMAEuI₃ para la celda cúbica calculados mediante DFT-PBE sin dispersión.

Anexo 6. Funcion dielectrica de PbSnI_3



Función dieléctrica de PbSnI_3 calculada mediante DFT-PBE.