

SOBRE EL ORIGEN DE LA ESTRUCTURA EN BANDAS DE LAS PEROVSKITAS

Jaime González Velasco

Catedrático de Química Física y Electroquímica de la UAM (jubilado)

RESUMEN

Las perovskitas son un tipo de minerales que se utilizan, entre otras cosas, en la fabricación de paneles solares de alta eficiencia y bajo coste, y su utilización permite mejorar tecnológicamente los actuales niveles de funcionalidad en el ámbito de la energía fotovoltaica. En este artículo se lleva a cabo, en primer lugar, un análisis o descripción general de la estructura y la composición de las perovskitas, así como de las distintas funciones de cada una de las partes que las integran, con descripción de sus enlaces e interacciones. Se hace posteriormente una mención concreta al trióxido de renio, en relación con la estructura de estos minerales, así como a la aplicación a las mismas del modelo de bandas de energía elaborado para el citado trióxido. Se pasa revista igualmente a las perovskitas basadas en algunos metales e iones. También se analizan con detalle algunos de los distintos enlaces químicos, culminándose el texto con un análisis de las tendencias generales futuras en distintos tipos de perovskitas.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Tanto para el comportamiento como materiales semiconductores de las diversas perovskitas, así como para los cambios que se producen en la amplitud del intervalo de energías prohibidas y en los puntos de la escala de energías en los que se sitúan los bordes de banda, es decir, el nivel inferior de la banda de conducción y el nivel superior de la banda de valencia, deben encontrarse explicaciones teóricas, puesto que, de ese modo, sería posible planificar la síntesis de diversos tipos de materiales semiconductores caracterizados por valores diferentes de sus intervalos de energías prohibidas, según fuese conveniente para el más eficiente funcionamiento del dispositivo que se pretendiese elaborar.

En un cristal los átomos o iones que lo forman mantienen las capas internas de orbitales formando, junto con el núcleo, una especie de ión fijo al retículo, mientras que los orbitales más externos interactúan entre sí para formar bandas de niveles, de acuerdo con un proceso cuya descripción teórica puede encontrarse en libros de Física del Estado Sólido.

La celda unidad de las perovskitas (ver Figura 1), cuya fórmula general es ABX_3 , en la que A representa un catión de gran tamaño que ocupa el centro de un cubo, en cuyos vértices se sitúan cationes de menor tamaño representados por B, los cuales se encuentran rodeados en posiciones octaédricas por aniones, representados por X (por ejemplo, en el titanato de calcio, $CaTiO_3$, en el que los iones Ca^{2+} representan a A, Ti^{4+} a los iones B y los iones óxido, O^{2-} , a X).

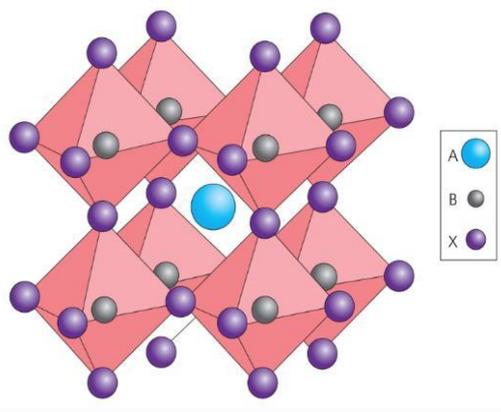


Figura 1. Estructura de una perovskita de fórmula ABX_3 , de las cuales es un ejemplo el titanato de calcio, $CaTiO_3$, en la que $X = O$, es decir X representa a los iones óxido, O^{2-} . Puede observarse que el catión de tipo A (en este caso el Ca^{2+}) ocupa un hueco dentro del entramado que se genera por las interacciones de enlace entre los cationes de tipo B (en este caso el Ti^{4+}) y los aniones designados por X (en este caso los iones óxido, O^{2-}), que los rodean, ocupando las posiciones correspondientes a un octaedro regular en cuyo centro se sitúan los cationes de tipo B. Así pues, los cationes de tipo A sólo dan lugar a repulsiones debidas a su tamaño, las cuales inducen a que los retículos se deformen, de modo tanto más pronunciado cuanto mayor sea el tamaño de dichos cationes.

El hecho de que los cationes de menor tamaño estén rodeados octaédricamente por aniones indica que sus orbitales más externos tienen que estar hibridados de tal modo que los híbridos resultantes se encuentren dirigidos hacia posiciones octaédricas, lo cual puede tener lugar cuando la estructura de la capa de valencia de los átomos individuales contiene orbitales s y d , que son aquellos de cuya combinación lineal, d^2sp^3 , puede resultar la formación de híbridos octaédricos. En el caso del titanio, el número atómico, $Z = 22$, y su estructura electrónica puede ser descrita mediante la fórmula $Ar 3d^2 4s^2 4p^0$. Los seis orbitales más externos, los cuales forman parte de la capa 4, se combinan linealmente para formar seis orbitales híbridos d^2sp^3 , los cuales, de acuerdo con los cálculos cuánticos, se dirigen hacia los vértices de un octaedro regular. En la formación del cristal, los iones óxido se acercarían hacia los iones Ti^{4+} en aquellas direcciones en las que su interacción electrostática repulsiva mutua resultase ser mínima, con el fin de que la estructura que se formase fuese la de máxima estabilidad, es decir, que el cristal formado finalmente alcanzase una estructura cuyo contenido energético fuese mínimo. Tales posiciones de mínima interacción son las correspondientes a los vértices del octaedro cuyo centro es ocupado por el ión Ti^{4+} .

Un octaedro regular es el que se obtiene superponiendo las nubes de probabilidad correspondientes a los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ del titanio, y esas serían las direcciones en las que se acercarían los iones óxido para interactuar con los orbitales hibridados del Ti^{4+} . Los electrones que se encuentren situados en estos los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ del titanio sufrirían una repulsión electrostática más intensa que los situados dentro de las nubes de probabilidad representativas del resto de los orbitales d , es decir, los $3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$ y $3d_{y-z}$, las cuales están dirigidas formando ángulos de 45° con las de los orbitales antes mencionados, por lo que quedarían más alejados de los iones óxido, o de los aniones que formasen parte de la estructura final. Esto da lugar a que se rompa la degeneración entre los orbitales de tipo d , de tal forma que los dos más repelidos, los $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$, formarían un nivel doblemente degenerado, al que se denomina e_g y los menos repelidos, los $3d_{x-y}$, $3d_{x-z}$ y $3d_{y-z}$, darían lugar a un nivel triplemente degenerado, al que se denomina t_{2g} , situado por debajo del e_g en la escala energética y a una distancia energética del mismo a la que se denomina $\Delta = 10Dq$. En este esquema, además de las interacciones electrostáticas que se acaban de mencionar, hay que considerar la contribución energética aportada por la hibridación covalente (véase: J.B. Goodenough, J.M. Longo, en "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskites and Perovskite Related Compounds"; Landolt Bornstein New Series, K.H. Hellwege, A.M. Hellwege, Vol 4, Part A, 126. Springer Verlag; Berlin 1970 y J.B. Goodenough, "Covalency Criterion for Localized vs Collective Electrons in Oxides with Perovskite Structure", J. Appl. Phys., Vol. 37, pp 1415-1422, 1966).

En el tratamiento teórico puede recurrirse a sustituir las funciones representativas de los orbitales atómicos pertenecientes a cationes y a aniones, por otras funciones de campo cristalino, \square , que se relacionan con ellas mediante las denominadas constantes de hibridación. Estas últimas son directamente proporcionales a la integral de transferencia entre cationes y aniones de los orbitales que se hibridan, e inversamente proporcionales a la energía que los separa. De este modo, se llega a las denominadas integrales de solapamiento entre distintos orbitales, las cuales se relacionan con las energías de transferencia mediante las constantes de hibridación antes mencionadas.

Las integrales de solapamiento están relacionadas con la intensidad de las interacciones entre las entidades que forman el cristal y con la fuerza de enlace entre electrones y núcleos. A partir de estas integrales Goodenough elaboró un criterio para hacer uso del modelo de cargas localizadas y colectivas, con lo que se pueden deducir propiedades de los materiales tales como la conductividad, el magnetismo o su posible utilidad en procesos electrocatalíticos. (ver: *J.B. Goodenough, "Metallic Oxides", en "Progress in Solid State Chemistry", Vol. 5, pp 145-399. Ed. H. Reiss. Pergamon Press, NY, 1971*)

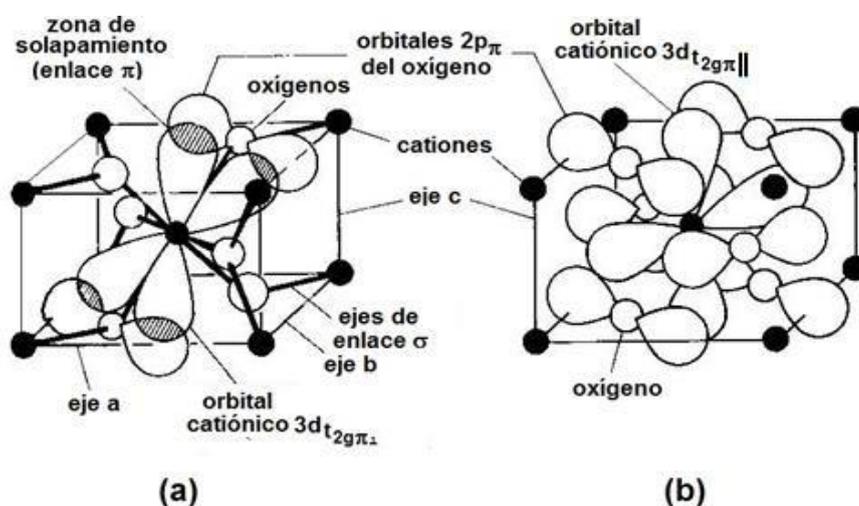


Figura 2. Estructura cristalina y enlaces [(a) y (b)] del TiO₂ en su forma cristalina de rutilo. (a) Solapamiento entre solo uno de los orbitales $t_{2g\perp}$ pertenecientes a un ión Ti^{4+} con los dos orbitales $2p_{\square}$ del ión óxido, lo que da lugar a la formación de dos enlaces de tipo \square . Además de estos enlaces, se produce el solapamiento entre un orbital $t_{2g\perp}$ perteneciente a un ión Ti^{4+} situado en el plano orbital perpendicular al que aparece representado en la figura (a), con los dos orbitales $2p_{\square}$ de los iones óxido situados en la parte superior izquierda y la inferior derecha, respectivamente. Estos solapamientos no se muestran con el fin de hacer que la figura quede más clara. A los cationes Ti^{4+} , que ocupan los vértices en las esquinas y en los centros se los representa mediante círculos negros (●), mientras que los iones óxido se representan mediante círculos sin relleno (○). Las líneas gruesas continuas representan los ejes de los enlaces \square que se forman entre cationes Ti^{4+} e iones óxido. Obsérvese que los enlaces \square se extienden solo a lo largo de una cadena paralela al eje c. (b) en esta imagen se muestran las localizaciones de todos los orbitales $2p_{\square}$ pertenecientes a los iones óxido, junto con el orbital cationico $t_{2g\parallel}$ (puede observarse que no se produce solapamiento alguno entre el orbital cationico y ninguno de los orbitales $2p_{\square}$ pertenecientes a los iones óxido que lo rodean).

El criterio “empírico” desarrollado por Goodenough está basado en la naturaleza de los enlaces químicos que contribuyen a la formación del cristal y en la estructura cristalina del material. Aplicando dicho criterio pueden llevarse a cabo generalizaciones sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos, bronceos, perovskitas, espinelas, y sobre otros tipos de cristales de materiales con fórmulas químicas análogas a la que representa a las espinelas. Para desarrollar el criterio, Goodenough hace uso del concepto de “distancia crítica” a la que se produce el solapamiento entre orbitales de los dos cationes que intervienen en la formación de la estructura (c-c), y la distancia crítica a la que tiene lugar el solapamiento entre orbitales de ambos cationes y del anión (c-a-c). Estas distancias vienen determinadas por las estructuras cristalinas correspondientes a los diferentes materiales que se estudien. Las interacciones de tipo (c-c) y (c-a-c), describen el comportamiento de los electrones localizados en los orbitales d, como, por ejemplo, si dichos electrones se encuentran localizados sobre uno de los cationes, o bien, si se sitúan sobre orbitales “colectivos” compartidos a

lo largo de espacios dentro del cristal, lo que puede dilucidarse localizando donde se encuentra la “superficie de Fermi”.

De acuerdo con este criterio, pueden distinguirse dos tipos de óxidos metálicos: (1) aquellos caracterizados por una energía de transferencia entre los cationes que se encuentren lo más cercanos entre sí, designada como b , que resulta ser ampliamente independiente del espín, debido a que las interacciones catión-catión alcanzan valores elevados, como consecuencia de la estrecha separación catión-catión, a los que Goodenough asigna el nombre de óxidos de clase I; (2) aquellos en los que el valor de b es elevado, debido a que las interacciones catión-anión-catión alcanzan valores elevados, como consecuencia de una amplia mezcla covalente entre los orbitales p de los aniones y los d pertenecientes a los cationes, a los que Goodenough denomina óxidos de clase II. Goodenough describe también óxidos mixtos entre las clases I y II, para cuya estabilidad son determinantes los dos efectos que dan lugar a la estructura cristalina de los dos tipos de óxidos antes mencionados.

Como ejemplos del procedimiento empleado por Goodenough se va a discutir el origen de las propiedades eléctricas de un aislante, el TiO_2 , y de un óxido metálico conductor, el ReO_3 .

El TiO_2 , en una de las formas en que se forma, cristaliza adoptando la estructura del rutilo, en la que cada anión óxido se encuentra rodeado por tres cationes Ti^{4+} y cada catión Ti^{4+} por seis aniones óxido, tal como muestra la Figura 3.

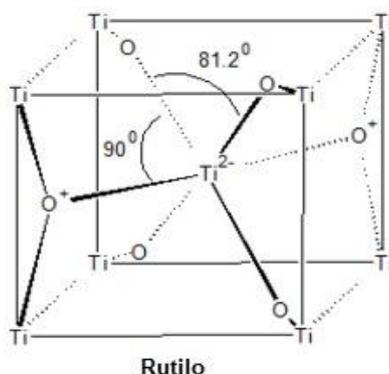


Figura 3. Estructura del rutilo, que junto con la anatasa, es una de las dos formas cristalinas en que se presenta el dióxido de titanio, TiO_2 .

El resultado de esta disposición espacial es una distribución octaédrica distorsionada alrededor de cada catión, la cual se muestra en la Figura 3, y que genera un campo cristalino cúbico, en el que los orbitales (d_{x-y} , d_{x-z} , d_{y-z}) resultan menos repelidos que los ($3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$), lo que rompe la quintuple degeneración original, para dar un nivel triplemente degenerado con los orbitales (d_{x-y} , d_{x-z} , d_{y-z}), de menor energía que el nivel doblemente degenerado con los orbitales ($3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$). A los tres primeros se les denomina orbitales t_{2g} y a los dos últimos orbitales e_g . Los dos orbitales e_g , el $4s$ y los tres orbitales $4p$ del catión forman fuertes enlaces σ con los seis orbitales híbridos dsp^2 del anión y da lugar también a seis niveles antienlazantes adicionales de tipo π^* .

El hecho de que niveles antienlazantes resulten ocupados por electrones produce como resultado una desestabilización del cristal, mientras que la ocupación de las bandas de valencia por electrones contribuye a estabilizarlo. Dos de los tres niveles t_{2g} se solapan con orbitales p_{π} de los iones óxido, dando lugar a la formación de enlaces π . Este tipo de enlace se corresponde con el solapamiento de dos de las cuatro nubes de probabilidad de los orbitales t_{2g} con los dos lóbulos característicos de los orbitales p , en este caso pertenecientes a los iones óxido (O^{2-}). El tercer orbital t_{2g} resultaría situado en una posición tal, que los dos lóbulos dirigidos a lo largo del eje c (ver Figura 2) se solapan con otro orbital t_{2g} perteneciente a otro catión Ti^{4+} y también orientado a lo largo del eje c .

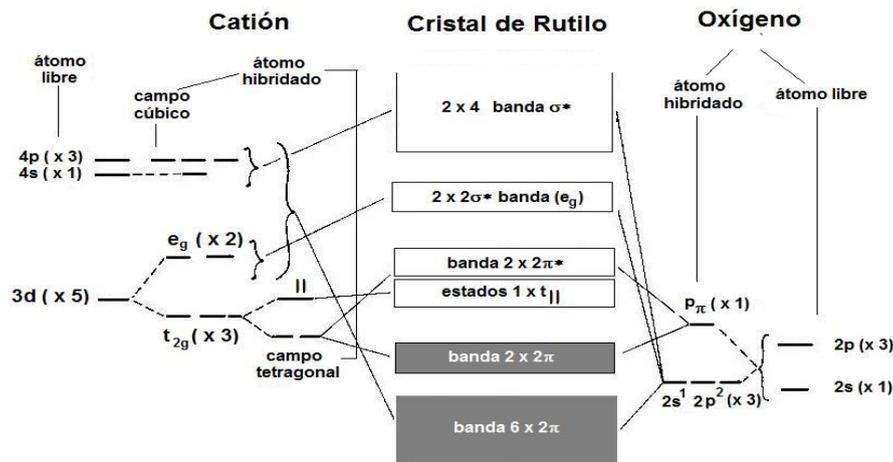


Figura 4. Diagrama representativo de la estructura de las bandas energéticas del TiO_2 , correspondiente a los enlaces formados de acuerdo con la descripción hecha en la Figura 2. En este diagrama pueden observarse las bandas de valencia llenas, representadas por rectángulos llenos y las de conducción vacías, representadas por rectángulos vacíos.

La Figura 4 muestra el diagrama representativo de la estructura de las bandas energéticas del TiO_2 , correspondiente a los enlaces formados de acuerdo con la descripción hecha en la Figura 3. En este diagrama pueden observarse las bandas de valencia llenas y las bandas de conducción vacías. La banda \square y la \square , formadas, una a partir del solapamiento entre los niveles híbridos d^2sp^3 de los cationes Ti^{4+} y de los niveles híbridos sp^2 del oxígeno, y la otra a partir del solapamiento entre los niveles $t_{2g\perp}$ y los p_{\square} de los aniones óxido, se representan en la Figura 4 mediante rectángulos llenos, lo que indica que dichas bandas se encuentran completamente ocupadas por electrones en el TiO_2 . La suma entre los electrones de valencia de los iones Ti^{4+} , que son 4, y los de valencia de dos átomos de oxígeno, que son 12, da lugar a un número de electrones suficiente como para llenar las bandas de valencia \square y \square . Sin embargo, no quedan electrones para situar en las bandas de conducción, formadas a partir de los niveles $t_{2g\parallel}$ y \square^* , y que se encuentran situadas a más de 3 eV por encima de las de valencia en la escala de energías, lo que convierte al TiO_2 en un aislante (o bien, en un semiconductor que solo es capaz de interactuar con fotones pertenecientes al ultravioleta próximo, es decir a fotones que apenas componen el 10% de las radiaciones más energéticas que componen el espectro solar que llega a la Tierra).

Esta estructura de bandas pone de manifiesto que el rutilo es un cristal de muy baja conductividad eléctrica. La conductividad del TiO_2 puede ser incrementada dopando al cristal con un elemento que posea uno o dos electrones de valencia adicionales. Estos elementos metálicos introducen electrones en las bandas de conducción del TiO_2 , lo que puede llegar a incrementar su conductividad eléctrica hasta alcanzar valores equivalentes a los que presentan los metales.

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que este tipo de dopado puede reducir la estabilidad de los cristales con respecto a la oxidación. Goodenough define un valor R_{cc} relacionado con la separación existente entre dos cationes próximos entre sí, en dirección paralela al eje c, y otro R_c , relacionado con la distancia crítica que hay que alcanzar para que se llegue, desde una situación en la que los electrones permanecen localizados sobre átomos pertenecientes a la red, a otra en la que los electrones se encuentren situados en bandas de niveles. Además, define un valor b_{\square} para la energía desprendida en la formación de un enlace \square , donde b representa la energía de enlace, y otro b_f , que representa el valor crítico de la energía de enlace a partir del cual el cristal pasa de mostrar un paramagnetismo de Pauli exacerbado, provocado por intercambio, a mostrar un ferromagnetismo espontáneo. Según Goodenough, el TiO_2 es un ejemplo en el que se cumple que $R_{cc} < R_c$, y que $b_{\square} < b_f$, lo que determina sus características eléctricas.

2. EL TRIÓXIDO DE RENIO, ReO_3 , Y LA ESTRUCTURA DE LAS PEROVSKITAS

Como se ha descrito en páginas anteriores, la estructura de una perovskita ideal de fórmula ABO_3 es cúbica. Los cationes B ocupan los ocho vértices de un cubo en cuyo centro se sitúa un catión A, mientras que los aniones, en este caso los iones óxido, O^{2-} , se localizan en los puntos medios de las aristas, lo que da lugar a una configuración de tipo BO_3 . Por otra parte, los cationes B situados en los vértices del cubo adoptan una coordinación octaédrica, lo que da lugar a una configuración BO_6 . Los cationes A que, como se ha dicho, ocupan los centros de los cubos, tienen un índice de coordinación igual a 12 en la estructura de la perovskita ideal.

La estructura cúbica de las perovskitas se deforma al bajar la temperatura, lo que da lugar a un decrecimiento de la simetría, que es consecuencia de los desplazamientos de cationes y aniones desde los puntos cristalinos que ocupaban previamente. Estas transformaciones estructurales pueden ser debidas a las diferencias en los tamaños de los iones que forman el retículo, o bien a la ordenación de los electrones en niveles localizados o colectivos.

La influencia que ejerce sobre los desplazamientos iónicos en el retículo la diferencia entre los tamaños de los iones puede ser entendida teniendo en cuenta el denominado “factor de tolerancia” de Goldschmidt (*V.M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, VIII, 1927-28*). El factor de tolerancia de Goldschmidt es un número adimensional que mide la estabilidad y la distorsión de las estructuras cristalinas. Este factor fue introducido originalmente con el fin de describir la estructura de perovskita, aunque actualmente se utiliza también en el caso de las illmenitas. El valor de este factor puede ser utilizado para calcular si un determinado ión es compatible con una estructura cristalina concreta. El factor de tolerancia de Goldschmidt viene dado la siguiente

$$FT_A = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_A + r_B)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde FT representa el factor de tolerancia y r_A , r_B y r_O representan los valores de los radios iónicos de los dos cationes, A y B y del anión O (que suelen ser los iones óxido), que forman el retículo. En una estructura cúbica ideal de perovskita el valor de la constante de célula, a, puede ser calculado a partir de los valores de los radios atómicos de los elementos componentes mediante la siguiente expresión:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_B) = 2(r_A + r_B) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Cuando el retículo adopta la forma ideal, se cumple que $FT = 1$, aunque también puede darse dicha forma para la condición $1 < FT < 0.7$. En el caso de que se cumpla que $0.75 < FT < 0.9$ el cristal adoptaría una celda unidad ortorrómbica, debido a que los octaedros BO_6 sufren distorsiones. Valores de FT inferiores indican que la estructura cúbica sufre deformaciones mediante las cuales se llega a una optimización en las distancias de enlace A-O. Cuando FT toma valores ligeramente inferiores a la unidad el cristal unidad adopta una estructura romboédrica (*D.M. Smyth, en “Defects and Order in Perovskite Related Oxides”, Ann. Rev. Mater. Sci., 15, (1985) 329-357*).

Otra forma de explicar los cambios de estructura cristalina en los compuestos de tipo ABO_3 es que, debido a la localización de los electrones de tipo d, o bien, a la presencia de los mismos en una banda estrecha, se produzca una transición a una fase de menor simetría. La localización electrónica induce cambios locales, que llevan a los cationes de los metales de transición a situarse en los centros de simetría de los intersticios aniónicos (*J.B. Goodenough, “Characterization of d Electrons by Structural Crystallographic Distorsions; Mat. Res. Bull., Vol. 2 (1967) 165-185. “Magnetism and Crystal Structure in Nonmetals”; Eds. G.T. Rado, H. Suhl, “Magnetism”, Vol. 2, 1, 1969*). Los electrones situados en la banda modifican la simetría translacional introduciendo planos de discontinuidad en la superficie de Fermi.

Por otra parte, las deformaciones generadas por electrones situados en bandas pueden dar lugar a que se produzcan transiciones ferroeléctricas o a que el material cambie sus características electrónicas, de tal forma que pase de presentar un comportamiento de semiconductor a otro metálico. Además de los efectos que se acaban de mencionar, pueden tener lugar también transiciones de Jahn-Teller, como consecuencia del cambio en el momento angular orbital provocado por el campo cristalino, lo que puede conducir a un acoplamiento espín-órbita suficientemente intenso como para generar una deformación espontánea en el retículo, que minimice la energía del retículo por reducción de la degeneración en el estado fundamental.

Aunque el trióxido de renio, ReO_3 , no presente una fórmula totalmente análoga a la de las perovskitas, sí que se caracteriza por una estructura similar a las mismas, pese a la ausencia del catión A. Además, se comporta como un metal, con relación a su conductividad. La Figura 5 muestra la estructura atómica de la celda unidad del ReO_3 , que es similar a la de las perovskitas.

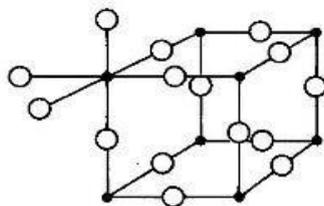


Figura 5. Estructura atómica de la celda unidad del ReO_3 . Los iones Re^{6+} vienen representados por pequeños círculos llenos (●) y los iones óxido, O^{2-} , por círculos vacíos de mayor tamaño (○).

La distribución de átomos que se muestra en la Figura 5, indica que, para que llegue a formarse una celdilla cristalina unidad tiene que producirse la aproximación en direcciones octaédricas de seis iones óxido a un catión renio (Re^{6+}), que ocupa el centro de dichos octaedros. Como consecuencia de esta disposición espacial, tiene lugar una repulsión, por parte de los electrones de valencia pertenecientes a los seis iones óxido que se aproximan, de los orbitales ($5d_{z^2}$ y $5d_{x^2-y^2}$) del catión, (que son los que se encuentran más próximos a los iones óxido, de acuerdo con las direcciones en que estos están obligados a disponerse, con el fin de hacer mínima la energía de repulsión mutua y, con ello, hacer máxima la estabilidad del material resultante) sean más intensamente repelidos por los electrones situados en los orbitales de valencia de los iones óxido), que los $5(d_{xy}, d_{x-z}, d_{y-z})$, que están dirigidos hacia puntos más alejados, dando lugar a una ruptura en la degeneración de los 5 orbitales 5d del ión renio.

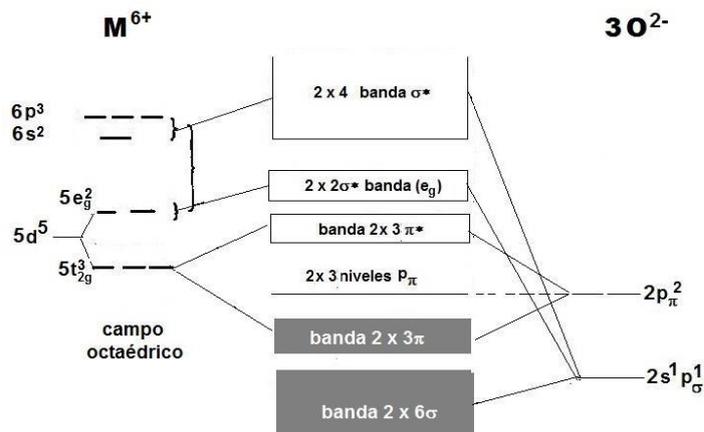


Figura 6. Estructura de bandas energéticas en el ReO_3 y en sistemas de estructuras cristalinas similares (según R.W. Vest, J.M:Honig, "Highly Conducting Ceramics and the Conductor/Insulator Transition" in "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass", part B, Ed. N.M. Tallan, Marcel Dekker, New York (1974)). A izquierda y derecha se muestran los orbitales atómicos pertenecientes al catión Re^{6+} ($Z_{\text{Re}} = 75$, configuración electrónica: $(\text{Xe}) 4f^{14} 5d^5 6s^2$) del grupo del Mn) y a los aniones óxido, de cuya interacción surge la configuración en bandas energéticas que se muestran.

La Figura 6 muestra el diagrama de bandas energéticas del ReO_3 propuesto por Goodenough en los artículos mencionados anteriormente.

El renio se caracteriza por un número atómico $Z = 75$ y, consiguientemente, su estructura electrónica es: $(\text{Xe}) 4f^{14} 5d^5 6s^2$. Para formar el cristal, los orbitales $6s$ y los tres $6p$ se hibridan para dar lugar a la formación de cuatro orbitales híbridos equivalentes sp^3 . A su vez, los iones óxido reorganizan sus orbitales de valencia de tal forma que el orbital $2s$ se hibrida con uno de los orbitales $2p$ para dar lugar a la formación de dos orbitales híbridos $2sp$ en los que se colocan dos electrones. Se generan así cuatro enlaces σ entre los orbitales híbridos $2sp$ de los cuatro iones óxido que conforman el tetraedro y los cuatro orbitales sp^3 de los iones renio, y otros dos enlaces σ entre los dos orbitales $5e_g$ y los sp^3 de los cationes.

De este modo aparecen, a lo largo y ancho del cristal, una banda σ llena y otra antienlazante σ^* , vacía, que se subdivide en la procedente del enlace con los orbitales e_g y con los sp^3 de los iones renio. En el caso del renio estas subbandas no solapan, pero puede ocurrir que sí que lleguen a hacerlo en el caso de sólidos formados a partir de otros iones metálicos. Quedan dos orbitales p sin hibridar, los cuales interaccionan con los orbitales t_{2g} del renio formando enlaces de tipo π análogos a los representados en la Figura A.2 para la formación del cristal de rutilo. Los orbitales sp del oxígeno interaccionan con los sp^3 del renio para formar enlaces σ , los cuales generan a través del sólido una banda σ enlazante (que aparece en la Figura 6 con la denominación de banda $2 \times 6 \sigma$, que es la de menor energía, la cual queda llena de electrones) y otras dos bandas σ^* (antienlazantes), una resultante de la interacción de los orbitales sp^3 de los iones renio con los híbridos sp de los iones óxido, a la que se denomina banda $2 \times 4 \sigma^*$, que es la de mayor energía representada en la Figura 6 y que queda vacía, pues todos los electrones de valencia aportados por los iones renio y por los iones óxido encuentran acomodo en bandas energéticas de menor energía, y una segunda banda de niveles antienlazantes, denominada banda $2 \times 2 \sigma^*(e_g)$, que procede de la interacción entre los niveles $2sp$ de los iones óxido y los 2 niveles $5e_g$ aportados por los iones renio y que surgen de la aproximación de seis iones óxido en posiciones octaédricas en torno a un ión renio central.

El resultado de esta disposición espacial es una distribución octaédrica distorsionada alrededor de cada catión, la cual se muestra en la Figura 3, y que genera un campo cristalino cúbico, en el que los orbitales $5(d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z})$, resultan menos repelidos que los $(5d_{z^2} \text{ y } 5d_{x^2-y^2})$, lo que rompe la quintuple degeneración original, para dar un nivel triplemente degenerado con los orbitales $5(d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z})$, de menor energía que el nivel doblemente degenerado con los orbitales $(5d_{z^2} \text{ y } 5d_{x^2-y^2})$. A los tres primeros se les denomina orbitales $5t_{2g}$ y a los dos últimos orbitales $5e_g$. Los orbitales p de los iones óxido que quedan, interaccionan con los orbitales $5t_{2g}$ de los iones renio para formar a través del cristal una banda de niveles π enlazantes, a la que se denomina banda $2 \times 3 \pi$, que se sitúa justo por encima de la banda de niveles enlazantes $2 \times 6 \sigma$ y que se llena con electrones, y una banda de niveles antienlazantes, denominada $2 \times 3 \pi^*$, que queda vacía y por encima de la banda $2 \times 3 \pi$.

Los tres niveles p de tres iones óxido que aún quedan sin interaccionar, puesto que apuntan unos a otros a lo largo de varias caras del cubo, no llegan a solapar, dado que quedan a distancias excesivas para que ello produzca, con lo que permanecen en forma de niveles atómicos, los cuales no participan en enlaces que conforman el cristal, quedando situados en el diagrama de bandas como niveles localizados que pueden ser ocupados por seis electrones y que se sitúan en una posición intermedia en la escala energética entre las bandas de niveles $2 \times 3 \pi$ y $2 \times 3 \pi^*$.

Para determinar el nivel de Fermi, es decir, el nivel de mayor energía ocupado por electrones a la temperatura de trabajo basta con llenar las bandas con los electrones disponibles.

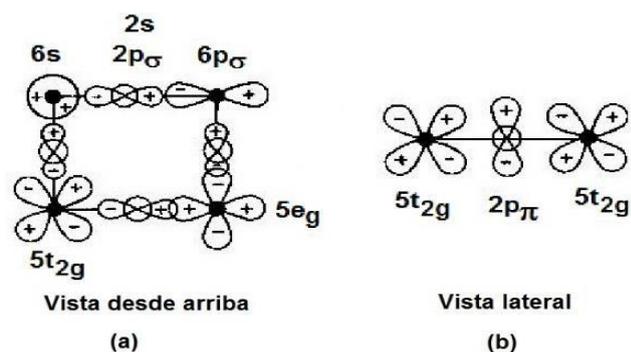


Figura 7. Tipos de enlace entre orbitales del catione Re^{6+} (orbitales $5t_{2g}$, $5e_g$, $6s$ y $6p_{\sigma}$) y de los aniones óxido, O^{2-} , ($2p_{\sigma}$ y $2p_{\pi}$) que dan lugar a la formación del cristal de ReO_3 y a la estructura de bandas energéticas que se muestra en la Figura A.6.

De acuerdo con lo expresado anteriormente, en el ReO_3 existen siete electrones de valencia en el renio y dieciocho electrones de valencia en los tres oxígenos, es decir, en total 25 electrones de valencia. La ruptura de la degeneración en los 5 orbitales $5d$ del Re, causada por la aproximación en posiciones octaédricas de los iones óxido, da lugar a la formación de dos orbitales e_g . La interacción de estos orbitales e_g , del $6s$ y de los tres $6p$ del renio con los $2s$ y $2p_{\sigma}$ de los aniones óxido da lugar a la formación de estructuras de enlace como las que se muestran en la Figura 7. Los dos orbitales $5e_g$, el $6s$ y los tres $6p$ del catione se combinan con los orbitales $2s$ y $2p_{\sigma}$ de los aniones óxido, dando lugar a la formación de una banda de niveles enlazantes σ , en la que se colocan 12 electrones, y a una banda de niveles antienlazantes σ^* y a otra σ^* (e_g). Los tres orbitales t_{2g} se combinan con los orbitales $2p_{\pi}$, dando lugar a la formación de una banda π en la que se colocan 12 electrones.

Por lo tanto, de los 25 electrones de valencia, 24 se encuentran llenando las bandas de niveles enlazantes σ y π , mientras que el electrón sobrante encuentra acomodo en la banda de mayor energía más próxima, que procede de la interacción entre los orbitales $5t_{2g}$ de los cationes y los p_{σ} de los aniones. Esta banda queda parcialmente ocupada, lo que permite que los electrones puedan moverse libremente a través de ella. De este modo se explica la conductividad metálica que exhibe el ReO_3 .

El modelo de interacciones que se ha considerado que da lugar a la estructura en bandas del ReO_3 es excesivamente simple y sólo sería válido si se considerara la formación de enlaces fuertes e interacciones entre átomos más próximos. En el caso del renio, dado que se trata de un elemento pesado, deberían haberse considerado los efectos producidos por los acoplamiento espín-órbita, así como las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón. Sin embargo, los resultados de este análisis, pese a no ser completos, pueden servir de orientación para comprender como surge la estructura de bandas de las perovskitas y como, con la misma, puede explicarse el comportamiento semiconductor de estos materiales.

3. APLICACIÓN A LAS PEROVSKITAS DEL MODELO DE BANDAS DE ENERGÍA ELABORADO PARA EL TRIÓXIDO DE RENIO

Si se asigna a las perovskitas una fórmula general ABO_3 , puede observarse que los cationes A no intervienen en la estructura BO_3 , donde en el ejemplo discutido en el anterior apartado, B desempeña el papel del renio ($B = Re$). Los cationes de tipo A que forman parte de las perovskitas suelen caracterizarse por presentar carácter básico, por lo que sus interacciones con aniones como los iones óxido, O^{2-} , y con cationes de tipo B no son suficientemente intensas como para que influyan sobre la estructura de las bandas próximas al nivel de Fermi (recuérdese que el nivel de Fermi, por definición, es aquel nivel que presenta una probabilidad de ocupación igual a $1/2$ y suele afirmarse que es el último nivel ocupado de la banda de conducción de los metales, a la temperatura de trabajo). De acuerdo con esta idea, podría afirmarse que las perovskitas, pese a incorporar un catione más que el ReO_3 , conservarían la estructura en bandas de dicho material, lo que significaría que estos cationes solo introducirían electrones en la banda σ^* (e_g), mientras que la banda π^* quedaría vacía.

Goodenough afirma que los cationes A compiten con los B para formar enlaces con los orbitales p de los aniones. Si dicho enlace llega a formarse (enlace A-O), deja de existir la banda π^* . Se observa que, a medida que crece el carácter ácido del catión A, disminuyen las interacciones de enlace entre estos cationes y los iones óxido, lo que da lugar a que vaya haciéndose más estrecha la banda π^* .

Las integrales de solapamiento serían tanto mayores, cuánto mayor fuera la extensión radial de los orbitales d del catión B. Es decir, dichas integrales tendrán valores mayores en el caso, por ejemplo, del renio (cuyos orbitales d más externos son los 5d), que en los metales de transición cuyos orbitales d más externos sean los 3d. Así pues, en el caso de estos metales de transición puede que no se formen los enlaces con los iones óxido que dan lugar a la formación de bandas similares a las previstas para el ReO_3 .

Los cationes de tipo A pueden introducir cationes de tipo B de menor valencia, lo que da lugar a una disminución del valor de la distancia entre bandas de energía y a hacer más estrecha la banda π^* .

Por otra parte, como consecuencia de interacciones de canje, los cationes de tipo B pueden alcanzar un estado de espín elevado, lo que puede dar lugar a un estrechamiento de la banda $\pi(e_g)$ y a que aparezcan electrones localizados en niveles atómicos de tipo e_g .

Este modelo de interacciones, basado en la formación de orbitales moleculares, conduce a la elaboración de esquemas de bandas de niveles de energía simplificados, pero que pueden explicar estructuras de materiales que se ajustan a la fórmula ABO_3 , en las que el catión B adopta configuraciones en sus electrones de tipo d que varían entre d^1 y d^5 o entre d^7 y d^9 , presentan una banda de tipo π^* , o bien una $\pi^*(e_g)$ parcialmente llena, a través de la que los electrones pueden fluir libremente, lo que les confiere una conductividad metálica.

En las perovskitas en las que es muy grande la distancia a la que quedan separados entre sí los cationes del metal de transición dentro del retículo cristalino, siempre se cumple que el solapamiento entre orbitales pertenecientes a dos cationes (cuya intensidad viene medida por las denominadas integrales de transferencia, que se identifican mediante la notación π_{cc}) es siempre menor que un valor crítico del solapamiento, establecido por Goodenough e identificado mediante la notación π_{crit} , por encima del cual se formarían bandas de niveles incompletas, a través de las cuales los electrones pueden moverse libremente, y por debajo del cual los electrones permanecen localizados en orbitales atómicos individuales. Por lo tanto, en las perovskitas siempre se encuentra que $\pi_{cc} < \pi_{crit}$, lo que quiere decir que la última banda poblada por electrones estaría llena y la siguiente en energía creciente vacía, lo que, según el valor que alcance la “brecha entre bandas” (también denominada intervalo de energías prohibidas o band gap), daría lugar a que sus propiedades optoelectrónicas fueran las correspondientes a un semiconductor (si $E_g < 3 \text{ eV}$) o a un aislante (si $E_g > 3 \text{ eV}$), según las convenciones utilizadas.

Otras integrales de transferencia son las que surgen de la interacción entre dos cationes a través de un anión (catión-anión-catión) a las que se identifica mediante la notación $\pi\pi_{cac}$, si el puente entre cationes se establece por formación de enlaces π , o bien, $\sigma\sigma_{cac}$, si dicho puente se ha formado mediante enlaces de tipo σ . Goodenough distingue entre perovskitas de tipo (a) en las que se cumple que $\pi\pi_{cac} > \pi_{crit}$ (pero, como se ha dicho anteriormente, en las que $\pi_{cc} < \pi_{crit}$), y otras de tipo (b) en las que se cumple que $\sigma\sigma_{cac} > \pi_{crit}$ (pero $\pi_{cc} < \pi_{crit}$). De acuerdo con las ideas que se acaban de expresar, las propiedades eléctricas de cada tipo de óxido o de compuestos similares, pueden describirse como función del parámetro π_{cac} . Si, por ejemplo, se cumpliera que π_{cac} adoptase un valor menor que determinado valor crítico, se llegaría a una distribución con electrones localizados (por simetría $\pi\pi_{cac} < \sigma\sigma\pi_{cac} < \sigma\sigma\sigma_{cac}$)

La Figura 8 muestra los diagramas de bandas que se pueden establecer para distintos tipos de óxidos metálicos caracterizados por diversos tipos de estructuras cristalinas. Puede observarse que, en las perovskitas basadas en los metales Sn ($Z = 50$, estructura electrónica (Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^2$) y Pb ($Z = 82$, estructura electrónica (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$), de fórmulas $ASnO_3$ y $APbO_3$, respectivamente, que son las utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas y que adoptan una estructura similar al trióxido de renio, el nivel de Fermi se encuentra situado (ver las bandas situadas a la derecha de la figura) entre la banda $\sigma^*(e_g)$, que estaría llena en ambos casos y que se comporta como la banda de valencia y la σ^* , que estaría vacía y que desempeña el papel de banda de conducción. Así pues, ambos tipos de perovskitas se comportan como semiconductores, en los que la distancia entre la banda de valencia y la de conducción, es decir, el denominado intervalo de energías prohibidas (band gap, E_g) adopta valores relativamente próximos al máximo del espectro solar, valores que pueden hacerse variar cambiando la naturaleza del catión A o del anión.

Los cambios de cationes y aniones, que pueden presentar tamaños diferentes y diferentes grados de afinidad electrónica, dan lugar a distorsiones en los retículos cristalinos, las cuales pueden ser debidas, tanto al hecho de que, a partir de un determinado tamaño se pueden producir ligeras reordenaciones en la estructura, mediante las cuales se consigue una mayor estabilidad en el cristal, como a que los cambios en la afinidad electrónica en los cationes puede influir en la intensidad de los enlaces que mantienen unido el retículo.

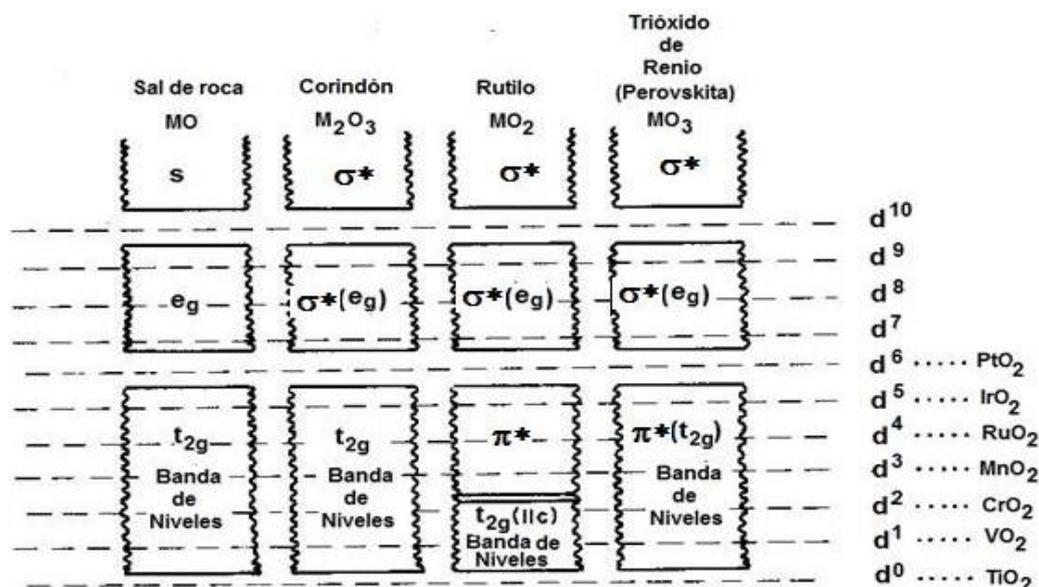


Figura 8. Niveles de Fermi predecibles para diversas configuraciones electrónicas en varias estructuras cristalinas (de acuerdo con: R. V. Vest and J. M. Honig in "Electrical Conduction in Ceramics and Glas, Part B, N. M. Tallan, Ed. Marcel Dekker, Inc, new York (1974)pp 343-452).

Puede observarse que, en las perovskitas basadas en los metales Sn ($Z = 50$), estructura electrónica (Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^2$ y Pb ($Z = 82$, estructura electrónica (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$), de fórmulas $ASnO_3$ y $APbO_3$, respectivamente, que son las utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas y que adoptan una estructura similar al trióxido de renio, el nivel de Fermi se encuentra situado (ver las bandas situadas a la derecha de la figura y considerar que Sn y Pb presentan configuraciones d^{10}) entre la banda $\sigma^*(e_g)$, que estaría llena en ambos casos y que se comporta como la banda de valencia y la σ^* , que estaría vacía y que desempeña el papel de banda de conducción. Así pues, ambos tipos de perovskitas se comportan como semiconductores, en los que la distancia entre la banda de valencia y la de conducción, es decir, el denominado intervalo de energías prohibidas (band gap, E_g) adopta valores relativamente próximos al máximo del espectro solar (que aparece para fotones de una energía de alrededor de 1.5 eV), valores que pueden hacerse variar cambiando la naturaleza del catión A o del anión.

En la Figura 9 se muestra, por separado, el diagrama de bandas energéticas de las perovskitas, basado en la estructura del trióxido de renio.

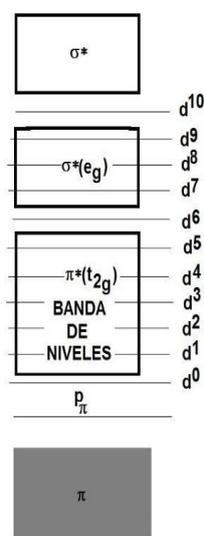


Figura 9. Estructura en bandas de las perovskitas basadas en los metales Sn ($Z = 50$), estructura electrónica (Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^2$ y Pb ($Z = 82$), estructura electrónica (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$, de fórmulas $ASnO_3$ y $APbO_3$, respectivamente, que son las utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas y que adoptan una estructura similar al trióxido de renio. Las rectas situadas a alturas sucesivas representan como va variando el nivel de Fermi con el número de electrones situados en los orbitales d de valencia. En el caso del Sn y del Pb, que presentan configuraciones d^{10} , el nivel de Fermi se encuentra situado entre la banda $\sigma^*(e_g)$, que estaría llena en ambos casos y que se comporta como la banda de valencia, y la σ^* , que estaría vacía y que desempeña el papel de banda de conducción. Así pues, ambos tipos de perovskitas se comportan como semiconductores, en los que la distancia entre la banda de valencia y la de conducción, es decir, el denominado intervalo de energías prohibidas (band gap, E_g) adopta valores relativamente próximos al máximo del espectro solar, valores que pueden hacerse variar cambiando la naturaleza del catión A, o la del anión, que forman parte del sólido.

En la gráfica que resulta de representar valor neto del espín de diferentes de óxidos del tipo de las perovskitas con respecto a la configuración electrónica del óxido, Goodenough distingue tres regiones, tal como muestra la Figura 10.

En las regiones I, que aparecen en las zonas situadas más a la izquierda y más a la derecha de la Figura 10, se sitúan estructuras de óxidos tipo perovskita en las que el catión B se presenta en un estado caracterizado por el bajo espín y por el elevado valor de la valencia positiva. En esta situación se produce un solapamiento entre los orbitales de los cationes y de los aniones, suficientemente amplio como para que todos los electrones d puedan moverse libremente a través de una banda de niveles semiocupada. Ejemplos de materiales que se encuentran en estas regiones podrían ser el ReO_3 o el $AFeO_3$ (en el que el catión hierro tendría valencia +4 (Fe^{4+}) y, por lo tanto el catión A presentaría valencia +2).

La región II recoge óxidos de tipo perovskita en los que el catión B se presenta en estados de espín y de valencia intermedios. En estos casos, los efectos de canje pueden ser lo suficientemente intensos como para provocar el desdoblamiento de los niveles d en dos subniveles de espín separados entre sí por un intervalo energético de anchura igual a la integral de canje. Dichos subniveles pueden dar lugar a electrones localizados o bien llegan a formar parte de una banda de niveles. En ellos no se forma la banda σ , pero sí la banda $\sigma^*(e_g)$. Por lo tanto, junto a electrones localizados en niveles t_{2g} , aparecen también electrones con capacidad de moverse libremente (en el caso de que existan suficientes electrones para llenar parcialmente la banda que se forme). Los compuestos con configuraciones electrónicas d^7 a d^9 , puede verse en la Figura 9 que sus niveles de Fermi se encuentran dentro de la banda $\sigma^*(e_g)$, la cual queda parcialmente llena, por lo que su conductividad será de tipo metálico. Cualquier otra configuración conducirá a distribuciones de bandas llenas,

separadas por un intervalo de energías prohibidas de bandas vacías, es decir, se formarían perovskitas con propiedades semiconductoras.

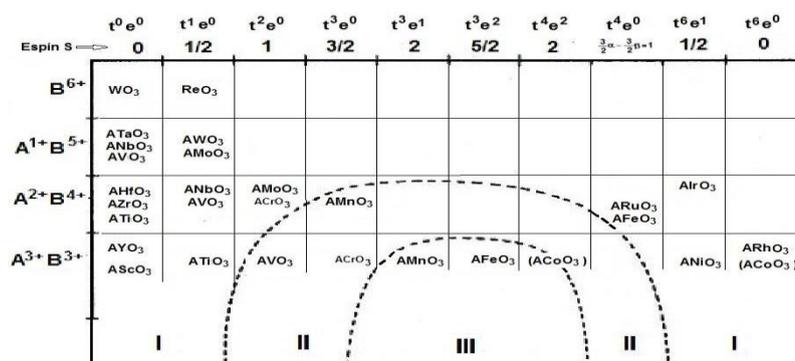


Figura 10. Regiones de diferente conductividad en los óxidos de tipo perovskita. Aparecen al representar el valor neto del espín (valores representados en la línea superior) frente a la configuración electrónica del catión de metal de transición (catión B). (según J. B. Goodenough, "Metallic Oxides", Progress in Solid State Chemistry, Vol. 5, Ed. H. Reiss, Pergamon Press, New York (1971) pp 145-399).

En la región III aparecen incluidos materiales en los que el catión B presenta una valencia positiva baja y se encuentra en un estado caracterizado por un elevado espín. En dicho estado, el solapamiento entre orbitales del catión B y del otro catión A y los de los aniones, es tan bajo, que todos los electrones de tipo d quedan localizados. Como consecuencia de ello, los materiales incluidos en esta región se caracterizan por su comportamiento semiconductor o aislante y, en ellos, las bandas de tipo \square^* o \square^* se sustituyen por orbitales localizados de tipo t^*_{2g} o e^*_g . Ejemplo de este tipo de compuestos lo constituyen los ferratos, los cobaltatos y las manganitas (siempre que el catión derivado del metal de transición presente una valencia +3).

El tipo de materiales que constituye la base para la elaboración de las células solares de perovskitas (PSCs) son aquellos basados en las perovskitas en las que el metal B es, bien el Sn ($Z = 50$), de estructura electrónica (Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^2$, o bien el Pb ($Z = 82$), de estructura electrónica (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$, de fórmulas $ASnO_3$ y $APbO_3$, respectivamente, que son las utilizadas en aplicaciones optoelectrónicas y que adoptan una estructura similar al trióxido de renio. Ambos metales pertenecen al grupo de los carbonoideos y, por lo tanto, poseen la misma estructura de la banda de valencia ($nd^{10} ns^2 np^2$, donde n vale 5 para el Sn y 6 para el Pb). Ambos metales presentan una configuración electrónica en la capa de valencia con los orbitales d llenos, es decir la configuración d^{10} , lo que, de acuerdo con la estructura de bandas correspondiente al trióxido de renio, que es la que adoptan las perovskitas, da lugar a que el nivel de Fermi se encuentra situado (ver las bandas situadas a la derecha de la figura) entre la banda $\square^*(e_g)$, que estaría llena de electrones, tanto en el caso del Sn como del Pb, y que se comporta como la banda de valencia y la \square^* , que estaría vacía y que desempeña el papel de banda de conducción.

Así pues, ambos tipos de perovskitas se comportan como semiconductores, en los que la distancia entre la banda de valencia y la de conducción, es decir, el denominado intervalo de energías prohibidas (band gap, E_g) adopta valores relativamente próximos al máximo en el espectro solar que se registra al nivel de mar, valores que pueden hacerse variar cambiando la naturaleza del catión A o del anión.

4. PEROVSKITAS BASADAS EN LOS METALES SN Y PB COMO REPRESENTATIVOS DE B EN ABO_3 Y EN IONES HALURO EN VEZ DE EN IONES OXÍGENO COMO ANIONES

Desde hace unos pocos años se ha podido comprobar que las denominadas perovskitas de metal y halógeno se comportan como materiales adecuados para ser utilizados en aplicaciones optoelectrónicas. Estos materiales se ajustan a la fórmula ABX_3 , pero en ellos, el catión metálico B es el ión estaño o el plomo (Sn^{2+} , Pb^{2+}), el catión

A suele ser un catión monovalente (por ejemplo, el Cs^+ , el ión metilamonio $[\text{MA}^+ = (\text{CH}_3\text{NH}_3)^+]$, o el metilformamidinio ($\text{FA}^+ = [\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}]$) y el símbolo X se reserva para representar a los iones haluro (que sustituyen a los iones óxido de las perovskitas naturales). Estas perovskitas se caracterizan por presentar propiedades excepcionales relacionadas con su posible aplicación en Optoelectrónica, especialmente en dispositivos fotovoltaicos, en fotodetectores, en dispositivos emisores de luz (LED = Light Emitting Diodes), e incluso en la elaboración de láseres.

Además, ha podido demostrarse, que las perovskitas que contienen iones haluro en su composición, presentan el denominado efecto fotoflexoelectrónico, el cual consiste en la generación de electricidad debido a una combinación entre iluminación y oscilaciones inducidas por un actuador piezoeléctrico. Con esta combinación es posible obtener valores de la flexoelectricidad varios órdenes de magnitud más elevados que en ausencia de iluminación.

Se ha observado que la **generación de flexoelectricidad** es una capacidad inherente a cualquier tipo de semiconductor. Mediante esta propiedad es posible, de manera simultánea, una transducción electromecánica y fotovoltaica a partir de impulsos múltiples de energía (véase: *Z, Rao, G. Catalan, and others; Photoflexoelectric effect in halide perovskites; Nature Materials; 19 (2020) 605-609*).

Cambiando los iones A, B y X se obtienen diferentes valores para el intervalo de energías prohibidas [E_g] = brecha entre bandas = band gap], lo que permite optimizar el grado de solapamiento entre el espectro solar y la brecha óptica (E_g). Para ello se recurre a superponer capas de materiales semejantes, lo que da lugar a la formación de células solares en tándem (también denominadas células solares en capas múltiples, cada una caracterizada por absorber luz a partir de longitudes de onda consecutivas).

Asimismo, este cambio, inducido en el intervalo de energías prohibidas por la variación en la composición de las perovskitas, permite controlar la longitud de onda de la luz emitida por los dispositivos LED que se elaboran a partir de ellas (ver *L. Protesescu et al. Nanoletters, 15 3692-3696 (2015)*).

Las perovskitas metal-haluro son materiales semiconductores que se ajustan a la fórmula general AMX_3 [en las que A representa a un catión monovalente (Cs^+ , $\text{MA}^+ =$

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ = metilamonio, o $\text{FA}^+ = \text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$ = ión formamidinio), M un catión metálico, tal como Pb^{2+} o Sn^{2+} y X representa a un anión haluro (I^- , Br^- o Cl^-)]. Estas perovskitas presentan la ventaja de poder ser obtenidas con relativa facilidad a través de procesos en los que se parte de productos en disolución, lo que facilita su elaboración.

Olthof y otros determinaron, mediante estudios experimentales, que cambios en las proporciones con que se producían las mezclas entre los iones componentes (A, M y X), dan lugar a la obtención de materiales semiconductores caracterizados por valores diferentes del intervalo de energías prohibidas (E_g), cuyo origen físico se trata de comprender. Asimismo, se trata de racionalizar como dependen de dichas composiciones y mezclas las variaciones en los valores energéticos a los que se encuentran situados los bordes, superior de la banda de valencia (VBM, Valence Band Maximum) e inferior de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) de los diferentes semiconductores. Si se comprendiesen las razones que explican los cambios mencionados se podrían obtener directamente materiales con propiedades optoelectrónicas determinadas, sin tener que recurrir a métodos de ensayo y error. El conocimiento de los niveles energéticos máximo de la banda de valencia y mínimo de la banda de conducción y del valor de E_g haría posible encontrar materiales con los que elaborar contactos y capas de extracción de portadores de carga cuyos niveles de energía se equipararan de forma óptima con los de las perovskitas, con lo que se lograría un transporte de carga más eficiente, lo que permitiría la elaboración de dispositivos optoelectrónicos de funcionamiento óptimo.

Los cambios en los valores de E_g , CBM y VBM que resultan al variar la naturaleza y proporciones de los elementos A, M y X que participan en la composición de los diferentes tipos de perovskitas, pueden ser atribuidos a una compleja interconexión entre diferentes factores, que se correlacionan entre sí sutilmente. Entre dichos factores pueden mencionarse el tipo y el tamaño de los iones, la estructura cristalina de los materiales y el grado de distorsión en que queda el cristal comparada con la estructura cristalina ideal de las perovskitas. Este grado de distorsión afecta al grado en que se produce el solapamiento entre los orbitales de los distintos componentes del material elaborado, lo que da lugar a un desplazamiento de los bordes de banda (CBM y VBM) hacia arriba o hacia abajo en la escala energética y a un cambio en los valores de los intervalos de energías prohibidas, es decir de las diferencias entre dichos valores (CBM–VBM). Una comprensión de las razones que dan lugar a estos cambios permitiría racionalizar los procesos de elaboración de perovskitas, de tal modo que se pueda atribuir a cada determinada composición de un material un valor concreto de E_g antes de proceder a su obtención.

Los estudios experimentales (véase *Olthof y otros “Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites”*, *Nature Communications* 2019, 10:2560), en los que se hace uso, básicamente, de las espectroscopías fotoelectrónicas directa e inversa, mediante los que se trata de determinar los valores de E_g , CBM y VBM, tropiezan con la dificultad de que, al contrario de lo que ocurre en el caso de los semiconductores orgánicos, y debido a la baja densidad de niveles electrónicos que aparecen en el entorno de los bordes de las bandas, no resulta sencillo determinar los valores de las energías de los bordes inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia.

Pese a ello, han aparecido recientemente estudios experimentales llevados a cabo haciendo uso de las espectroscopías fotoelectrónicas directa e inversa (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy y IPES, Inverse Photoelectron Spectroscopy) y de absorción de radiación, que han permitido la determinación de los valores de Afinidad Electrónica (AE, que representa la energía desprendida al pasar electrones desde el cero físico de energía hasta el borde inferior de la banda de conducción (CBM) y con ello determina el valor de este nivel electrónico en el material) y de la Energía de Ionización (EI, que representa la energía necesaria para hacer pasar a un electrón desde el borde superior de la banda de valencia (VBM) hasta el cero físico de energía, lo que permite localizar el nivel de energía al que se encuentra situado dicho borde). La diferencia energética entre CBM y VBM mide la cuantía del intervalo de energías prohibidas ($CBM - VBM = E_g$).

Tabla 1

Valores de las Energías de ionización (EI) y de las Afinidades electrónicas (AE) (en eV frente al cero físico de energías) y de los band gap ópticos ($E_{g, \text{ópt}}$) (medidos en eV), de diferentes perovskitas basadas en Pb y Sn, en diferentes cationes de tipo A y en diferentes iones haluros (según: “Absolute energy level positions in tin and lead-based halide perovskites”, S. Tao et al. Nature Comm. (2019) 10:2560)

<i>Basadas en Pb</i>				<i>Basadas en Sn</i>			
	<i>I</i> ⁻	<i>Br</i> ⁻	<i>Cl</i> ⁻	<i>I</i> ⁻	<i>Br</i> ⁻	<i>Cl</i> ⁻	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.72	2.31	2.99	1.25	1.81	2.88	<i>Cs</i> ⁺
<i>EI</i>	6.25	6.53	6.80	5.69	5.82	6.44	
<i>AE</i>	4.47	4.17	3.77	4.38	4.07	3.47	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.59	2.30	3.04	1.24	2.13	3.50	<i>MA</i> ⁺
<i>EI</i>	5.93	6.60	6.92	5.39	5.67	6.85	
<i>AE</i>	4.36	4.25	3.77	4.07	3.42	3.36	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.51	2.25	3.02	1.24	2.63	3.55	<i>FA</i> ⁺
<i>EI</i>	6.24	6.7	6.94	5.34	6.23	7.33	
<i>AE</i>	4.74	4.51	3.98	4.12	3.6	3.83	

La Tabla 1 muestra como varían los valores de las energías de ionización (EI) y de las afinidades electrónicas (AE) (en eV frente al cero físico de energías) y de los band gap ópticos ($E_{g, \text{ópt}}$) (medidos en eV), de diferentes perovskitas basadas en Pb y Sn, en diferentes cationes de tipo A y en diferentes iones haluros, determinados haciendo uso de las espectroscopías fotoelectrónicas directa e inversa (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy y IPES, Inverse Photoelectron Spectroscopy) y de absorción de radiación.

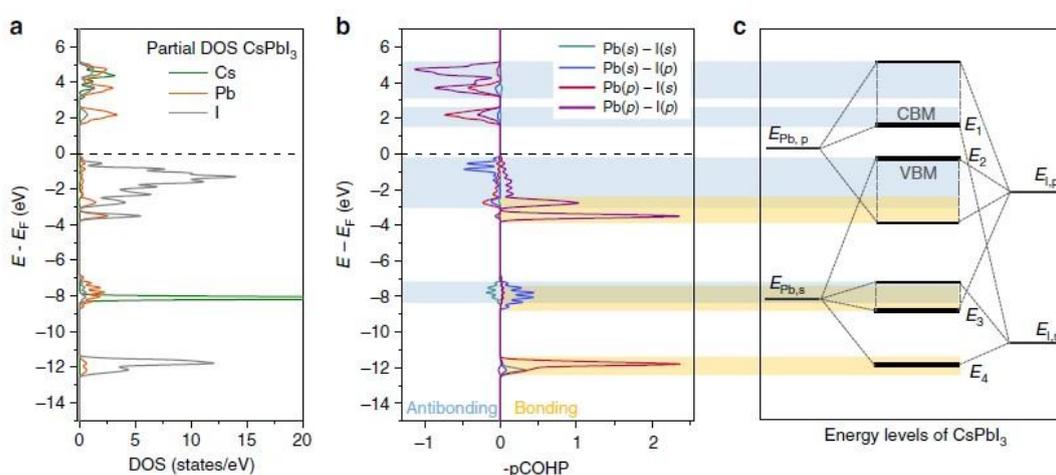


Figura 11. Contribución de diferentes orbitales a las bandas de energía de la perovskita de fórmula CsPbI₃: a) Densidades de estados (Density of States, DOS) que se dan en la perovskita CsPbI₃ proyectadas sobre los átomos de Cs, Pb e I (Densidades de Estados parciales). b) Poblaciones de Hamiltonianos de Orbitales Cristalinos (Crystal Orbital Hamiltonian Population, COHP) resueltas; el signo positivo o negativo indica el carácter enlazante o antienlazante, respectivamente. Los colores empleados para dibujar las diferentes curvas hacen referencia a los orbitales atómicos que están implicados en los enlaces (o antienlaces). El punto cero en la escala de energías coincide con el nivel de Fermi, E_F , en el cristal de perovskita. c) Diagrama de niveles energéticos que se deduce del análisis de los COHP. Se indica el punto de la escala energética, referida a la energía del electrón en el vacío, en que se encuentran situados los niveles de energía E_1 y E_4 , que son relevantes a la hora de llevar a cabo un análisis de interacciones de enlace intensas. Las interacciones enlazantes se señalan mediante el color amarillo, mientras que las antienlazantes se muestran en azul.

Puede observarse, que, de acuerdo con este esquema, la banda de valencia resulta de la interacción entre los orbitales s y p más externos del Pb y los orbitales p más externos del iodo, mientras que la banda de conducción entre los orbitales p más externos del Pb y los s y los p más externos del iodo. Los valores de E_1 y E_2 coinciden con el nivel energético en el que se encuentran situados: el borde inferior de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) y el borde superior de la banda de valencia (VBM, Valence Band Maximum) y el valor de la brecha entre bandas $= E_g$, viene dado por la diferencia $E_1 - E_2 = E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$.

La Figura 11 muestra las contribuciones de diferentes orbitales de los átomos de

Cs, Pb e I a las bandas de energía de la perovskita de fórmula $CsPbI_3$. La parte (a) de la Figura muestra las densidades de estados (Density of States, DOS) que se dan en la perovskita $CsPbI_3$ proyectadas sobre los átomos de Cs, Pb e I (Densidades de Estados parciales). En la parte (b) se muestran las Poblaciones Hamiltonianas de Orbitales Cristalinos (Crystal Orbital Hamiltonian Population, COHP) resueltas. En ella, el signo positivo o negativo indica el carácter enlazante o antienlazante, respectivamente, de las interacciones. Los colores empleados para dibujar las diferentes curvas hacen referencia a los orbitales atómicos que están implicados en los enlaces (o antienlaces). El punto cero en la escala de energías coincide con el nivel de Fermi, E_F , en el cristal de perovskita. La parte (c) de la figura muestra el diagrama de niveles energéticos que se deduce del análisis de los COHP. Se indican la situación de los niveles de energía E_1 y E_4 , que son relevantes a la hora de llevar a cabo un análisis de interacciones de enlace intensas. Las interacciones enlazantes se señalan mediante el color amarillo, mientras que las antienlazantes se muestran en azul. Puede observarse, que, de acuerdo con este esquema, la banda de valencia resulta de la interacción entre los orbitales s y p más externos del Pb y los orbitales p más externos del iodo, mientras que la banda de conducción entre los orbitales p más externos del Pb y los s y los p más externos del iodo. Los valores de E_1 y E_2 coinciden con el nivel energético en el que se encuentran situados: el borde inferior de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) y el borde superior de la banda de valencia (VBM, Valence Band Maximum) y el valor del intervalo de energías prohibidas, también denominado brecha entre bandas $= E_g$, viene dado por la diferencia $E_1 - E_2 = E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$.

En la Figura 11(c) se representa el diagrama de niveles energéticos que se deduce del análisis de los COHP [Poblaciones Hamiltonianas de Orbitales Cristalinos (Crystal Orbital Hamiltonian Population, COHP)]. En ella se muestra los puntos de la escala energética, referida a la energía del electrón en el vacío, en que se encuentran situados los niveles de energía E_1 y E_4 , que son relevantes a la hora de llevar a cabo un análisis de interacciones intensas de enlace. Las interacciones enlazantes se señalan mediante el color amarillo, mientras que las antienlazantes se muestran en azul. Puede observarse que, de acuerdo con este esquema, la banda de valencia resulta de la interacción entre los orbitales s y p más externos del Pb y los orbitales p más externos del iodo, mientras que la banda de conducción entre los orbitales p más externos del Pb y los s y los p más externos del iodo. Los valores de E_1 y E_2 coinciden con el nivel energético en el que se encuentran situados: el borde inferior de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) y el borde superior de la banda de valencia (VBM, Valence Band Maximum) y el valor de la brecha entre bandas $= E_g$, viene dado por la diferencia $E_1 - E_2 = E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$.

La Tabla 2 muestra los valores de la Afinidad Electrónica (AE), los cuales representan la energía desprendida al pasar electrones desde el cero físico de energía hasta el borde inferior de la banda de conducción (CBM) y con ello determina el valor de este nivel electrónico en el material) y de la Energía de Ionización (EI, que representa la energía necesaria para hacer pasar a un electrón desde el borde superior de la banda de valencia (VBM) hasta el cero físico de energía, lo que permite localizar el nivel de energía al que se encuentra situado dicho borde) que se deducen de los niveles representados en la Figura 11 (c). La diferencia energética entre CBM y VBM mide la cuantía del intervalo de energías prohibidas (es decir $E_{CBM} - E_{VBM} = E_g$).

La Tabla 2 muestra también como varían los valores de las energías de ionización (EI) y de las afinidades electrónicas (AE) (en eV frente al cero físico de energías) y de los band gap ópticos ($E_{g, \text{ópt}}$) (medidos en eV), de diferentes perovskitas basadas en Pb y Sn, en diferentes cationes de tipo A y en diferentes iones haluros, determinados haciendo uso de haciendo uso de las espectroscopías fotoelectrónicas directa e inversa (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy y IPES, Inverse Photoelectron Spectroscopy) y de absorción de radiación.

Tabla 2

Valores de las Energías de ionización (EI) y de las Afinidades electrónicas (AE) (en eV frente al cero físico de energías) y de los band gap ópticos ($E_{g, \text{ópt}}$) (medidos en eV), de diferentes perovskitas basadas en Pb y Sn, en diferentes cationes de tipo A y en diferentes iones haluros (según: “Absolute energy level positions in tin and lead-based halide perovskites”, S. Tao et al. Nature Comm. (2019) 10:2560)

<i>Basadas en Pb</i>				<i>Basadas en Sn</i>			
	<i>I-</i>	<i>Br⁻</i>	<i>Cl-</i>	<i>I-</i>	<i>Br⁻</i>	<i>Cl-</i>	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.72	2.31	2.99	1.25	1.81	2.88	Cs+
<i>EI</i>	6.25	6.53	6.80	5.69	5.82	6.44	
<i>AE</i>	4.47	4.17	3.77	4.38	4.07	3.47	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.59	2.30	3.04	1.24	2.13	3.50	MA+
<i>EI</i>	5.93	6.60	6.92	5.39	5.67	6.85	
<i>AE</i>	4.36	4.25	3.77	4.07	3.42	3.36	
<i>E_{g, ópt}</i>	1.51	2.25	3.02	1.24	2.63	3.55	FA+
<i>EI</i>	6.24	6.7	6.94	5.34	6.23	7.33	
<i>AE</i>	4.74	4.51	3.98	4.12	3.6	3.83	

5. ENLACE QUÍMICO EN LAS PEROVSKITAS DE FÓRMULA AMX_3

Las diferencias de energía que se muestran en la Tabla 2 pueden ser explicadas considerando como influyen sobre la situación de los niveles energéticos en la escala de energía las contribuciones de los diferentes átomos a las densidades de estados (DOS, Density of States). En la Figura 11 (a) se muestra el ejemplo del $CsPbI_3$, donde, para simplificar, se ha tomado como nivel cero el borde superior de la banda de valencia (VBM, Valence Band Maximum). Puede observarse que, en la determinación de los bordes, inferior de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) y superior de la banda de valencia, puede considerarse que dominan las contribuciones de los orbitales aportados por los átomos de Pb y de I, mientras que las contribuciones aportadas por los niveles electrónicos del Cs aparecen a energías mucho más bajas y mucho más elevadas. Por ejemplo, el agudo pico que se observa a -8 eV se corresponde con un estado cuasiatómico del ión Cs^+ . En las partes (a) y (b) de la Figura se lleva a cabo una comparación entre las DOS y los COHP a cada energía en el $CsPbI_3$, en el intervalo energético situado entre -13 y $+5$ eV.

Dado que en el COHP no se observa carácter correspondiente a los átomos de Cs, puede llegarse a la conclusión de que estos últimos no participan en los enlaces covalentes, de modo que las interacciones que mantienen el retículo de este compuesto pueden atribuirse a los orbitales aportados por los átomos de Pb y de I. Este modelo de interacciones puede ser aplicado, igualmente, al resto de los compuestos de tipo AMX_3 estudiados por los autores antes citados. En la Figura 11(b) pueden identificarse cuatro pares de bandas de estados enlazantes/antienlazantes correspondientes al

CsPbI₃, las cuales provienen de la hibridación de los orbitales s y p de los átomos de Pb y de Iodo. Por ejemplo, el borde superior de la banda de valencia puede ser identificado como un nivel antienlazante procedente de la interacción entre un nivel s del Pb y uno p del Iodo. Asimismo, el borde inferior de la banda de conducción sería un nivel antienlazante que surgiría de la interacción entre un nivel p del Pb y uno s del Iodo.

En la figura puede observarse que todas las bandas de niveles se interpreta que proceden de la hibridación entre niveles atómicos s y p del Pb y del Iodo. En el análisis de enlace fuerte que se va a describir a continuación, a los niveles energéticos que surgen de las interacciones descritas entre niveles atómicos se les denomina $E_{Pb,s}$, $E_{Pb,p}$, $E_{I,s}$, y $E_{I,p}$. Las energías de los bordes, superior de la banda de valencia e inferior de la banda de conducción, las cuales, como se ha mencionado anteriormente se corresponden con niveles antienlazantes, se denotan en la Figura 11(c) como E_2 y E_1 , respectivamente. Los correspondientes niveles enlazantes aparecen en la figura bajo las denominaciones E_4 y E_3 , respectivamente. Estos cuatro niveles desempeñan un papel fundamental en la discusión, que se hace a continuación, del enlace fuerte.

6. ANÁLISIS DE ENLACE FUERTE

Este análisis de datos se va a referir a los bordes, inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia. Para ello, se parte de la estructura cúbica de las perovskitas, en la que se ha determinado que los bordes, inferior de la banda de conducción y superior de la banda de valencia, se encuentran situados en el punto R de la zona de Brillouin y es a este punto al que se va a restringir el análisis de enlace fuerte. La Figura 12 muestra una representación gráfica de los resultados del análisis de enlace fuerte aplicado al punto R.

En esta figura se pueden observar en (a) y (b) los cambios en los niveles energéticos de perovskitas del tipo AMX₃ (donde A puede ser el ión Cs⁺ o el ión metilamonio = MA⁺, o el ión formamidinio = FA⁺; M el plomo o el estaño, y X cualquiera de los iones haluro, Cl⁻, Br⁻ o I⁻) inducidos por cambios en los aniones haluro y en los cationes metálicos y en (c) se muestra de una idea intuitiva de los cambios en los niveles energéticos que se producirían al inducir distorsiones estructurales en perovskitas basadas en estaño por los cambios en el catión A. Las flechas indican los desplazamientos en los niveles energéticos debidos a sustituciones de átomos o de pequeñas moléculas.

-Variaciones en la situación en la escala energética de E_{CBM} , E_{VBM} y de E_g , producidas por el cambio del ión haluro en la perovskita de fórmula CsPbX₃.

Si se toman como ejemplo las perovskitas de fórmula CsPbX₃, representadas en la Figura 12(a), los valores de la Tabla 2 indican que, a medida que crece el tamaño del anión, es decir, al pasar de CsPbI₃ a CsPbBr₃ y a CsPbCl₃, se produce un desplazamiento del borde inferior de la banda de conducción hacia arriba en las escala de energías, y del borde superior de la banda de valencia hacia abajo, lo que da lugar a un incremento del valor del intervalo de energías prohibidas, E_g , desde 1.72 eV en la perovskita basada en I a 2.31 eV en la basada en Br y a 2.99 eV en la basada en cloro, de acuerdo con los valores que aparecen en la Tabla 2.

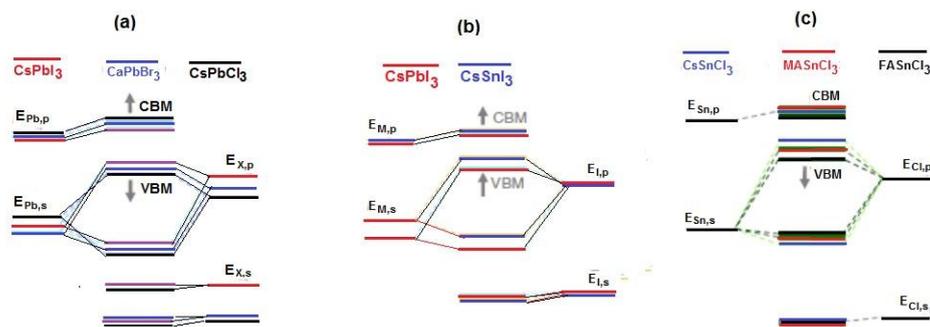


Figura 12. (a) y (b) Cambios en los niveles energéticos de perovskitas del tipo AMX_3 (donde A puede ser el ión Cs^+ o el ión metilamonio = MA^+ , o el ión formamidinio = FA^+ ; M el plomo o el estaño, y X cualquiera de los iones haluro, Cl^- , Br^- o I^-) inducidos por cambios en los aniones haluro y en los cationes metálicos. (c) Ilustración intuitiva de los cambios en los niveles energéticos basados en distorsiones estructurales inducidas en perovskitas basadas en estaño por los cambios en el catión A . Las flechas indican los desplazamientos en los niveles energéticos debidos a sustituciones de átomos o de pequeñas moléculas.

Este efecto puede ser atribuido al hecho de que la energía a la que aparece el borde inferior de la banda de conducción (CBM) se encuentra influida por el nivel p de la capa de valencia del Pb ($Pb_{p,p}$), el cual se desplaza hacia valores más elevados de la energía a medida que decrece el tamaño del anión. Se puede afirmar que, muy probablemente, este desplazamiento del orbital p del Pb sea debido a un efecto de confinamiento, según el cual, a medida que decrezca la distancia Pb-X, debido a un decrecimiento paulatino del tamaño de los aniones que participan en la composición de la correspondiente perovskita, desde I^- , a Br^- y a Cl^- (lo que da lugar a que el electrón que participa en el enlace pase a estar situado del orbital 5s en el I^- al 4s en el Br^- y al 3s en el Cl^- , es decir, una nube de probabilidad esférica cada vez más alejada del orbital direccional 6p del Pb) el electrón correspondiente al orbital p del Pb, cada vez participa menos del enlace con los electrones s del anión, lo que hace al enlace menos estable (y, por lo tanto, más largo), lo que da lugar a su desplazamiento hacia energías más elevadas. También se podría afirmar que este electrón menos compartido (debido a que, al pasar desde el I^- al Br^- y al Cl^- , el orbital s de la banda de valencia de los iones haluro cada vez se encuentra más cerca del núcleo), se encuentra más confinado, lo que da lugar a que se incremente su energía y, con ello, la energía de la banda de niveles en cuya formación participa [véase la Figura A.11 (c)].

La energía a la que aparece el borde superior de la banda de valencia (VBM) es el resultado de tres efectos que compiten entre sí. Por una parte, el nivel de energía al que se encuentra el orbital $X_{p,p}$ (donde X representa a I^- , a Br^- y a Cl^-) de los aniones se desplaza hacia abajo en la escala energética al pasar desde el I^- , al Br^- y al Cl^- , debido a que cada vez se encuentra más cerca del núcleo del halógeno considerado, lo que, por lo tanto, incrementa la energía que habría que aplicar a un electrón ubicado en dicho orbital, para liberarlo de la atracción del núcleo. En otras palabras, a medida que decrece el tamaño del anión haluro aumenta su electronegatividad. La consecuencia de este efecto sería un significativo desplazamiento del VBM hacia menores energías. Sin embargo, hay que considerar también la influencia de otros dos efectos que tienden a desplazar al VBM hacia energías más elevadas. En primer lugar, hay que tener en cuenta el desplazamiento hacia arriba que sufre el nivel s del Pb ($Pb_{s,s}$), debido al confinamiento del que se ha hablado en el párrafo anterior. En segundo lugar, la intensidad de la hibridación entre los niveles $Pb_{s,s}$ y $X_{p,p}$ crece algo al pasar del I^- al Br^- y al Cl^- . No obstante, el primero de los efectos citados, es decir, el desplazamiento hacia menores energías del orbital $Pb_{s,s}$ debido al mencionado efecto de confinamiento, es el efecto dominante sobre los otros dos, a la hora de determinar la posición a la que aparece el borde superior de la banda de valencia. El desplazamiento hacia arriba del borde inferior de la banda de conducción (E_{CBM}) y hacia abajo del borde superior de la banda de valencia (E_{VBM}) en la escala energética, que se produce al pasar del I^- al Br^- y al Cl^- , tiene como consecuencia el sustancial incremento que se produce en el valor del intervalo de energías prohibidas, E_g , al pasar del $CsPbI_3$ a $CsPbBr_3$ y a $CsPbCl_3$, (desde 1.72 eV en la perovskita basada en I a 2.31 eV en la basada en Bromo y a 2.99 eV

en la basada en cloro). No hay que olvidar que la brecha entre bandas o intervalo de energías prohibidas se define como $E_g = E_{CBM} - E_{VBM}$.

-Variaciones en la situación en la escala energética de E_{CBM} , E_{VBM} y de E_g debidas al cambio del catión metálico M en la perovskita de fórmula AMX_3 .

Se va a analizar a continuación que es lo que ocurre cuando se mantienen fijos el catión A y el anión halogenuro X^- y se cambia el catión M en una perovskita de tipo AMX_3 . En este caso se parte de una perovskita de fórmula $CsMI_3$ y se estudia que ocurre con la situación en la escala energética de los bordes de las bandas de conducción y de valencia, E_{CBM} , E_{VBM} y con el valor del intervalo de energías prohibidas, E_g cuando se cambia el catión M, donde M puede ser Pb o Sn. Los resultados que se obtienen se muestran en la parte (b) de la Figura A.12 y en la Tabla 2. En la Figura 12 (b) puede observarse que el resultado de sustituir en la perovskita Pb por Sn es un desplazamiento hacia arriba en la escala energética de las bandas de niveles y de sus bordes.

Este comportamiento puede comprenderse comparando entre sí el número atómico del Sn, que es $Z_{Sn} = 50$, con el del Pb, el cual se encuentra situado también en el grupo de los carbonoides en el Sistema Periódico, pero por debajo del anterior y, por lo tanto, tiene un número atómico mayor, $Z_{Pb} = 82$ y, consecuentemente, tiene 32 protones más en el núcleo que el Pb. Este mayor contenido de cargas en el núcleo da lugar a que la electronegatividad del Pb sea mayor que la del Sn. Una mayor electronegatividad significa que retiene los electrones con mayor fuerza que el Sn, es decir, que los electrones en el Pb se encuentran situados en niveles de energía más alejados del cero físico. En su interacción con los niveles de los aniones haluro al formarse el retículo, dan lugar a niveles híbridos situados en las bandas descritas en la Figura 11, las cuales son atraídas con mayor intensidad por los núcleos de Pb que por los de Sn. También puede decirse que, si no se dan cambios elevados en los niveles que aportan los iones haluro al formarse el retículo, tanto el borde inferior de la banda de conducción (CBM) como el borde superior de la banda de valencia (VBM) se desplazarán hacia arriba en la escala de niveles energéticos, como consecuencia de la sustitución del Pb por el Sn. Esto es debido a que la energía de ionización (IE) y la afinidad electrónica (EA) son menores en los compuestos del Sn que en los del Pb.

También ha podido comprobarse que la disociación entre los estados s y p en un átomo de Sn es menor que en uno de Pb, lo que da lugar a que, al sustituir al Pb por Sn en las perovskitas, el desplazamiento hacia mayores energías del nivel s sea mayor que el que se produce en el nivel p. Como consecuencia de este hecho, el borde superior de la banda de valencia (VBM) se desplaza hacia arriba más de lo que lo hace el borde inferior de la banda de conducción (CBM). Expresándolo de otro modo, puede afirmarse que, al sustituir al Pb por el Sn, se produce una reducción intensa en el valor de la energía de ionización (IE) y una reducción moderada en el valor de la afinidad electrónica (EA). Por otra parte, el desplazamiento hacia arriba del VBM viene intensificado por el hecho de que, al sustituir al Pb por el Sn, tiene lugar un ligero incremento en la hibridación entre los niveles s del catión M (es decir de Sn o Pb) y los p de los iones haluro X^- , lo cuál puede ser explicado por la mayor proximidad en la escala energética entre los orbitales s de la capa de valencia del Sn y los orbitales p de los aniones, con respecto a lo que ocurre en el caso del Pb.

En conjunto, los desplazamientos del VBM y del CBM dan lugar a una reducción de los intervalos de energías prohibidas que muestran los compuestos del Sn comparados con los del Pb. Se han encontrado tres perovskitas ($FASnBr_3$, $MASnCl_3$ y $FASnCl_3$) que muestran tendencias diferentes a las que se acaban de mencionar, las cuales podrían ser consecuencia de la influencia de efectos secundarios, tales como distorsiones en el retículo inducidos por la presencia en la red de cationes de tipo A de tamaño relativamente grande, como el catión formamidinio (FA^+) o el metilamonio (MA^+), como se va a discutir en el próximo apartado.

-Variaciones en la situación en la escala energética de E_{CBM} , E_{VBM} y de E_g debidas al cambio del catión A en la perovskita de fórmula AMX_3 .

La Figura 12 (c) muestra una representación intuitiva de los cambios en los niveles energéticos que serían debidos a las distorsiones que causan en la estructura reticular de la perovskita de estaño y haluros los canjes en el catión A. Ya se afirmó anteriormente que los cationes de tipo A no participan de forma directa en las interacciones de enlace que dan lugar a la formación del retículo cristalino de las perovskitas de fórmula AMX_3 y que su influencia sobre la estructura electrónica del sólido del que forman parte puede ser una consecuencia indirecta de los cambios de volumen del retículo del compuesto o bien de las distorsiones a que su intercambio da lugar en la estructura ideal de la perovskita.

Como se mencionó en páginas anteriores, el llamado factor de tolerancia (FT) de Goldschmidt [$FT = (r_A + r_X) / [2^{1/2} (r_M + r_X)]$] puede ser considerado como un indicador de las posibles distorsiones que se producen en las redes cristalinas de las perovskitas. Se suele aceptar que las estructuras de perovskita se forman cuando el FT adquiere valores comprendidos en el intervalo $0.8 < FT \leq 1$. En la parte baja de este intervalo las distorsiones estructurales son debidas a un torcimiento de los octaedros MX_6 . En el caso en que $FT = 1$ se obtendría una perovskita de estructura cúbica perfecta. Por último, cuando se cumple que $FT > 1$ o $FT < 0.8$ pueden tener lugar distorsiones adicionales en los octaedros, lo que puede conducir a la formación de estructuras diferentes en las perovskitas 3D.

Deformaciones estructurales, como el torcimiento de los octaedros (octahedral tilting) y distorsiones de los octaedros en la red de MX_6 , dan lugar a una reducción de las hibridaciones entre los orbitales de valencia que aportan los iones de M y de halogenuro a través del cristal y que conducen a estabilizar las estructuras reticulares de los sólidos perovskíticos. Esto da lugar a un desplazamiento hacia abajo en la escala energética de los bordes, inferior de la banda de conducción (CBM) y superior de la banda de valencia (VBM). Es el borde superior de la banda de valencia, y con él el valor de la energía de ionización (EI), el que resulta más afectado por estas distorsiones, dado que dicho nivel de energía es mucho más sensible al grado de hibridación entre los orbitales de los que depende su formación. El aumento del tamaño del catión, que se produce al pasar de Cs^+ a MA^+ y a FA^+ conduce, en general, a un incremento del volumen del cristal, lo que da lugar a un desplazamiento hacia abajo en la escala de energías de los niveles que aportan los iones del metal M (Pb^{2+} y Sn^{2+} , en este caso). Este efecto da lugar a incrementos en los valores de la energía de ionización (EI) y de la afinidad electrónica (AE), aunque, en este caso es la afinidad electrónica la que resulta más influida, ya que la misma es más sensible a la situación en la escala energética de los orbitales que aportan los iones del metal M.

Resumiendo: tanto las distorsiones del retículo como la expansión del volumen incrementan los valores de EI y AE, aunque las distorsiones influyan más sobre el valor de EI y la expansión más sobre el valor de AE. La interacción entre ambos efectos permite comprender a que son debidas las variaciones en los valores de EI y de AE en las perovskitas basadas en Pb. En este caso, variaciones del catión A manteniendo el mismo ión halogenuro conducen a cambios relativamente moderados en los volúmenes y en las estructuras, lo que da lugar a ligeras variaciones en los valores de EI y de AE. Por otra parte, en la Tabla A.2 puede verse que los valores de la afinidad electrónica de los compuestos de fórmula $FAPbX_3$ vienen a ser alrededor de 0.3 eV más elevados que los de los compuestos de fórmula $MAPbX_3$ o $CsPbX_3$. Este resultado puede ser atribuido al efecto de repulsión que ejerce el mayor volumen de los cationes FA^+ frente al de los MA^+ o Cs^+ sobre el resto de los iones que conforman los retículos cristalinos.

Este efecto de repulsión da lugar a que los orbitales de los cationes Pb^{2+} y los de los aniones X^- , que son aquellos de cuyo solapamiento mutuo depende la energía total que se desprende al formarse el cristal y, por lo tanto, la estabilidad del mismo, no lleguen a solaparse entre sí de forma total. La consecuencia es la formación de enlaces menos intensos y, por consiguiente, más largos. Los híbridos de ambos tipos de orbitales forman bandas de energía situadas más arriba en la escala

de energías cuanto mayor sea el tamaño del catión A^+ . Esto quiere decir que la banda de conducción y su borde inferior (CBM) se desplazarán hacia arriba a medida que aumente el tamaño del catión A^+ , por lo que la energía desprendida al llevar a un electrón desde el infinito hasta el borde inferior de la banda de conducción (que es primer orbital libre en condiciones de recibirlo), que es como se define la afinidad electrónica del cristal), será menor cuanto mayor sea el tamaño de A^+ .

También puede observarse en la Tabla, que el $MAPbI_3$ presenta un valor relativamente bajo de su energía de ionización (EI = energía que hay que aportar para desplazar a un electrón desde el borde superior de la banda de valencia hasta el infinito). En este caso, se interpreta que el bajo valor es debido a que el factor de tolerancia en los cristales de $MAPbI_3$ se encuentra próximo al valor ideal, la unidad. Este hecho da lugar a que, en este compuesto, los efectos inducidos por las distorsiones en la red sean menores que en otros tipos de perovskita, lo que permite un más intenso solapamiento entre los orbitales de los cationes Pb^{2+} y los de los aniones X^- , que son aquellos de cuyo solapamiento mutuo depende la energía total que se desprende al formarse el cristal, lo que hace que banda de valencia se desplace hacia abajo en la escala de energías. Por el contrario, el $CsPbI_3$ y el $FAPbI_3$, presentan valores mayores de la energía de ionización, lo que se considera que es debido a que la hibridación entre orbitales (solapamiento) se reduce, como consecuencia de que el factor de tolerancia se separa de su valor ideal, la unidad. Se sabe que estos últimos dos compuestos muestran distorsiones reticulares y que tienden a formar fases amarillas 2D a la temperatura ordinaria. Para obtener la fase negra es preciso someter a los compuestos a un proceso de templado (annealing) a elevada temperatura.

Al contrario de lo que se observa en las perovskitas basadas en Pb, en las basadas en Sn se pueden observar mayores variaciones en los valores de las afinidades electrónicas y de las energías de ionización inducidas por un incremento en el tamaño del catión A^+ . Este hecho puede ser consecuencia del menor tamaño de los iones del Sn comparados con los del Pb, lo que da lugar a que las distorsiones en el retículo inducidas por el incremento en el tamaño del catión A^+ conduzcan a retículos caracterizados por factores de tolerancia cada vez más alejados del valor ideal. En el caso de los compuestos de los que forma parte el catión Cs^+ el factor de tolerancia es más próximo a la unidad, mientras que iones Sn^{2+} en combinación con MA^+ o FA^+ se caracterizan por presentar valores del factor de tolerancia más alejados de la unidad.

Dentro de la serie $ASnX_3$, se detecta un elevado incremento de la distorsión al sustituir al catión Cs^+ por MA^+ o por FA^+ , lo que lleva a un incremento de los valores de la afinidad electrónica y de la energía de ionización, cómo se muestra en la Figura 4 (c). Como consecuencia de que es el valor de la energía de ionización el que resulta más afectado, se produce un incremento significativo en el valor del intervalo de energías prohibidas, al pasar de un compuesto al siguiente en la serie de perovskitas basadas en Sn, debido a un desplazamiento de la banda de valencia hacia menores valores en la escala energética. El $FASnBr_3$ presenta un elevado factor de tolerancia, lo que explica la elevada distorsión de su red cristalina. De hecho, las perovskitas $FASnBr_3$, $MASnCl_3$ y $FASnCl_3$ presentan valores elevados de los intervalos de energías prohibidas, lo que es contrario a la tendencia general que se estableció en páginas anteriores, donde se afirmó que los valores de los intervalos de energías prohibidas que presentan las perovskitas basadas en Sn son menores que los que se miden en las basadas en Pb.

6. TENDENCIAS GENERALES EN PEROVSKITAS DE FÓRMULA AMX_3

La Figura 13 muestra un diagrama esquemático de todos los valores de los niveles energéticos de las diferentes perovskitas que fueron sintetizadas e investigadas. Puede observarse que, de acuerdo con lo que se muestra en la Tabla 2, los valores de los intervalos de energías prohibidas van decreciendo de izquierda a derecha.

En general, se observa que las posiciones en la escala de energías de los valores de la energía de ionización (IE), es decir, de los valores de la energía en que se encuentran situados los bordes

superiores de la banda de valencia (VBM), se desplazan más hacia arriba en la escala energética que el desplazamiento hacia abajo en la misma escala, que experimentan los valores de las afinidades electrónicas (EA), a medida que se pasa de una a otra perovskita de izquierda a derecha.

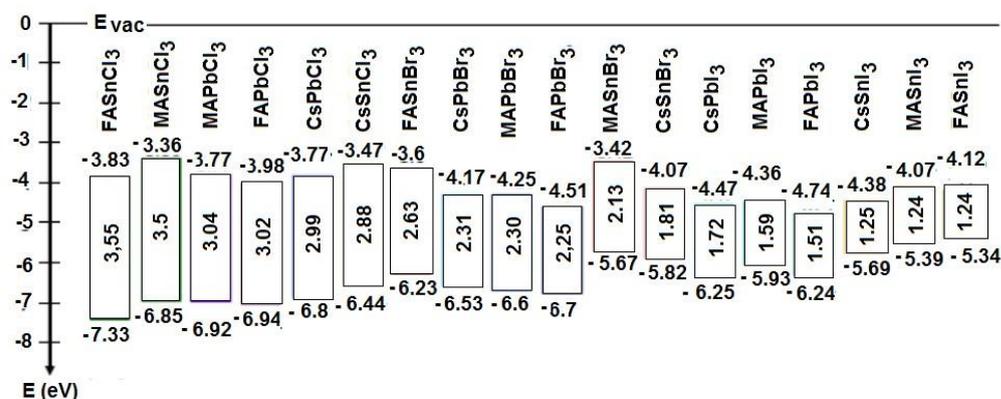


Figura 13. Situación en la escala física de energías de los niveles energéticos a los que aparecen, los bordes, superior de la banda de valencia (VBM, o bien, valor de la energía de ionización, IE, que son los valores que aparecen en la parte inferior de los respectivos rectángulos) e inferior de la banda de conducción (CBM, o bien, valor de la afinidad electrónica, AE, que son los valores que aparecen en la parte superior de los respectivos rectángulos) en perovskitas de fórmula general AMX_3 . Los valores de las diferencias $CBM-VBM = AE - IE = E_g =$ intervalo de energías prohibidas (en eV), aparecen representados en el interior de los rectángulos. Todos los valores numéricos representados se expresan en eV.

Estos desplazamientos vienen determinados por la influencia de la hibridación entre los niveles electrónicos de tipo s aportados por los cationes del metal M y los niveles electrónicos de tipo p aportados por los aniones halogenuro, X^- . Siguiendo los datos aportados por la figura, en relación con los cambios que experimentan los valores de la energía de ionización, pueden observarse dos tendencias: Al sustituir I por Br y por Cl crece el valor de la energía en el (IE), lo cual puede ser explicado por el hecho de que, al disminuir el número de capas electrónicas en Cl, respecto a Br e I, los orbitales de tipo p que intervienen en las interacciones de enlace, cada vez se encuentran más próximos a los núcleos, es decir, más abajo en la escala de energías. Además, al cambiar Sn por Pb, también se observa un incremento del valor de la energía de ionización, principalmente porque los niveles s del Sn se encuentran situados en la escala energética por encima de los niveles s del Pb.

En cuanto a los valores de las afinidades electrónicas, es decir los puntos de la escala de energías en que se encuentran situados los bordes inferiores de las bandas de conducción (CBM), los mismos son consecuencia de la hibridación entre los orbitales p aportados por los iones del metal M y los orbitales s de los iones halogenuro. En este caso, es la posición en la escala energética de los orbitales de tipo p aportados a la hibridación por los iones metálicos del metal M, la que desempeña un papel dominante, ya que los orbitales de tipo s aportados por los iones halogenuro se encuentran situados demasiado abajo en la escala de energías como para que puedan afectar significativamente a la posición en que aparecen los bordes inferiores de las bandas de conducción de las perovskitas investigadas.

Así pues, los valores de la EA decrecen al desplazarse hacia arriba el nivel p del metal M, lo cual tiene lugar cuando se pasa del I^- al Br^- y al Cl^- , debido a efectos de confinamiento. Lo mismo ocurre cuando se pasa de Pb a Sn.

Si se consideran simultáneamente los efectos ejercidos por los cambios mencionados sobre los valores de IE y EA, se puede establecer, que, de forma general, los intervalos de energías prohibidas aumentan al pasar del I^- al Br^- y al Cl^- , y al sustituir Sn por Pb en las correspondientes perovskitas. Aquellos compuestos en los que el retículo resulta fuertemente distorsionado con respecto a la estructura ideal de las perovskitas pueden dar lugar a que las tendencias en los cambios

ejercidos por las sustituciones de iones halogenuro y de metal de tipo M dejen de tener lugar, tal como se acaba de explicar.

La Figura 14 muestra como varía el band gap de perovskitas basadas en el triioduro de plomo al cambiar el tipo de catión A empleado en completar el retículo cristalino

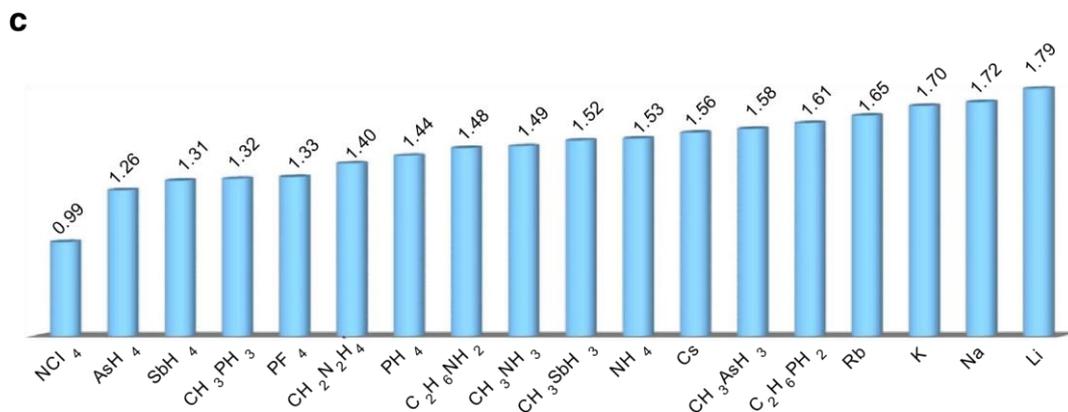


Figura 14. Valores (en eV) de los intervalos de energía prohibidos calculados para perovskitas basadas en el triioduro de plomo al cambiar el tipo de catión A empleado en completar el retículo cristalino.

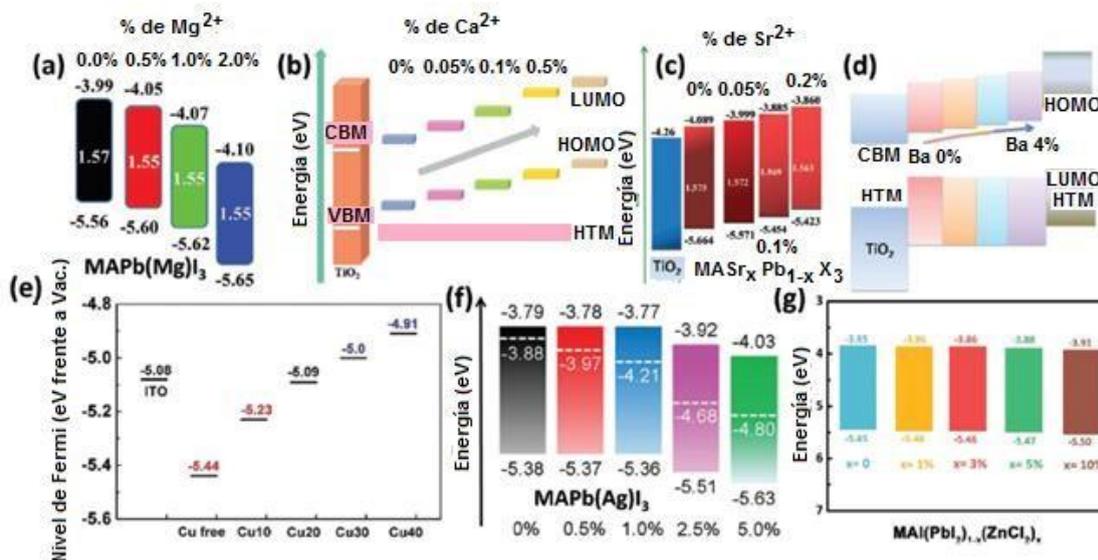


Figura 15. Variación del intervalo de energías prohibidas, de los bordes de banda y del nivel de Fermi de la perovskita triioduro de plomo y metilamonio (MAPbI₃) al sustituir diferentes proporciones del catión MA⁺ por: a) Mg²⁺, b) Ca²⁺, c) Sr²⁺, d) Ba²⁺, e) Cu⁺, f) Ag⁺ y g) Zn²⁺.

Por último, la Figura 15 muestra las variaciones que se producen en los valores de la energía (en eV frente al cero físico de energía) a los que aparecen los bordes de la banda de valencia y de conducción y en los valores de las diferencias entre los mismos, es decir, en los valores de la brecha energética (intervalo de energías prohibidas), al sustituir diferentes proporciones del catión MA⁺ por: a) Mg²⁺, b) Ca²⁺, c) Sr²⁺, d) Ba²⁺, e) Cu⁺, f) Ag⁺ y g) Zn²⁺.