



PEROVSKITAS Y EL FACTOR DE TOLERANCIA: LA CIENCIA DETRÁS DE LA INNOVACIÓN

Perovskites and the tolerance factor: the science behind the innovation

Martín Adrián Cortés Cuán*
Rufino Nava Mendoza
Carlos Martín Cortés Romero
María de los Ángeles Cuán Hernández

Universidad Autónoma de Querétaro,
Querétaro, México

*martincortescuan@gmail.com

02



Resumen

El presente artículo profundiza el papel esencial del factor de tolerancia en las perovskitas y cómo la comprensión de este concepto ha impulsado innovaciones significativas en la síntesis de nanomateriales. Examina los principios teóricos que definen estos minerales, con énfasis en dicho factor, puesto que es un parámetro crucial de los atributos estructurales y de estabilidad. Se destacan descubrimientos angulares e investigaciones entorno a la evolución del conocimiento de las propiedades físicas y electrónicas de las perovskitas. En cuanto al factor de tolerancia se establece la correlación entre la estructura cristalina y la composición química basada en los

radios iónicos de los elementos que los constituyen; no obstante, puede ajustarse para el diseño de perovskitas con propiedades y funcionalidades específicas para diversos fines. Se detallan algunas aplicaciones prácticas y avances tecnológicos que se han alcanzado gracias a este conocimiento científico; por ejemplo, la optimización en la eficiencia y estabilidad de las celdas solares, con impactos potenciales en la industria. Esta perspectiva multidisciplinaria subraya el papel crítico de la investigación científica para impulsar la innovación en la tecnología de materiales.

.....
Palabras clave: aplicaciones, eficiencia, factor de tolerancia, innovaciones, perovskitas, propiedades.

Abstract

This article delves into the essential role of the tolerance factor in perovskites and how the understanding of this concept has driven significant innovations in the synthesis of nanomaterials. It examines the theoretical principles that define these minerals, with an emphasis on the tolerance factor as a crucial parameter of structural and stability attributes. Key discoveries and research regarding the evolving understanding of the physical and electronic properties of perovskites are highlighted. The tolerance factor establishes the correlation between the crystal structure and chemical composition based on the

ionic radii of the constituent elements; furthermore, it can be tuned to design perovskites with specific properties and functionalities for various purposes. Some practical applications and technological advances that have been achieved thanks to this scientific knowledge are highlighted; for example, the improvement in the efficiency and stability of solar cells, with potential impacts on industry. This multidisciplinary perspective underscores the critical role of scientific research in driving innovation in materials technology.

.....
Keywords: applications, efficiency, tolerance factor, innovations, perovskites, properties.



Introducción

Contexto histórico de las perovskitas

La historia de las perovskitas abarca casi dos siglos de descubrimientos, avances científicos y aplicaciones tecnológicas. Comienza en 1839 con el descubrimiento de un mineral óxido (Figura 1) en los montes Urales de Rusia, realizado por el mineralogista y político ruso, el conde Lev Aleksevich Perovski [1]. La industria minera en el Imperio ruso le pertenecía al ministerio de Appanage, donde Perovski, además de ser uno de los fundadores del *Mining Journal*, hizo valiosas contribuciones a la minería lapidaria, gracias a las cuales se explotaron numerosos depósitos [1].

FIGURA 1.
Mineral perovskita
de CaTiO_3 [1].



Perovski observó que este mineral poseía una estructura cristalina única formada de calcio y titanio con la fórmula química CaTiO_3 [1]; además, la composición era notablemente simple y combinaba elementos de relativa abundancia. Este óxido ostenta una dureza alrededor de 5.5 en la escala de Mohs, una densidad de $\sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ y un brillo vítreo a resinoso que varía en color desde tonalidades amarillas y marrones hasta grisáceos [2]. Aunque su descubridor no encontró aplicaciones específicas para las perovskitas durante su tiempo, ya que centró su atención a la identificación y clasificación de minerales, sí inspiró a otros investigadores a adentrarse y explorar las propiedades excepcionales de estos materiales [1].

Después de su descubrimiento, se ha logrado sintetizar una amplia gama de perovskitas con composiciones y propiedades diversas, como la ferroelectricidad, el ferromagnetismo, la superconductividad y la fotoconductividad [5]. También se han implementado en la manufactura de dispositivos electrónicos, catalizadores y sistemas de almacenamiento de energía [3], [4], [21]. En las últimas décadas transcurridas, las perovskitas, especialmente las halogenadas, han cobrado relevancia en el campo de la energía solar, pues exhiben eficiencia en células captadoras de película delgada [21].



Contexto histórico de las perovskitas

Las perovskitas tienen una fórmula química general ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos y X es un anión, típicamente oxígeno [5]. Los compuestos $KTaO_3$, $NaTaO_3$, NbO_3 , $BaMnO_3$, $BaZrO_3$, $SrTiO_3$, $KMnF_3$ y $KFeF_3$ cuentan con una estructura ideal cúbica (Figura 3); no obstante, las variantes $BiAlO_3$, $PbSnO_3$, $BaTiO_3$, $PdTiO_3$ exhiben geometrías distorsionadas hexagonales u ortorrómbicas, cuya simetría es inferior. Por otro lado, las $LaAlO_3$ y $GdFeO_3$ poseen una red romboédrica [8]. Asimismo, en muchos compuestos se ha observado una deficiencia de átomos de oxígeno en la red cristalina. Debido a su energía reticular, se clasifican como óxidos de perovskita. Estas distorsiones en la estructura pueden originar propiedades como el ferromagnetismo o la ferroelectricidad [4].

FIGURA 2.

Estructuras de las perovskitas, en orden [6]:
 $BaTiO_3$
 $LaAlO_3$
 Sr_2GdRuO_6

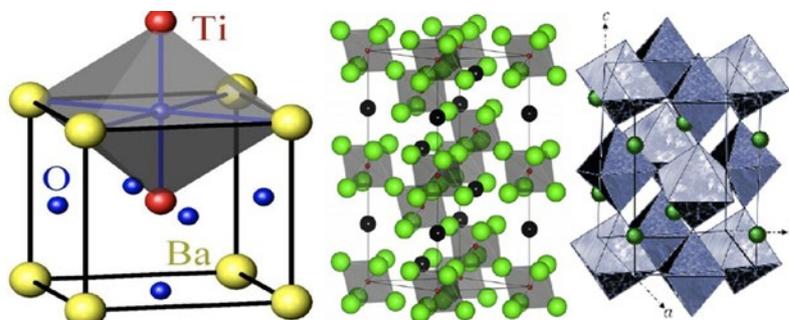
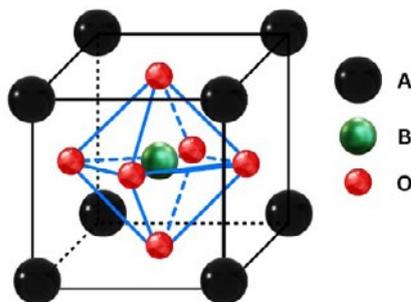


FIGURA 3.

Estructura geométrica de las perovskitas ABO_3 dibujada, estableciendo los cationes A como vértices de la celda de Bravais, mostrando el octaedro BO_6 ubicado en el cubo del catión A. Adaptado de [5].



La composición química específica y las condiciones de temperatura-presión en que se forman generarán fases como la tetragonal, la monoclinica o la triclinica [9]. Así, es posible transformar las propiedades geométricas y electrónicas de las perovskitas para adaptarlas a las necesidades de diferentes campos. A modo de ejemplo, el catión metálico que ocupa la posición A es de gran tamaño; al sustituirlo se alteran las dimensiones y las propiedades electrónicas del material, como la carga y la conductividad eléctrica, al igual que las propiedades magnéticas [3]. Por otra parte, en el sitio B se encuentran cationes de menor tamaño, y su reemplazo puede alterar el ancho de banda o la capacidad de inducción magnética [3]. Por último, el control del contenido de oxígeno y de la estequiometría también impactan en las características estructurales y propiedades de la perovskita. En específico, las vacancias de



oxígeno causadas por los tratamientos químicos permiten llegar a modificar la conductividad eléctrica, la actividad catalítica y la estabilidad [10]. En la Figura 4 se esquematizan algunas sustituciones posibles en cada sitio.

FIGURA 4.
Ejemplos de posibles elementos de sustitución en la estructura ABX de las perovskitas.
Elaboración Propia.

Cationes A		Posibles sustituciones	
Litio	Rubidio		
Sodio	Cesio		
Potasio	Estroncio		
Cationes B		Posibles sustituciones	
Vanadio	Germanio	Titanio	
Niobio	Estaño	Zirconio	
Talio	Plomo		
Aniones		Posibles sustituciones	
Oxígeno	Flúor		
Azufre	Cloro		
Selenio			

Discusión

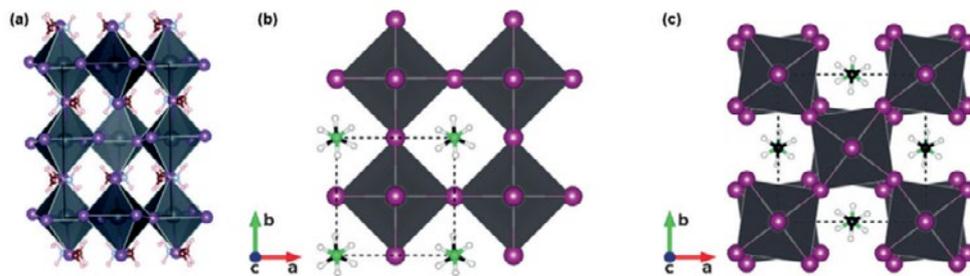
La inclusión de perovskitas en celdas solares ha demostrado acrecentar la eficiencia en la conversión de la luz solar a electricidad; además brinda resistencia a la degradación bajo condiciones operativas [7], siempre y cuando los materiales cuenten con una pureza alta. Cuando la estructura es cristalina proporciona una plataforma sólida para la absorción de luz y la generación de portadores de carga. Como caso de muestra, la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Figura 5) [11] ha alcanzado una eficiencia un poco mayor al 25 %, aunque se encuentra en una etapa temprana de desarrollo y aún no es tan prevalente en la manufactura y comercialización de células solares como el silicio monocristalino [12].

Todavía en 2021, la rentabilidad, la fácil fabricación y el moderado impacto ambiental de las celdas solares a base de perovskitas eran solo una expectativa [13]. En nuestros días, Panasonic Holdings Corporation encabeza un proyecto a largo plazo para la implementación de vidrios fotovoltaicos integrados con perovskita en la Fujisawa Sustainable Smart Town en Kanagawa, Japón. El proyecto se centra en la verificación técnica y la durabilidad de las celdas, que están diseñadas para integrarse en la arquitectura urbana, sobre todo en ventanas y fachadas de edificios. La tecnología basada en perovskitas desarrollada por Panasonic permite la generación de energía en superficies de vidrio, subsanando así la limitante del espacio propia de las urbes y contribuyendo a la resiliencia de la cadena de suministro energético durante desastres naturales [13], [14]. Por si fuera poco, estos materiales se sintetizan a bajos costos, ya que los procesos son simples; su rentabilidad los hace atractivos para aplicaciones comerciales a gran escala.



FIGURA 5.

Estructura atómica de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$:
 (a) tetragonal
 (b) cúbica
 (c) fase perovskita [11]



Uno de los 17 objetivos de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible es adoptar medidas para combatir el cambio climático y sus efectos; bajo esa consigna, hay un esfuerzo continuo por encontrar soluciones energéticas más sostenibles y fuentes limpias y renovables [17]. Las perovskitas son una alternativa promisoría para satisfacer dicha necesidad [18].

Las aplicaciones de estos compuestos abarcan los ámbitos de la electrónica avanzada, como la computación cuántica y la optoelectrónica [15]. A su vez, Sekisui Chemical, otra empresa japonesa, lleva el desarrollo de celdas solares de perovskita con una eficiencia de conversión de alrededor el 15 %; se planea integrarlas en dispositivos portátiles y automóviles, con una vida útil prevista de diez años [16]. Las pruebas piloto se están efectuando en Osaka, utilizando tecnología de empaquetado de semiconductores para desarrollar capas generadoras de energía más duraderas y resistentes a la humedad.

Como se mencionó, los atributos de las perovskitas son potenciables al adicionar cationes metálicos como dopantes [19]. No obstante, en el proceso son imprescindibles la homogeneidad de la muestra y la correcta sustitución de dichos cationes; los dopantes pueden alterar la estructura electrónica, así como las propiedades ópticas del compuesto, lo que conlleva a crear funciones personalizadas para aplicaciones específicas. En consecuencia, es menester conocer los parámetros de síntesis de las reacciones para optimizar la formación de las perovskitas dopadas [8].

Existen diferentes métodos de síntesis, entre los cuales se encuentra el de coprecipitación, que ocurre cuando los cationes dopantes se mezclan con las soluciones del reactante y se coprecipitan por oxalatos o carbonatos. Este proceso asegura que los reactantes, incluyendo los dopantes, se encuentren en un estado homogéneo. La perovskita se obtiene tras la calcinación de los coprecipitados [20]. Otra vía es la reacción de microemulsión, la cual es una mezcla de tres componentes: agua, un solvente orgánico y un agente emulsionante (típicamente un surfactante), y proporciona un entorno favorable para la nucleación y el crecimiento de los cristales de perovskita. La selección de los componentes y sus proporciones no solo es crucial para que la mixtura sea estable, sino que también determina la composición química final de la perovskita. Una vez formada la microemulsión, se disuelven los precursores (sales metálicas y compuestos orgánicos) en la fase



dispersa. Las suspensiones se lavan con acetona para remover los surfactantes y se congelan en seco para obtener los polvos de perovskita [20].

Además de los métodos descritos arriba, actualmente se han definido nuevas formas de dopar estos materiales con un menor costo energético: sol-gel, hidrotermales, síntesis a presiones altas y activación mecánica. Si bien todas comparten la finalidad de sintetizar perovskitas, cada proceso genera una formulación química con distintas simetrías cristalinas o incluso estructuras [6].

Factor de tolerancia en las perovskitas

Desde 1926 se ha enfocado el estudio de las perovskitas en encontrar una explicación para su diversidad estructural. Con ese fin, el grupo de Goldsmith [7] adaptó y expandió la idea de clasificar las estructuras en función de la distancia entre los radios de los iones. Hoy día la técnica sigue vigente para los compuestos de perovskitas, y ahora dicha medida se conoce como el factor de tolerancia (t_f). Se trata de un parámetro adimensional que muestra la proporción de radios iónicos en los sitios de los cationes A y B en la posición del oxígeno, y se correlaciona con la estructura cristalina. El factor brinda una idea de la estabilidad y las características estructurales que adquirirá el compuesto [3]; su ecuación está dada por (1) [21]:

$$t_f = \frac{r_A + r_0}{2^{1/2}(r_b + r_0)} \quad (1)$$

Donde:

r_A es el radio iónico del catión en el sitio A

r_b es el radio iónico del catión en el sitio B

r_0 es el radio iónico del anión de oxígeno

En una muestra ideal de perovskita ($t_f = 1$), los radios iónicos en los sitios A y B forman una estructura perfectamente estable [6]. Por otro lado, cuando t_f se desvía en gran medida de 1 (fuera del rango de 0.8 a 1.0), las unidades octaédricas conformadas por los aniones y cationes se inclinan o giran puesto que se genera tanta tensión estructural que la geometría de los cristales se deforma para mantener la estabilidad [6]. En casos extremos, cuando la relación de oxígeno dentro de la fórmula ABO_3 es menor o igual que 2.5, el material puede incluso no tener estructura de perovskita [6]. Asimismo, un t_f dentro del rango 0.8-1.0 indica que los iones pueden empaquetarse con propiedad, permitiendo la formación de enlaces adecuados para manifestar propiedades magnéticas [22]. Un valor cercano a 0.75 aún puede formar perovskitas, pero son menos comunes y estables [23]; por ejemplo, el alumi-



nato de itrio YAlO_3 exhibe deformaciones debido al tamaño relativamente pequeño del ion A (Y^{3+}) en comparación con el ion B (Al^{3+}) y el oxígeno, lo cual produce una geometría ortorrómbica [24].

El factor de tolerancia es primordial para asegurar la estabilidad y el rendimiento de las perovskitas en aplicaciones industriales. Su influencia se extiende desde la estabilidad estructural hasta la eficiencia de conversión de energía y la viabilidad de fabricación. Así, constituye un parámetro central en el desarrollo y la optimización de materiales tipo perovskita.

Conclusiones

El factor de tolerancia es un índice confiable para predecir la estabilidad de una perovskita. Además, ayuda a comprender la relación entre la estructura cristalina y la composición química. Al ajustar deliberadamente los radios iónicos de los elementos, es factible modificar el factor de tolerancia para diseñar perovskitas con propiedades y funcionalidades específicas para diferentes aplicaciones. En la actualidad, la investigación en perovskitas abarca una amplia gama de disciplinas, desde la física y la química de materiales hasta la ingeniería de dispositivos y la energía renovable. Los científicos continúan explorando nuevas composiciones, estructuras y propiedades de las perovskitas, así como también buscan formas de mejorar su estabilidad y rendimiento para su aplicación en una variedad de tecnologías emergentes.

Agradecimientos

Martín Adrián Cortés Cuán agradece al Conahcyt por el apoyo durante la realización de sus estudios de maestría.

Referencias

- [1] E. A. Katz, "Perovskite: Name Puzzle and German-Russian Odyssey of Discovery", *Helvetica Chimica Acta*, vol. 3, núm. 6, 2020, doi: 10.1002/hlca.202000061
- [2] A. S. Bhalla, R. Guo, y R. Roy, "The perovskite structure — a review of its role in ceramic science and technology", *Materials Research Innovations*, vol. 4, núm. 1, pp. 3-26, 2000, doi: 10.1007/s100190000062
- [3] H. Park, R. Mall, F. H. Alharbi, S. Sanvito, N. Tabet, H. Bensmail, y F. El-Mellouhi, "Learn-and-Match Molecular Cations for Perovskites", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, núm. 33, pp. 7323-7334, 2019, doi: 10.1021/acs.jpca.9b06208
- [4] A. M. Glazer, "Perovskites modern and ancient", *Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 58, núm. 6, p. 1075, 2002, doi: 10.1107/S0108768102020220
- [5] Z. L. Wang y Z. C. Kang, "Perovskite and Related Structure Systems", en *Functional and Smart Materials*, Nueva York, Estados Unidos: Plenum Press, 1998.
- [6] C. Moure y O. Peña, "Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties",



- Progress in Solid State Chemistry*, vol. 43, núm. 4, pp. 123-148, 2015, doi: 10.1016/j.progso-lidstchem.2015.09.001
- [7] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, y M. Scheffler, "New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides", *Science Advances*, vol. 5, núm. 2, 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav0693
- [8] T. Ishihara, "Structure and Properties of Perovskite Oxides", en *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Massachusetts, Estados Unidos: Springer, 2009.
- [9] J. A. Smith y M. L. Johnson, "Crystal phases of perovskites and their properties", *Journal of Materials Science*, vol. 35, núm. 12, 2000.
- [10] M. A. Peña y J. L. G. Fierro, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chemical Reviews*, vol. 101, núm. 7, pp. 1981-2017, 2001, doi: 10.1021/cr980129f
- [11] S. Yun, X. Zhou, J. Even y A. Hagfeldt, "Theoretical Treatment of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, núm. 50, 2017, doi: 10.1002/anie.201702660
- [12] N. Suresh Kumar y K. Chandra Babu Naidu, "A review on perovskite solar cells (pssc), materials and applications", *Journal of Materials*, vol. 7, núm. 5, pp. 940-956, 2021, doi: 10.1016/j.jmat.2021.04.002
- [13] Panasonic Holdings Corporation, "Panasonic Holdings Corporation to Start the World's First* Long-term Implementation Demonstration Project for the Building Integrated Perovskite Photovoltaics Glass in the Fujisawa Sustainable Smart Town", *Panasonic Newsroom Global*, 2023. [En línea]. Disponible en <https://news.panasonic.com/global/press/en230831-2>.
- [14] The Government of Japan, "Japan's Long-planned Photovoltaics: Space-Based Solar Power and Perovskite Solar Cells", *KIZUNA*, 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.japan.go.jp/kizuna/2023/08/japans_long-planned_photovoltaics.html.
- [15] Y. Zhao y K. Zhu, "Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications", *Chemical Society Reviews*, vol. 45, núm. 3, pp. 655-689, 2016, doi: 10.1039/c4cs00458b
- [16] S. Fichtner, "Japanese enterprise is working on perovskite solar cells for automotive application", *Solarbe Global*, 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.solarbeglobal.com/japanese-enterprise-is-working-on-new-solar-cells-for-automotive-application/>.
- [17] Naciones Unidas, "Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible", 2015. [En línea]. Disponible en: https://unctad.org/system/files/official-document/ares70d1_es.pdf.
- [18] D. S. Ahmed, M. K. A. Mohammed y S. M. Majeed, "Green Synthesis of Eco-Friendly Graphene Quantum Dots for Highly Efficient Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, núm. 11, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01896
- [19] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri y H. Alamdari, "Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality", *Chemical Reviews*, vol. 114, núm. 20, 2014, doi: 10.1021/cr500032a
- [20] J. Cai, K. Laubernds, F. S. Galasso, S. L. Suib, X. F. Shen, E. Begge, H. R. Kunz y J. M. Fenton, "Preparation Method and Cation Dopant Effects on the Particle Size and Properties of BaCeO_3 Perovskites", *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 88, núm. 10, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00521.x.
- [21] N. S. Arul y V. D. Nithya, *Revolution of Perovskite Synthesis, Properties and Applications*, Singapur: Springer, 2020.
- [22] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison y A. M. Guloy, "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure", *Nature*, vol. 369, pp. 467-469, 1994, doi: 10.1038/369467a0
- [23] P. M. Woodward, "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 53, núm. 1, pp. 32-43, 1997, doi: 10.1107/S0108768196010713
- [24] X. Zhao y Y. Zhu, "Effect of A-site cation size on the structure and dielectric properties of rare earth aluminates", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, núm. 1, pp. 246-252, 2014.



PERSPECTIVAS DE LA
CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA

¿Quieres publicar en esta revista?

¿Dudas o sugerencias? Escríbenos a:

 perspectivasci@uaq.mx

REVISTA INCLUIDA EN:



VISITA NUESTRO

FISIÓN
PODCAST

Escucha de la voz de
los autores, entrevistas
y comentarios
relacionados a sus
artículos.

Disponible en:

MÁS REVISTAS UAQ EN:



revistas.uaq.mx



ingenieria.uaq.mx

EDICIÓN CUIDADA, DISEÑADA
Y MAQUETADA POR

 **DESPACHO DE
PUBLICACIONES**

Visítanos y conoce
las publicaciones que la
**FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
QUERETARO**
tiene para ti:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA