

Análisis teórico de las perovskitas híbridas MA₂BX₄ LIBRE de Pb

Khaoula Ouassoul^{a*}, T.E. Soto^a, Outmane Oubram^b, Mohamed Azzouz^c

^a Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, 58190 Morelia, Michoacán, México.

^b Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería., Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, 62209 Cuernavaca, Morelos, México.

^c Al Akhawayn University, School of Science and Engineering, P.O Box 104, Hassan II Avenue, 53000 Ifrane, Morocco

ABSTRACT

This work presents a comparative theoretical study of a series of Ruddlesden Popper hybrid perovskites with the general formula MA₂BX₄, where B = Ge or Pb and X = Br or I. In the first stage, the density of states and band gap energies of MA₂GeI₄, MA₂GeBr₄, MA₂PbBr₄, and MA₂PbI₄ were calculated to evaluate the effects of metal-site and halide substitutions on the electronic properties. These compounds exhibited relatively wide band gaps, making them less suitable for photovoltaic applications. In contrast, MA₂GeI₄ showed a direct band gap of 1.37 eV, which is within the optimal range for solar energy conversion. Based on this finding, a detailed analysis of the structural, electronic, optical, and photovoltaic properties of MA₂GeI₄ was performed using Density Functional Theory (DFT) and the Spectroscopic Limited Maximum Efficiency (SLME) model. The results indicate that MA₂GeI₄ combines high theoretical efficiency (32.6%), good structural stability, and lead-free composition, establishing it as a promising material for sustainable solar cell applications.

ARTÍCULO DIVULGATIVO

Recibido 20 octubre, 2025

Revisado 05 diciembre, 2025



Aceptado 30 diciembre, 2025

KEYWORDS

Ruddlesden-Popper; Hybrid Perovskites; DFT; solar cells

Introducción

Durante la última década, las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas tridimensionales (3D) se han consolidado como materiales prometedores para celdas solares gracias a su absorción de luz, longitudes de difusión de portadores y bajo costo de fabricación [1,2]. No obstante, su aplicación práctica se ve limitada por la baja estabilidad a corto plazo, consecuencia de su naturaleza hidrofílica y su alta sensibilidad a la humedad y la temperatura [3–5]. Para mejorar la estabilidad química de este tipo de materiales, se han propuesto diversas estrategias, tales como: el control del tamaño de grano, el uso de capas transportadoras

AUTOR DE CORRESPONDENCIA Khaoula Ouassoul  ouassoulkhaoula@materiales.unam.mx  Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, 58190 Morelia, Michoacán, México. Se puede acceder a los datos complementarios en línea en <https://doi.org/10.71103/ayz15v84>

© 2026 Los autores. Publicado por la Asociación Mexicana en Ciencias en Soldadura, Metalurgia e Ingeniería, A.C. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), que permite la reutilización, distribución y reproducción sin fines comerciales en cualquier medio, siempre que la obra original esté debidamente citada y no sea alterada, transformada o construida de ninguna manera. Los términos en los que se ha publicado este artículo permiten la publicación del Manuscrito Aceptado en un repositorio por parte del autor o con su consentimiento.

más estables e hidrofóbicas (HTL y ETL), la encapsulación y la reducción de la dimensionalidad del material [6–10]. Entre estas soluciones, las estructuras bidimensionales (2D) han demostrado ser las más efectivas, al ofrecer una mayor resistencia fotoquímica y ambiental. En particular, las perovskitas en capas del tipo Ruddlesden–Popper (RP) se destacan como una alternativa viable para reemplazar las perovskitas halogenadas 3D convencionales [11,12]. Las perovskitas híbridas de tipo Ruddlesden–Popper son descritas con la fórmula general $(R)_2(CH_3NH_3)_{n-1}MnX_{3n+1}$; donde R es un catión orgánico, M es un metal divalente (Pb, Sn, Ge), X es un halógeno (I, Br, Cl) y el parámetro n define la dimensionalidad del sistema: valores bajos producen estructuras bidimensionales con confinamiento cuántico pronunciado, mientras que, cuando n tiende a infinito, la estructura corresponde a una perovskita tridimensional [13].

En este trabajo, se llevó a cabo un estudio teórico comparativo de perovskitas híbridas de tipo Ruddlesden–Popper con fórmula general MA_2BX_4 (B = Ge, Pb; X = Br, I), con el propósito de analizar el efecto de las sustituciones en el sitio metálico y en el anión haluro sobre sus propiedades electrónicas. En la Figura 1 se muestra la celda unitaria representativa de la estructura MA_2BX_4 . La molécula MA (metil-amonio CH_3NH_3) ocupa el espacio entre las capas inorgánicas, los átomos B ocupan las posiciones centrales de los octaedros BX_6 , mientras que los átomos de halógeno X (I o Br) se localizan en los vértices de dichos octaedros, formando una red tridimensional inorgánica característica de este tipo de materiales. A partir del análisis comparativo entre los diferentes materiales estudiados, la perovskita MA_2GeI_4 presentó un *band gap* directo de 1.37 eV, valor que se encuentra en el rango óptimo para aplicaciones fotovoltaicas, por lo que se realizó un estudio detallado de sus propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y de eficiencia fotovoltaica mediante cálculos de primeros principios basados en DFT y el modelo SLME.

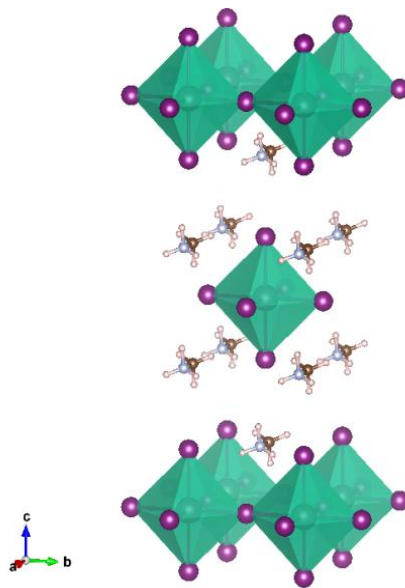


Figura 1. Celda unitaria de la estructura MA_2BX_4

Metodología

El estudio se llevó a cabo utilizando cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante el paquete Quantum ESPRESSO [14]. Se empleó el funcional de intercambio-correlación GGA-PBE con la corrección de Van der Waals (vdW-DF-ob86) y pseudopotenciales tipo PAW [15]. El proceso de relajación estructural se llevó a cabo hasta alcanzar fuerzas inferiores a $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ y variaciones de energía menores a 10^{-5} Ry. Posteriormente, se calcularon la estructura de bandas, la densidad de estados, las propiedades ópticas y la eficiencia fotovoltaica mediante el modelo SLME [16].

Resultados y discusión

Propiedades electrónicas

Con la finalidad de comprender el comportamiento electrónico del sistema MA_2GeI_4 , se realizó un análisis comparativo de la densidad de estados y de las energías de banda de otros compuestos de la misma familia estructural, específicamente MA_2GeBr_4 , MA_2PbBr_4 y MA_2PbI_4 . En la Figura 2 inciso a), b) y c) los valores de ancho de banda obtenidos fueron de 1.84 eV, 2.30 eV y 1.86 eV, respectivamente, evidenciando que dichos compuestos presentan una banda prohibida de mayor tamaño que para la perovskita MA_2GeI_4 lo cual deriva en que estos compuestos no sean candidatos para aplicaciones fotovoltaicas. Sin embargo, la perovskita MA_2GeI_4 muestra un band gap directo de 1.37 eV (Figura 2 d)), este valor es ideal para absorber luz visible y generar pares electrón-hueco de manera efectiva, por lo que se calculó la estructura de bandas proyectada para identificar la contribución de los átomos MA, Ge e I a los estados electrónicos del material (Figura 3).

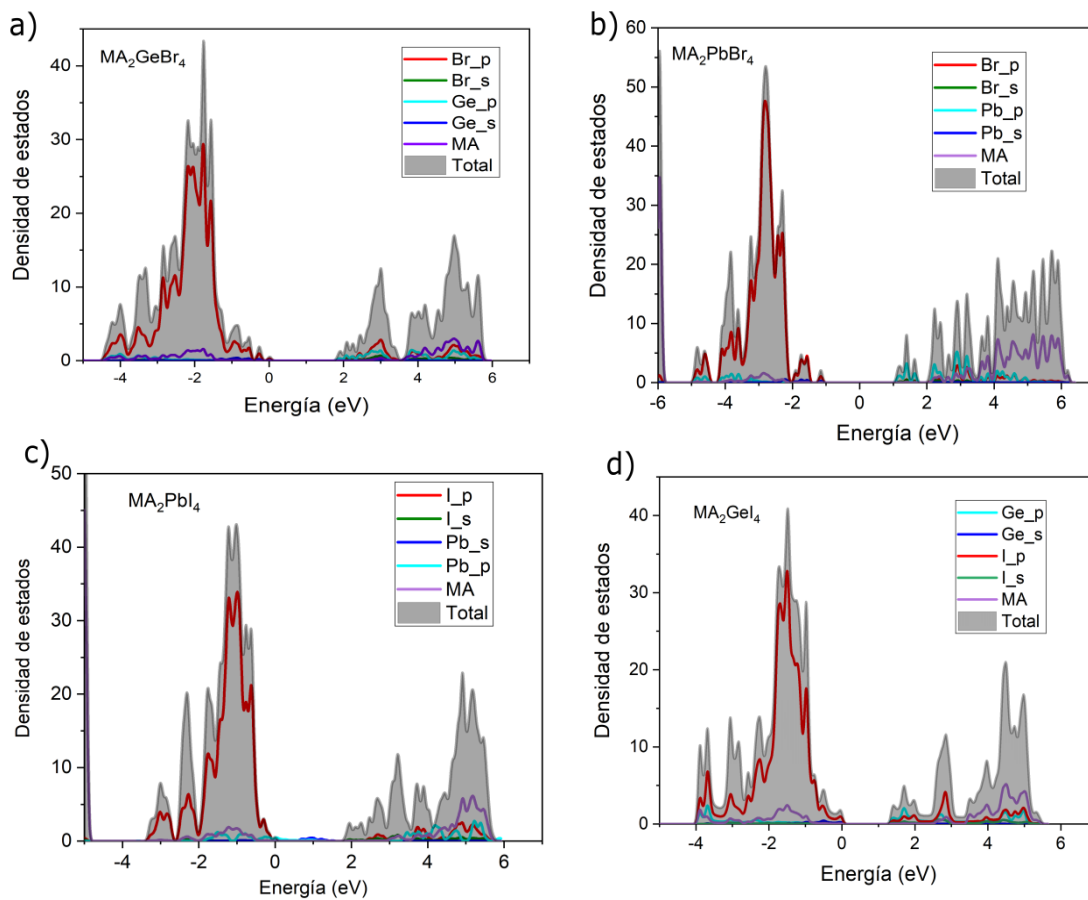


Figura 2. Densidad de estados total y parcial de los materiales: a) MA_2GeBr_4 , b) MA_2PbBr_4 , c) MA_2PbI_4 y d) MA_2GeI_4

En dicha proyección, las bandas más intensas o bien definidas corresponden a zonas con alta densidad de estados electrónicos, mientras que las regiones menos intensas indican una menor contribución. Se observa además, que los resultados son consistentes entre la estructura de bandas proyectada y la densidad de estados. Los estados asociados al grupo MA están prácticamente ausentes alrededor del band gap, tanto en la DOS como en la estructura de bandas. Por el contrario, los átomos de yodo presentan una contribución dominante en la banda de valencia, mientras que los átomos de germanio muestran una mayor participación en la banda de conducción. Asimismo, el análisis del DOS reveló que el máximo de la banda de valencia está dominado por los orbitales

p del yodo, mientras que el mínimo de la banda de conducción está compuesto principalmente por orbitales p del germanio. El carácter directo del band gap, identificado en el punto S de la zona de Brillouin, resulta esencial para favorecer las transiciones electrónicas ópticamente permitidas en el material [17].

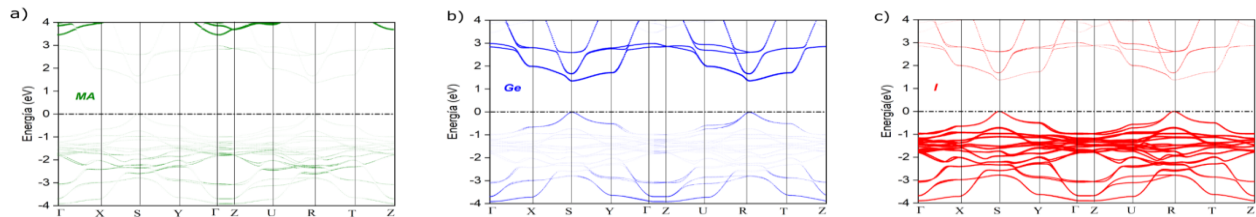


Figura 3. Estructura de bandas proyectada del material $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{GeI}_4$. a) contribución de MA, b) contribución de Ge y c) contribución de I.

Propiedades ópticas

En cuanto al estudio de las propiedades ópticas de la perovskita MA_2GeI_4 derivadas de la función dieléctrica compleja, los resultados muestran anisotropía óptica entre las distintas direcciones cristalinas. Es importante señalar que la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 presenta valores elevados en el rango visible, lo que indica una fuerte capacidad del material para almacenar energía eléctrica y una alta polarizabilidad, especialmente en las direcciones del plano (x e y) como se puede observar en la Figura 4. En cambio, la parte imaginaria ϵ_2 , directamente asociada con los procesos de la absorción óptica debida a transiciones electrónicas, muestra picos pronunciados en las direcciones x e y . Mientras que en la dirección perpendicular (z) estos valores son considerablemente menores reflejando una respuesta óptica débil fuera del plano (z) (Figura 5). Esta tendencia se confirma en el coeficiente de absorción, que alcanza valores máximos del orden de 10^5 cm^{-1} en las direcciones paralelas al plano según la Figura 6, mientras que en la dirección (z) el material muestra una absorción reducida. Estas diferencias se atribuyen a la naturaleza laminar y no centrosimétrica de la estructura Ruddlesden–Popper, en la que las capas orgánicas actúan como barreras dieléctricas que limitan la propagación de la luz en la dirección perpendicular al apilamiento.

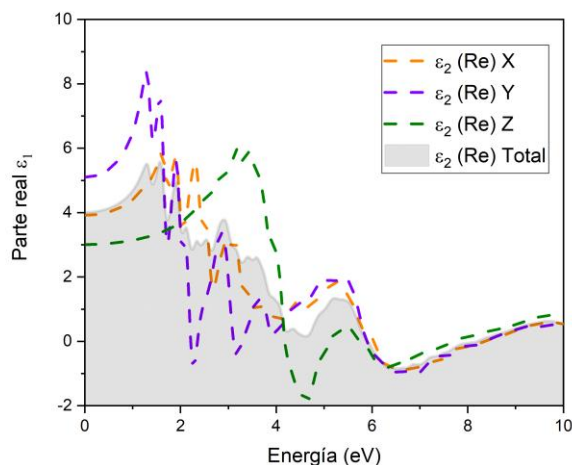


Figura 4. Parte real de la función dieléctrica (ϵ_1)

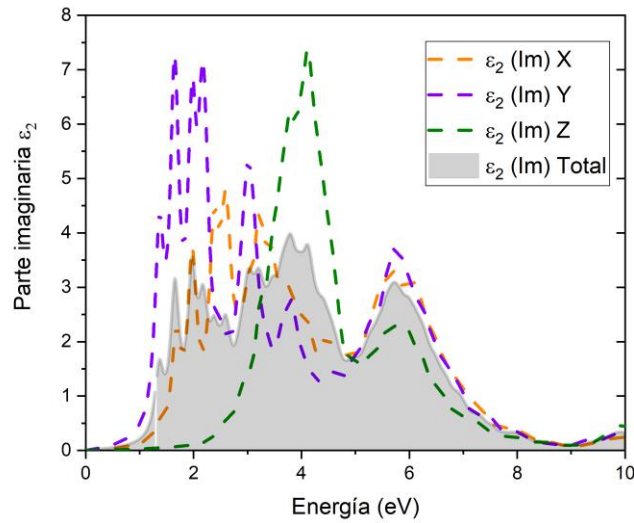


Figura 5. Parte imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_2)

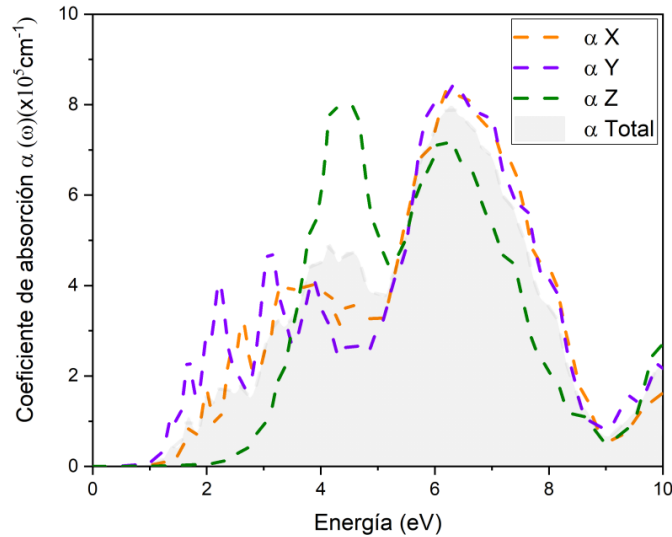


Figura 6. Coeficiente de absorción

El rendimiento fotovoltaico

El modelo de Shockley–Queisser (SQ) [18], formulado en 1961, establece el límite teórico máximo de eficiencia para una celda solar de unión simple, asumiendo que todos los fotones con energía superior a la banda prohibida son absorbidos por completo y que la única pérdida proviene de la recombinación radiativa. Este modelo predice una eficiencia máxima de aproximadamente 34% para materiales con una brecha de energía de 1.4 eV. Es importante mencionar que esto es en condiciones ideales ya que existe una absorción total. Para superar estas limitaciones, Yu y Zunger propusieron el modelo SLME [16], que mejora el SQ al

incorporar las propiedades ópticas reales de los semiconductores considerando la absorción espectral dependiente de la energía, la banda prohibida efectiva y el espesor del material absorbente. En este modelo, la absorptividad se expresa como:

$$\begin{aligned} a(E) &= 1 - e^{-2\alpha(E)L} && \text{para } f_g = 1 \\ a(E) &= 1 - e^{-\alpha(E)L} && \text{para } f_g = 2 \end{aligned}$$

donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción calculado a partir de primeros principios, L es el espesor del material, y f_g es el factor geométrico que describe el tipo de superficie. En este contexto, $f_g = 1$ corresponde a una capa antirreflectante perfecta, con un reflector ideal en la parte posterior que impide la emisión de luz por la cara trasera, mientras que $f_g = 2$ representa una superficie reflectante posterior que permite la emisión de fotones por las caras frontal y posterior de la celda solar. La eficiencia se determina integrando el espectro solar estándar AM1.5G [19], considerando tanto la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) como el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y las pérdidas radiativas reales del material. A partir de los cálculos realizados con el modelo SLME, se estimó la eficiencia fotovoltaica teórica del material MA_2GeI_4 para ambas configuraciones. Se obtuvo un valor máximo de aproximadamente 32.6% para la configuración con capa antirreflectante perfecta y 31.27% para la superficie reflectante posterior. Esta elevada eficiencia se asocia directamente con su banda prohibida directa de 1.37 eV, la cual se encuentra dentro del rango óptimo para la conversión fotovoltaica.

En la Figura 7 se muestra la variación de la eficiencia teórica máxima con la energía de banda prohibida para ambos casos geométricos, junto con el límite de Shockley–Queisser como referencia. Se observa que la curva correspondiente a $f_g = 1$ se sitúa ligeramente por encima de la de $f_g = 2$, lo que indica que la celda con una superficie reflectante presenta mejor aprovechamiento del espectro solar gracias al reciclaje de fotones. El máximo de eficiencia se alcanza alrededor de $E_g \approx 1.4$ eV, en concordancia con el límite de Shockley–Queisser (Figura 7), mientras que la eficiencia disminuye para valores inferiores a 1 eV o superiores a 2 eV debido a la menor tensión de salida y a la insuficiente energía fotónica para superar la brecha. Por otra parte, el factor geométrico actúa como un parámetro de confinamiento óptico: un valor de $f_g = 1$ favorece la reflexión interna y la absorción múltiple de fotones, mientras que un valor de $f_g = 2$ describe un sistema sin reflexión, donde una parte de la radiación se transmite sin ser absorbida. Es importante señalar que el modelo SLME, demuestra que el uso de superficies reflectantes puede mejorar significativamente la eficiencia teórica de las celdas solares, ofreciendo una estimación real del rendimiento máximo de los materiales fotovoltaicos. Sin embargo, la pérdida óhmica, la pérdida por recombinación no radiativa y la pérdida óptica son los factores responsables de las diferencias entre los valores experimentales y los obtenidos con este modelo [20].

Los resultados confirman que la perovskita híbrida MA_2GeI_4 posee un excelente equilibrio entre absorción óptica, transporte de carga y recombinación radiativa, posicionándolo como un alternativa competitiva frente a los materiales fotovoltaicos convencionales. Además, el desarrollo de materiales libres de plomo, como la perovskita MA_2GeI_4 , representa un avance significativo hacia la sostenibilidad en la ciencia de los materiales. Más allá de su potencial fotovoltaico, la reducción del impacto ambiental asociado al uso de metales pesados refuerza su viabilidad industrial y abre la posibilidad de integrar este tipo de materiales en arquitecturas de celdas solares tándem o híbridas, combinando alta eficiencia con menor huella ecológica.

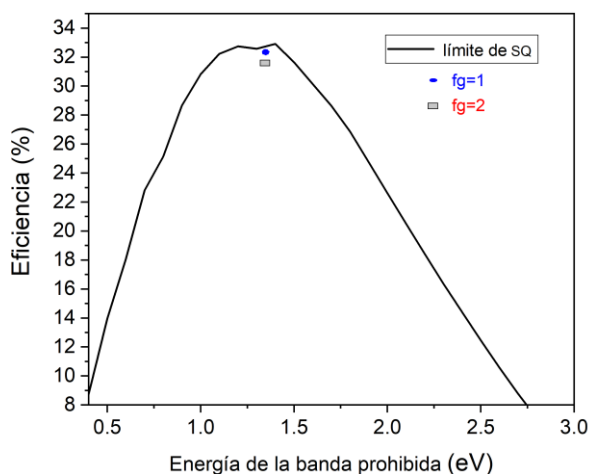


Figura 7. Eficiencia en función de la energía de la banda prohibida.

Conclusiones

Los resultados teóricos confirman que la perovskita MA_2GeI_4 es un material altamente prometedor para aplicaciones fotovoltaicas debido a que posee un band gap de 1.37 eV, alta absorción óptica y una eficiencia estimada de 32.6%, lo que lo posiciona como una alternativa viable para aplicación en celdas solares sustentables. La combinación de estabilidad estructural, baja toxicidad y buenas propiedades electrónicas refuerza su relevancia en la búsqueda de energías limpias y sostenibles. Futuras investigaciones experimentales deben enfocarse en optimizar los procesos de síntesis, evaluar su estabilidad y durabilidad y finalmente explorar su integración en dispositivos de nueva generación.

Declaración de conflicto de interés

Los autores no informaron ningún posible conflicto de intereses relacionado a esta publicación

Referencias

- [1] Meloni, S., Moehl, T., Tress, W., Franckevičius, M., Saliba, M., Lee, Y. H., ... & Graetzel, M. (2016). Ionic polarization-induced current-voltage hysteresis in $CH_3NH_3PbX_3$ perovskite solar cells. *Nature communications*, 7(1), 10334. <https://doi.org/10.1038/ncomms10334>
- [2] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506-514. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- [3] Ma, C., Leng, C., Ji, Y., Wei, X., Sun, K., Tang, L., ... & Shi, H. (2016). 2D/3D perovskite hybrids as moisture-tolerant and efficient light absorbers for solar cells. *Nanoscale*, 8(43), 18309-18314. <https://doi.org/10.1039/C6NR04741F>
- [4] Feng, B., Duan, J., Tao, L., Zhang, J., & Wang, H. (2018). Enhanced performance in perovskite solar cells via bromide ion substitution and ethanol treatment. *Applied Surface Science*, 430, 603-612. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.064>
- [5] Bi, E., Chen, H., Xie, F., Wu, Y., Chen, W., Su, Y., ... & Han, L. (2017). Diffusion engineering of ions and charge carriers for stable efficient perovskite solar cells. *Nature communications*, 8(1), 15330.. <https://doi.org/10.1038/ncomms15330>
- [6] Meng, Z., Guo, D., Yu, J., & Fan, K. (2018). Investigation of Al_2O_3 and ZrO_2 spacer layers for fully printable and hole-conductor-free mesoscopic perovskite solar cells. *Applied Surface Science*, 430, 632-638. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.018>
- [7] Nejand, B. A., Ahmadi, V., Gharibzadeh, S., & Shahverdi, H. R. (2016). Cuprous oxide as a potential low-cost hole-transport material for stable perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 9(3), 302-313. *ChemSusChem*, 9 (2016) 302.

- <https://doi.org/10.1002/cssc.201501273>
- [8] Liu, C., Yang, Y., Ding, Y., Xu, J., Liu, X., Zhang, B., ... & Dai, S. (2018). High-efficiency and UV-stable planar perovskite solar cells using a low-temperature, solution-processed electron-transport layer. *ChemSusChem*, 11(7), 1232-1237. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702248>
- [9] Matteocci, F., Cinà, L., Lamanna, E., Cacovich, S., Divitini, G., Midgley, P. A., ... & Di Carlo, A. (2016). Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells. *Nano Energy*, 30, 162-172.. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.041>
- [10] Roghabadi, F. A., Alidaei, M., Mousavi, S. M., Ashjari, T., Tehrani, A. S., Ahmadi, V., & Sadrameli, S. M. (2019). Stability progress of perovskite solar cells dependent on the crystalline structure: From 3D ABX₃ to 2D Ruddlesden–Popper perovskite absorbers. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), 5898-5933. <https://doi.org/10.1039/C8TA10444A>
- [11] Lan, C., Zhou, Z., Wei, R., & Ho, J. C. (2019). Two-dimensional perovskite materials: from synthesis to energy-related applications. *Materials today energy*, 11, 61-82. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.008>
- [12] Chen, Y., Sun, Y., Peng, J., Tang, J., Zheng, K., & Liang, Z. (2018). 2D Ruddlesden–Popper perovskites for optoelectronics. *Advanced Materials*, 30(2), 1703487. <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>
- [13] Cao, D. H., Stoumpos, C. C., Farha, O. K., Hupp, J. T., & Kanatzidis, M. G. (2015). 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 137(24), 7843-7850. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03796>
- [14] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502. DOI 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [15] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [16] Yu, L., & Zunger, A. (2012). Identification of potential photovoltaic absorbers based on first-principles Spectroscopic screening of materials. *Physical review letters*, 108(6), 068701. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.068701>
- [17] El Kenz, A., Loulidi, M., Benyoussef, A., & Azzouz, M. (2024). Prediction of the photovoltaic performance of the lead-free layered Ruddlesden–Popper organic–inorganic perovskite (CH₃NH₃)₂GeI₄. *Revista Mexicana de Física*, 70(4 Jul-Aug), 040502-1. <https://doi.org/10.31349/revmexfis.70.040502>
- [18] Shockley, W., & Queisser, H. (2018). Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells. In *Renewable energy* (pp. Vol2_35-Vol2_54). Routledge. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- [19] Stauffer, E., & Lentini, J. J. (2003). ASTM standards for fire debris analysis: a review. *Forensic science international*, 132(1), 63-67.
- [20] Qian, J., Liu, Y., Song, J., Liu, L., Xu, B., Chen, G., & Tian, W. (2018). Spectroscopic Limited Practical Efficiency (SLPE) model for organometal halide perovskites solar cells evaluation. *Organic electronics*, 59, 389-398. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.056>