



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES.**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES.**

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES, NANOMÉTRICOS Y
EN BULTO, A BASE DE HALUROS DE PEROVSKITAS, COMPUESTAS CON Cs, Pb, Eu, Ti
y Sn, PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS.*

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES.**

PRESENTA.

M.C. EMMANUEL REYES FRANCIS.

DIRECTORA DE TESIS.

DRA. TZARARA LÓPEZ LUKE

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. JAIME ESPINO VALENCIA.

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. DIEGO ESPARZA SALAZAR.

MORELIA, MICH. MARZO DE 2024.



Dedicatoria.

¿Qué hace bueno a un estudiante? ¿La cantidad y/o calidad de los artículos que publica? ¿La convicción de que el trabajo duro permitirá la obtención de resultados, eventualmente? ¿La pelea continua contra sí mismo ante las adversidades y desafíos? ¿El sacrificio de dejar su tierra para luchar por sus sueños? ¿La transición entre el joven inexperto, que va de la mano de su asesor para formarse un criterio propio? Podría seguir, sin embargo, cualquiera de las cuestiones en las que se sienta identificado es parte de la sinergia que combinada dan al estudiante ideal, y tal como en mis viejas clases de química, el estudiante ideal simplemente no existe ¿Por qué? Porque somos humanos. La suma de nuestras virtudes son las que responden por nosotros para ponernos en el mapa, pero nuestros miedos, problemas, batallas personales, entre otras, vienen en el compendio. Gestionar la totalidad de nuestras virtudes y defectos es lo que nos forma como profesionales. ¿Qué hace bueno a un director o co-director de tesis? Considero que no sólo es la cantidad de citas, el nivel del SNI, la capacidad para gestionar proyectos, entre otras, como habilidad primordial, sino la capacidad para poder lidiar con estudiantes inexpertos, con hambre de comerse el mundo. Lo que nadie ha mencionado de este largo camino es que nos toca ser “todólogos” tanto a los estudiantes como a nuestros directores. Y bueno, seguimos siendo humanos. No obstante, esa voluntad de apoyarnos unos a otros, de dar un consejo, una palabra de aliento, una llamada y ¿por qué no? A veces una llamada de atención para volver al camino, será la piedra angular que determine la finalización de cierto proyecto. Así pues, mi caso es muy particular porque tengo no uno, sino tres directores de proyecto, cada uno con sus fortalezas bien marcadas. Y he querido comenzar así mi dedicatoria porque todos los días construimos un camino. Uno de ellos me conoce muy bien, desde que llegó a este instituto con un montón de nuevos proyectos e ilusiones guardadas en cajas que había que acomodar. El tema se veía novedoso y pese a una que otra habladuría de cierta impresentable, apostó por mí. Puedo decirle orgullosamente que me convertiré con honores en su primer estudiante oficial en esta institución. Como buen proyecto hemos tenido nuestras diferencias. No obstante, nunca he dudado de su cariño, su comprensión, su apoyo incondicional y su fuerza de voluntad para hacernos fuertes en los momentos en que más se demandan. Nunca olvidaré la frase “Ten en cuenta que todos tenemos nuestro corazoncito” y eso me ha hecho pensar en lo humanos que somos, antes de cualquier título, y que el valor que poseemos como personas, es un regalo que nos brindó la vida misma. Hemos trabajado hombro a hombro, descubriendo cosas que nos han maravillado no sólo a nosotros, sino al competitivo mundo científico en el que estamos inmersos. Unidos no hay cosa que nos pueda frenar y bueno, la vida nos pone a las personas correctas y no pude elegir mejor directora de tesis. El segundo, aún no tengo la dicha de conocerlo irónicamente en persona. Sólo les puedo decir que cuando me sugirieron tener un co-director de tesis, tenía en la mente dos nombres. La única condición que pedí, era que fuera una persona que no me dejara a mi suerte, que los resultados eventualmente llegarían, pero que habría momentos en los que necesitaría hacerme fuerte. Y el destino no se equivocó. Mi segundo director de tesis me dijo algo que nunca olvidaré “Cada modificación es como una cincelada en una obra de arte para mejorar y lo importante es hacer ¡Tú puedes!” Así fue como entregué mi primer borrador. Le agradezco con el alma haberme abierto una oportunidad para competir en el extranjero, sus atinados consejos, sus calmadas pláticas y ese sentimiento de desafío que me hacía creer que yo podía cuando a veces yo mismo dudaba de mí mismo. No pude elegir mejor co-director de tesis. Finalmente, tengo

otro co-director. Sí, suena raro y algo especial, pero yo soy una persona especial. Mi tercer jefe es una persona meticulosa, dedicada y muy especial para mí porque hemos trabajado desde que yo estaba en la licenciatura. Su voz calmada y su razonamiento crítico, han hecho que yo recomponga el camino cuando es necesario. La frase que siempre se me quedará en el alma es “Tú puedes, vamos a darle para adelante, aquí me tienes para lo que necesites”. Y sí, no pude tener mejor co-director de tesis. Con el corazón latiendo y algunas lágrimas en los ojos (disculparán ustedes ser algo emocional) yo les quiero dedicar esta tesis, porque ustedes ahora son parte de mí, porque me han dejado sus enseñanzas como profesional, porque ahora quizá sea momento de seguir, pero siempre tengan por seguro que irán conmigo. He de decirles de todo corazón ¡Mil disculpas! A veces nos gana la imprudencia y el egocentrismo, pretendemos creer que nosotros tenemos la razón y nos aventuramos a caminos que a veces se ven muy tentadores. No obstante, ustedes con su experiencia siempre me han aconsejado de lo que creen es lo mejor para mí y sé que no es algo personal, de mi parte tampoco. Muchos estudiantes deciden simplemente escoger un asesor por su CV y la cantidad de equipos a su disposición y penosamente, pocas veces los conocen. Nosotros somos un equipo y este documento es la consagración que yo les ofrezco como prueba del arduo trabajo que hemos hecho cada uno de nuestras trincheras. No me queda más que decirles ¡Muchas gracias! Ojalá estén tan orgullosos de mí como yo lo estoy de ustedes. La vida me los puso en el camino y ahora que es momento de partir, no puedo evitar sentirme ligeramente triste, pero al lugar a donde el destino me encomiende, llevaré todas sus enseñanzas. El mundo tiene personas de un talento descomunal, pero no duden que yo seguiré luchando, aprendiendo de ellos y algún día no muy lejano, quisiera poder transmitir todo lo que he aprendido de ustedes en las generaciones venideras. Así se mantendrá su legado, así podré agradecerles con hechos y no solo palabras. Finalmente, al último que le dedico este documento es a mí mismo, porque yo he sido (y lo seguiré siendo mi más cruel competidor. Pero con todo y miedo, tristeza, ansiedad, entre otros tantos demonios, puedo ver al chico frente al espejo y decirle “Lo logramos”. Así pues, ahora puede usted leer este documento, y quiero que tenga muy presente que es la suma del trabajo de muchas personas, que han hecho caracterizaciones, que han facilitado equipos, que me han enseñado cómo hacer las cosas, pero no es mío, es de un grupo de trabajo consolidado que incluye a tres personas excepcionales. El fruto de nuestro trabajo, comienza aquí ¡Comenzamos!

Agradecimientos.

Es de biennacido ser agradecido, así que no me queda más que agradecer a todas las personas que fueron partícipes de este proyecto de investigación. A mi familia, a mis compañeros de trabajo, a mis amigos, colegas cercanos, al personal de los laboratorios donde tuve la oportunidad de trabajar, a las personas que me recibieron como uno más de los suyos, a todos y cada uno, mi gratitud eterna. Además, es importante mencionar al proyecto UMSNH-CIC-2024 y a CONAHCYT por el financiamiento durante la duración de la presente investigación.

Índice de contenido.

Resumen.	10
Abstract.	14
I. Introducción.	18
1.1. Objetivos.	23
1.1.1. Objetivo general.	23
1.1.2. Objetivos particulares.	23
1.2. Justificación.	25
1.3. Hipótesis.	26
II. Marco Teórico.	27
2.1. Modelo de bandas y confinamiento cuántico.	27
2.2. Nanocristales Semiconductores de Perovskita.	28
2.3. Puntos Cuánticos de Perovskita.	28
2.4. Los bloques de “Lego ®” de los PNCs: Los Clústeres de Perovskita.	30
2.5. Estabilidad de las MCs mediante ligandos pasivadores de síntesis.	31
2.6. Estabilidad de las MCs mediante dopaje.	32
2.7. Tecnologías libres de plomo para sustituir a los iones de plomo con iones de tierra-rara.	33
2.8. Métodos de síntesis de los NCs de perovskita.	34
2.9. Perovskita de $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ (CsFAPbI ₃).	36
2.10. El uso del ligando Zwitterionico.	37
2.11. El uso del dopaje con iones de tierras-raras.	37
2.12. Perovskitas de estructura doble.	39
2.13. Un fuerte candidato, el titanio: Perovskitas tipo Cs_2TiBr_6	40
2.14. Propiedades optoelectrónicas del Cs_2TiBr_6	40
2.15. Métodos de síntesis de la perovskita Cs_2TiBr_6	41
2.16. Estabilidad de la perovskita Cs_2TiBr_6 perovskita por medio del dopaje.	43
2.17. Celdas solares a base de perovskitas.	44
2.18. Parámetros de una celda solar de perovskita.	45
2.19. Densidad de corriente (J_{sc}).	46
2.20. Voltaje de circuito abierto (V_{oc}).	48
2.21. Factor de llenado (%FF).	50
2.22. Eficiencia (η).	50

III. Experimental.....	52
3.1. “Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- por el método de inyección coloidal en caliente”.....	52
3.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con $\text{Zw}(\%m)$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.....	55
3.3. Elaboración de la celda solar basada en $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw}\%:\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ por MW. 58	
3.4. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.....	61
3.5. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo mediante irradiación microondas.	63
3.6. Efecto del Dopaje con Estaño en la Perovskita Doble de Cs_2TiBr_6 Sintetizado por Irradiación Microondas.....	65
3.7. Técnicas de caracterización.....	67
IV. Presentación y discusión de resultados.....	71
4.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- por el método de inyección coloidal en caliente.	71
4.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con $\text{Zw}(\%m)$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.....	82
4.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.....	85
4.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo mediante irradiación microondas.	91
4.5. Efecto del Dopaje con Estaño en la Perovskita Doble de Cs_2TiBr_6 Sintetizado por Irradiación Microondas.....	105
V. Conclusiones generales.....	117
5.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- (EC) por el método de inyección coloidal en caliente.	117
5.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw}(\%m):\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.....	119
5.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.....	120
5.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo por el método de irradiación por microondas.	120
5.5. Efecto del dopaje con estaño en la perovskita doble de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ libre de plomo mediante irradiación microondas.....	121

VI. Recomendaciones.....	123
6.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- (EC) por el método de inyección coloidal en caliente.	123
6.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw}(\%m)$: $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.	123
6.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.	124
6.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo por el método de irradiación por microondas.	124
6.5. Efecto del dopaje con estaño en la perovskita doble de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ libre de plomo mediante irradiación microondas.	125
Anexo A: Cálculo de Band Gap por ajuste por curvas de Tauc Plot.	126
Referencias.	129

Índice de Figuras.

Figura 1. Esquema ilustrativo de una celda solar y curva de parámetros Voltaje aplicado (V) vs Densidad de corriente (J_{sc}), comúnmente conocida como curva J-V.....	46
Figura 2. Síntesis de MCs puros y co-dopados con diferentes concentraciones de EC por el método de inyección coloidal en caliente.....	52
Figura 3. Esquema de síntesis de la perovskita de $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ y $Zw\%$: $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ por irradiación MW.....	55
Figura 4. Esquema de configuración de una celda solar de la perovskita $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ y un "batch".	58
Figura 5. Síntesis de MCs de $CsEu(Cl_xBr_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.	61
Figura 6. Esquema de síntesis del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 por el método de irradiación por MW	65
Figura 7. Esquema de síntesis del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 puro y dopado con Sn_x por el método de irradiación por MW.	67
Figura 8. Micrografías de MET en alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las series de MCs $Cs_4PbBr_6 / CsPbBr_3$ co-dopadas con iones de Eu^{+3} y Cl^-	71
Figura 9. Difractogramas DRX de las MCs de $Cs_4PbBr_6 / CsPbBr_3$, series pura y dopadas con diferentes concentraciones de Eu^{+3} y Cl^-	73
Figura 10. Espectros XPS de las MP puras y co-dopadas a 7.50 y 100 % mmol de EC.	76
Figura 11. Propiedades electrónicas de las MCs pura y dopadas con concentraciones de 0.75 y 100% mmol de EC.	79
Figura 12. Diagrama de transferencia de energía de las MCs de $CsPbBr_3/Cs_2PbBr_6$ hacia los iones de Eu^{+3}	81
Figura 13. DRX de la perovskita $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ y $Zw(\%m)$: $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ sintetizadas por irradiación MW.	82
Figura 14. Propiedades optoelectrónicas de la celda solar a base de $Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$ y Zw	83
Figura 15. Serie de NCs $CsEu(Cl_xBr_{1-x})_3$ (CEBC) Micrografía de MET en alta resolución y distribución de tamaño de partícula de la muestra CBCE P5.	85
Figura 16. Propiedades optoelectrónicas de los NCs de CBCE	91
Figura 17. Evolución del difractograma de DRX a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis de los polvos de perovskita Cs_2TiBr_6	92
Figura 18. Difractograma DRX del polvo Cs_2TiBr_6 sintetizado a diferentes temperaturas por 30 min.	93
Figura 19. Evolución del difractograma DRX y micrografía MEB de la perovskita Cs_2TiBr_6 sintetizado a $210^\circ C$, 30 min, normal y sometido a un tratamiento térmico	95
Figura 20. Espectros XPS del material de Cs_2TiBr_6	96
Figura 21. Espectros de fotoluminiscencia y absorción de la perovskita Cs_2TiBr_6	97
Figura 22. Evolución de los patrones DRX y XPS de la perovskita Cs_2TiBr_6	99
Figura 23. TGA y diagrama del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6	102
Figura 24. Evolución de los patrones de DRX del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 bajo condiciones de temperatura y luz.....	104
Figura 25. Polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 puro y dopado a distintas concentraciones de Sn ($Cs_2TiBr_6:Sn_x$) sintetizado por el método de microondas asistido.	106
Figura 26. Micrografías MEB y EDS de las muestras $Cs_2TiBr_6:Sn_x$	107
Figura 27. Espectros XPS de la perovskita pura y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, $Cs_2TiBr_6: Sn_x$, evaluados en atmósfera de N_2	109
Figura 28. Evolución de los picos de difracción DRX para los materiales de la perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, $Cs_2TiBr_6: Sn_x$, evaluados en atmósfera de aire.....	110

Figura 29. Análisis TGA de los materiales de perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, Cs_2TiBr_6 : Sn_x bajo N_2	113
Figura 30. Análisis FTIR de los materiales de perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, Cs_2TiBr_6 : Sn_x	114

Índice de Tablas.

Tabla 1. Volumen de solución madre de EuCl_3 para dopar las muestras de $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_2\text{PbBr}_6$ a 7.50 y 100% mmol de EC.....	54
Tabla 2. Alícuota de solución madre de ligando Zw para diferentes dopajes de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$	57
Tabla 3. Cantidades en mmol necesarios para sintetizar nanocristales de $\text{CsXEu}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ (CBCE) con diferente proporción Cs:Eu ⁺³	63
Tabla 4. Cantidad de reactivos necesarios en mmol para obtener diferentes dopajes de Sn_x (%mol) del polvo de perovskita $\text{Cs}_2\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Br}_6$	66
Tabla 5. Energía de enlace (eV) de los iones de Cs, Pb, Eu, Br, Cl.	75
Tabla 6. Valores de longitud de onda (λ , nm), ancho medio del pico, band-gap (eg, eV) FWHM (por sus siglas en inglés, nm) y tiempo de decaimiento (τ , ns).	78
Tabla 7. Band gap calculado mediante el ajuste de Tauc Plot para las muestras de CEBC con diferente proporción Cs:Eu.....	88
Tabla 8. Pesos residuales de los polvos medidos de Cs_2TiBr_6 puro y dopado con distintas concentraciones de Sn_x , bajo flujos de aire y N_2	112

Resumen.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron diferentes materiales del tipo haluros de perovskitas para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Primeramente, se obtuvieron clústeres moleculares de perovskita CsPbBr_3 y doble perovskita Cs_2PbBr_6 prístinos y co-dopados con iones de Eu^{3+} y Cl^- mediante el método de inyección coloidal en caliente. La caracterización estructural basada en microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) reveló la formación de partículas esféricas con un diámetro promedio de 3.5 nm para las moléculas co-dopadas con los iones de Eu^{3+} y Cl^- . Los resultados de difracción de rayos X (DRX) indicaron que el co-dopaje con iones de Eu^{3+} y Cl^- , favoreció la formación de perovskitas dobles. Por otro lado, los resultados de XPS, mostraron, por un lado, una disminución en los niveles de plomo por sustitución de iones de europio y por el otro que, los iones de cloro reemplazaron a los iones de bromo, como resultado de una mezcla de haluros. Los espectros de absorción demostraron que las bandas alcanzaron un pico máximo alrededor de 406, 415 y 416 nm, para las muestras prístina y co-dopadas con concentraciones de 7.50 y 100% mmol de Eu^{3+} y Cl^- , respectivamente. Estas moléculas ultra pequeñas mostraron espectros de fotoluminiscencia excitadas a 405 nm, exhibiendo bandas que alcanzaron su punto máximo a 518, 500 y 513 nm, para las muestras prístina y co-dopadas con concentraciones de 7.50 y 100% mmol de Eu^{3+} y Cl^- , respectivamente. Además, hay un corrimiento hacia el azul atribuido a la combinación de haluros entre los iones de Br/Cl y un incremento de un orden de magnitud de la fotoluminiscencia, atribuido a la transferencia de energía intrínseca del excitón de la perovskita hacia los iones del lantánido.

Los tiempos de vida indicaron un menor tiempo de decaimiento conforme incrementa el dopado, ocasionado por la recombinación no radiativa de los materiales. Estos materiales poseen buenas propiedades para aplicarse en dispositivos optoelectrónicos. Posteriormente, se describió un método simple, rápido y amigable con el medio ambiente para producir polvo negro de perovskita de formamidinio-plomo-yodo (α -FAPbI₃) mediante síntesis de irradiación por microondas y cómo este material se puede utilizar en células solares. El polvo de α -FAPbI₃ se pueden almacenar en viales sellados a temperatura ambiente durante varias semanas. Este método tiene un gran potencial para mejorar la síntesis del polvo de FAPbI₃ necesario para la comercialización a gran escala. Por otro lado, los zwitteriones, compuestos de sulfobetaina mezclados con la solución precursora de FAPbI₃ en cantidades apropiadas (% en peso de Zw) ayudaron a producir películas de Cs-FAPbI₃ de fase negra con una estabilidad de fase significativamente mejorada en el aire. La estabilización de la fase negra puede explicarse por la formación de pequeños granos de Zw-FAPbI₃, que se anclan en la superficie de los granos para estabilizar esta fase. Se descubrió que los zwitteriones inhiben la cristalización de películas de perovskita de CsPbI₃ mediante interacciones electrostáticas con iones y coloides en la solución precursora de CsPbI₃. El rendimiento de las células solares presintetizadas basadas en Cs-FAPbI₃ que contienen Zw% en peso fue comparable al de las PSC fabricadas a partir de soluciones precursoras utilizando métodos convencionales, proporcionando valores máximos de %PCE = 20.02%; Voc = 1,03 V; Jsc = 22.8 mA/cm² y %FF = 65%. Para investigar la generalización de este enfoque, se añadió yoduro de cesio (CsI) a células solares basadas en FAPbI₃ previamente sintetizadas. Además, la eficiencia se pudo mejorar añadiendo CsI, ya que permitió que la perovskita residual en fase delta desaparezca y aumenté el tamaño del grano.

Por otra parte, debido a la alta toxicidad del plomo, se ha despertado gran interés la investigación de nuevos materiales semiconductores de perovskita sin plomo con propiedades ópticas y electrónicas adecuadas para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos. Las perovskitas de haluros de tierras raras son una clase prometedora de materiales para este propósito. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanocristales libres de plomo de $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente. Se propusieron diferentes proporciones molares de Cs:Eu (1:7), respectivamente, para mejorar las propiedades ópticas y promover las emisiones de color azul. Los resultados de *HRTEM* revelaron partículas en su mayoría esféricas de un diámetro promedio de 10 nm. El espectro de absorción electrónica mostró una banda con un pico alrededor de 380 nm. El espectro de fotoluminiscencia (PL) de los NCs excitados a 393 nm muestra bandas con picos a 453 nm, 590 nm, 615 nm y 697 nm. Estos picos de PL corresponden a emisiones de Eu^{+3} y Eu^{+2} que cubren todo el espectro de emisión. Los espectros PL muestran que el Eu^{+2} induce un ligero ensanchamiento del ancho total a la mitad del máximo (*FWHM*, por sus siglas en inglés) en proporciones de concentración más altas. Además, los resultados de PL mostraron un cambio en la intensidad del pico de 615 nm, lo que implicó que la recombinación radiativa y no radiativa cambia cuando se introduce más Eu^{+2} en la red. Este trabajo demostró que los nanocristales de perovskita sin plomo a base de europio son candidatos prometedores para dispositivos optoelectrónicos. Motivados por estos resultados y con base a estudios teóricos que han identificado el bromuro de cesio y titanio (Cs_2TiBr_6), una perovskita doble ordenada libre, como un potencial candidato para reemplazar las perovskitas a base de plomo en las celdas solares (debido a que el titanio es un elemento abundante en la naturaleza y escasamente tóxico) se probó este material. Las limitaciones de la síntesis actual de Cs_2TiBr_6 , que con frecuencia implican métodos de evaporación a alta temperatura y presión,

molienda de alta energía o procesos complejos de solución de múltiples pasos en atmósferas inertes, que dificultan la ampliación industrial, por lo que en este estudio se propuso una solución flexible, sencilla y de baja energía que utiliza radiación de microondas para producir polvo de Cs_2TiBr_6 altamente cristalino. El uso de este método de síntesis es esencial porque reduce los costos energéticos relacionados con la producción de perovskita y brinda al sólido resultante una excelente estabilidad, un requisito crucial para cualquier progreso fotovoltaico. Este material con pocos defectos demuestra una excelente estabilidad estructural en una variedad de condiciones atmosféricas, como el aire, el oxígeno, las altas temperaturas (más de 130 °C) y la exposición a la luz blanca. En resumen, nuestro estudio representa un gran avance en la síntesis eficiente y rentable de Cs_2TiBr_6 y ofrece una solución convincente para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos de perovskita sin plomo y amigables con el medio ambiente. Finalmente, se presentó un método novedoso para mejorar la estabilidad de los polvos de Cs_2TiBr_6 utilizando la radiación de microondas para la síntesis de iones Sn^{+4} . La incorporación de Sn^{+4} como dopante mejora significativamente la resistencia a las condiciones externas durante una semana, según medidas de difracción de rayos X (DRX) e infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La existencia de dopaje con Sn^{+4} se confirma mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que también revela la sustitución de iones Ti^{+4} en la red cristalina. Además, la forma poligonal de los polvos se muestra claramente en imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM). Además, el Análisis Termogravimétrico (TGA) ha demostrado que el dopaje mejora la estabilidad en altas temperaturas tanto en aire normal como en un ambiente de nitrógeno. Sin embargo, los espectros de absorción electrónica muestran un desplazamiento insignificante hacia el extremo azul del espectro y una modificación sutil en la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción como resultado del dopaje.

Así pues, hemos desarrollado una técnica económica y altamente efectiva para mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de los dispositivos de perovskita que son ecológicamente sostenibles.

Palabras clave: Perovskitas, Materiales libres de plomo, Dopaje, Moléculas, Nanocristales, Celdas solares.

Abstract.

In the present work, pristine and Eu^{3+} and Cl^- co-doped CsPbBr_3 perovskite molecular clusters (PMCs) and Cs_4PbBr_6 double PMCs were synthesized by a hot colloidal injection method. Structural characterizations based on HRTEM revealed the formation of spherical particles with an average diameter (~ 3.5) nm for Eu^{3+} and Cl^- doped PMSCs. X-ray diffraction (XRD) results indicate that doping with Eu^{3+} and Cl^- favors the formation of double perovskites and decreases the amount of Pb^{2+} in the host structure observed by XPS, which is desired to reduce the toxicity. The electronic absorption spectra show bands peaked around 406, ~ 415 , and ~ 416 nm for undoped, 7.50 and 100 $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$ mmol % doped samples, respectively, indicating the formation of these ultra-small particles. The photoluminescence (PL) spectra of PMCs excited at 405 nm exhibit bands peaked at 518 nm, 500 nm and 513 nm for pristine and Eu^{3+} and Cl^- (7.50 mmol and Eu^{3+} and Cl^- (100 mmol %) co-doped CsPbBr_3 , respectively. Also, the blue-shifted PL with doping is likely due to exchange between Cl^- and Br^- ions. The PL increases by one order of magnitude with an optimal concentration (7.50 % mmol of $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$) studied, which is attributed because there is an intrinsic energy transfer of the perovskite host exciton to rare earth ions, and surface passivation due to Eu^{3+} and Cl^- ions. The synthesis of metal halides as a precursor in mediums with a high ligand content allows the formation of PMSCs. Furthermore, doping with Eu^{3+}

and Cl^- favored double-perovskite formation of double perovskite and improved optical and electronic properties.

On the other hand, this work describes a simple, quick, and eco-friendly method for synthesizing α -FAPbI₃ black powders using a microwave-assisted synthesis and how to use them in solar cells. The micrometric particles that make up the α -FAPbI₃ powders can be kept for weeks at room temperature in a closed vial. This method has great potential for upscaling the synthesis of FAPbI₃ powders, which is required for large-scale commercialization. Sulfobetaine zwitterion in modest (Zw wt%) levels mixed with the FAPbI₃ precursor solution may help generate black-phase Cs-FAPbI₃ films with markedly increased phase stability in air. The black phase stabilization can be explained by the formation of tiny Cs-FAPbI₃ grains, which enhanced the grain surface area to stabilize the phase. Through their electrostatic interaction with the ions and colloids in the CsPbI₃ precursor solution, the zwitterions were found to obstruct the crystallization of CsPbI₃ perovskite films. Presynthesized Zw wt% Cs-FAPbI₃-based solar cells performed comparably to PSCs made using the traditional method from precursor solutions, yielding a maximum PCE value of 20.02%, a Voc of 1.03 V, a Jsc of 22.8 mA/cm², and an FF of 65%. In order to investigate the universality of the method, a cesium iodide (CsI) was added to the presynthesized FAPbI₃-based solar cell. Furthermore, the efficiency was increased by adding CsI because it caused the remaining δ -phase perovskite to vanish and the grain size to increase.

However, the toxicity of lead has sparked considerable interest in researching new perovskite semiconductor materials that are free of lead and possess appropriate optical and electrical characteristics. Hence, rare earth halide perovskites exhibit great potential as a class of materials for this specific objective. Cesium europium bromide chloride, $\text{CsEu}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$

perovskite nanocrystals were synthesized using a hot colloidal injection technique, with Eu^{2+} occupying the B site. Various Cs:Eu molar ratios were suggested to improve the optical characteristics and facilitate a deep blue emission. Using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) showed that the nanoparticles obtained had a spherical morphology, with an average diameter of approximately 10 nm. The electronic absorption spectra exhibit bands with a maximum intensity of approximately 380 nm. The photoluminescence (PL) spectra of nanocrystals excited at a wavelength of 393 nm display peaks at 453 nm, 590 nm, 615 nm, and 697 nm. The observed PL peaks align with the emission of Eu^{3+} and Eu^{2+} encompassing the whole emission spectrum. The PL spectra indicate that the presence of Eu^{2+} causes a little increase in the full width at half maximum (FWHM) when a higher concentration ratio is employed. Furthermore, the PL data indicate a modification in the strength of the 615 nm peak, suggesting that the increased incorporation of Eu^{2+} into the crystal structure leads to alteration in both radiative and non-radiative recombination process. This study demonstrates the potential of Europium-based Lead-free perovskite nanocrystals as a viable option for optoelectronic devices.

Also, motivated by these results, theoretical studies have identified cesium titanium bromide (Cs_2TiBr_6), a vacancy-ordered double perovskite, as a promising lead-free and earth-abundant candidate to replace Pb-based perovskites in photovoltaics. Our research is focused on overcoming the limitations associated with the current Cs_2TiBr_6 syntheses, which often involve high-vacuum and high-temperature evaporation techniques, high-energy milling, or intricate multistep solution processes conducted under inert atmosphere, constraints that hinder industrial scalability. This study presents a straightforward, low-energy and scalable solution procedure using microwave radiation to induce the formation of highly crystalline

Cs_2TiBr_6 in a polar solvent. This methodology, where the choice of the solvent plays a crucial role, not only reduces the energy costs associated with perovskite production but also imparts exceptional stability to the resulting solid – a critical prerequisite for any technological advancement. The low-defective material demonstrates outstanding structural stability under various atmospheric conditions, including air, oxygen, elevated temperatures (over 130°C), and exposure to white light. In summary, our study represents a breakthrough in the efficient and cost-effective synthesis of Cs_2TiBr_6 , offering a compelling solution for the development of eco-friendly, earth-abundant Pb-free perovskite-based photovoltaic and optoelectronic devices.

Finally, this work introduces a novel method to improve the stability of Cs_2TiBr_6 powders by including Sn^{+4} ions by microwave radiation as a synthesis approach. The use of X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) measurements reveals that incorporating Sn^{+4} as a dopant dramatically improves the resistance to external conditions for one week. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) examination confirms the existence of Sn^{+4} doping and uncovers the replacement of Ti^{+4} ions inside the crystal lattice. In addition, the Scanning Electron Microscope (SEM) images demonstrate improved clarity and consistency of the powders, identified by their polygonal shape. Furthermore, Thermogravimetric Analysis has demonstrated that doping improves stability at high temperatures, both in a nitrogen environment and in normal air. However, the electronic absorption spectra demonstrate that doping causes a negligible displacement towards the blue end of the spectrum and a subtle modification in the energy difference between the valence and conduction bands. We have devised a cost-effective and highly efficient method to improve ecologically sustainable perovskite devices' optical and electrical characteristics.

I. Introducción.

La mayor fuente de energía pura, limpia e inagotable que existe en el mundo es el sol [1]. Eso sí, el aprovechamiento de la energía solar requiere el desarrollo de dispositivos capaces de capturar, almacenar y/o convertir esta energía, tales como las celdas solares o los diodos emisores de luz [2]. Ahora bien, los materiales que componen estos dispositivos son la clave de su funcionamiento, y se han fundamentado en el uso del silicio cristalino y de perovskitas, principalmente [3].

El silicio es el material semiconductor más popular por naturaleza, puesto que absorbe los fotones o partículas de luz de la radiación solar, generando cargas eléctricas (excitones o pares electrón-hueco) que se extraen del dispositivo para transformarlas en electricidad con altas eficiencias. Estos dispositivos se han utilizado en edificios, granjas fotovoltaicas o en la industria aeroespacial [4, 5].

Sin embargo, el uso del silicio cristalino implica altos costos de fabricación y condiciones complejas de síntesis tales como altas temperaturas y presión. Es aquí donde entran a escena los materiales a base de perovskita. En el año 2009 se publicó el primer estudio dedicado a una celda solar fabricada a base de estos materiales, teniendo una eficiencia (3.8%) y estabilidades relativamente bajas [6]. Al día de hoy, de acuerdo con el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos, se ha reportado que las celdas solares con base de perovskita han alcanzado eficiencias de hasta un 25.7%, similares a las celdas solares de silicio cristalino, cuya eficiencia oscila el 26.8% [7]. Por lo que estos materiales han sido identificados como de los más prometedores de todas las tecnologías emergentes y comerciales.

Ahora bien, los vocablos “perovskita” y “materiales de perovskita” a menudo se usan indistintamente. El término “perovskita” está ligado al mineral de titanato de calcio, CaTiO_3 , descubierto por el mineralogista alemán Gustav Rose y nombrado en honor del científico ruso Lev A. Perovski [8]. Más tarde, Victor Goldschmidt lo utilizó por primera vez como término general para identificar el grupo de estructuras cristalinas [9] constituidas por una red tridimensional del tipo ABX_3 , donde A y B son cationes, mientras que X, corresponde al anión. Por lo cual, todos los materiales que se acoplen a dicha estructura se les denomina con la categoría de materiales de perovskita [10]. Existen diversas familias con esta estructura cristalina, basadas en óxidos o haluros, siendo los materiales de esta última familia son los más prometedores para la absorción eficiente de energía solar, debido a que poseen uniones más débiles lo cual facilita su procesamiento y capacidad de ajuste [11].

Estos materiales, siguen teniendo la misma estructura general (ABX_3), donde el catión A, generalmente es de cesio (Cs^+) o bien una amina de cadena larga, como el metilamonio (CH_3NH_3^+ , $[\text{MA}^+]$) o el formamidinio ($\text{CH}(\text{NH}_2)^{+2}$, $[\text{FA}]$). El otro catión, se refiere a un metal más pequeño, usualmente plomo (Pb^{+2}) (o bien, con la intención de disminuir la toxicidad de este ion, se han utilizado estaño (Sn^{+2}), antimonio (Sb^-), bismuto (Bi^{3+}), titanio (Ti^{4+}), plata (Ag^+), entre otros). Finalmente, el sitio X concierne al anión de haluro (Cl^- , Br^- , I^- o bien combinaciones de los mismos). Por lo cual, presentan importantes propiedades a nivel optoelectrónico, como una absorción altamente eficiente de luz ultravioleta y visible, una rápida disociación de excitones y una alta longitud de difusión de estas cargas libres, para ser extraídas del dispositivo [12-16].

Cabe señalar que pese a que tengan la misma estructura tipo perovskita, el tamaño de los materiales juega un papel crucial en su comportamiento. No es lo mismo, tener perovskitas a “granel” o en “bulto”, que tenerlas en forma de nanopartículas. A medida que se disminuye su tamaño, el número de átomos en superficie resulta ser una gran fracción del número total de átomos presentes en el material. Por tal motivo, las propiedades optoelectrónicas del material cambian, debido al confinamiento cuántico [17].

Este fenómeno consiste básicamente en la restricción espacial de las partículas a una escala comparable o menor que su longitud de onda. A medida que el tamaño de una partícula o estructura se acerca a la longitud de onda de De Broglie asociada a sus portadores de carga (3,324 Å, para el electrón) estos se quedan “confinados” en este pequeño espacio [18]. Esto ocasiona la cuantización de sus estados de energía. En cristales grandes, los electrones pueden tener prácticamente cualquier energía dentro de un rango determinado. Pero, en estructuras muy pequeñas, los electrones solo pueden ocupar ciertos niveles de energía discretos [19]. Ejemplos de estas estructuras incluyen pozos cuánticos, para un confinamiento unidimensional, hilos cuánticos, para uno bidimensional y puntos cuánticos, para uno tridimensional [20]. Incluso, existen cristales semiconductores aún más pequeños, denominados clústeres de moléculas de perovskita. Estos cristalitos se estabilizan con una selección adecuada de ligandos apropiados y al ser más pequeños que los puntos cuánticos, exhiben un efecto de confinamiento de tamaño cuántico más fuerte y una relación superficie-volumen más grande. Por lo que el uso de materiales de perovskita en bulto o confinados, dependerá en gran medida del tipo de dispositivo a utilizarse, su estabilidad y sus propiedades optoelectrónicas [21].

En definitiva, los materiales de perovskita son candidatos potenciales para la elaboración de dispositivos solares, puesto que son materiales abundantes, económicos y de excelentes propiedades optoelectrónicas. No obstante, hay dos problemas principales aún por resolver. El primer inconveniente es su estabilidad, ya que estos materiales se degradan con extrema facilidad [22]. El segundo, viene de la mano con el primero, un elemento esencial para alcanzar las deseadas altas eficiencias es el plomo [23]. Sin embargo, su toxicidad hace imperativa la búsqueda de diferentes alternativas para disminuir o sustituir este elemento (las denominadas tecnologías libres de plomo). Además, en la fabricación de semiconductores libres de plomo, el dopaje consiste en el proceso de agregar deliberadamente impurezas a un semiconductor puro, para alterar sus propiedades eléctricas o su estabilidad, sustituyendo o disminuyendo la cantidad de plomo. Estas impurezas, dependerán de la compatibilidad entre los iones dopantes y la red cristalina, tales como su electronegatividad, radio iónico, número de valencia y estructura cristalina [24]. En particular, los iones de tierras raras, tienen propiedades optoelectrónicas únicas tales como longitudes de onda sintonizables, espectros nítidos y vidas útiles más largas, debido a la transición electrónica única del nivel 4f que potencian las propiedades del huésped de perovskita *in situ* [25].

Nuevamente, el uso de un material en específico, con o sin plomo, nanomaterial o en bulto, etc., dependerá de lo que se busque per se, una elevada eficiencia y estabilidad o bien, materiales amigables con el medio ambiente [26].

Finalmente, es importante destacar que no necesariamente el Si y los materiales de perovskita son incompatibles. Se han desarrollado tecnologías combinadas de ambos materiales, logrando una eficiencia de 29.15%, al elaborar lo que se conoce como dispositivos tipo “tándem” [27].

Con todo esto como panorama general, es así que el presente trabajo implicó la síntesis y caracterización de materiales de perovskita que tengan buenas propiedades optoelectrónicas, mejorando su estabilidad y disminuyendo lo más posible su toxicidad. Es obvio que, al momento, no existe un dispositivo que cumpla con los tres factores. Empero, la investigación global se ha centrado en conjugar la sinergia de estos parámetros. En este estudio se abordaron cinco investigaciones. La primera, la síntesis y caracterización de algo más pequeño que los puntos cuánticos convencionales de CsPbBr_3 , moléculas de perovskita que mejoran sus propiedades optoelectrónicas. La segunda, la elaboración de un dispositivo con base de la perovskita a base de plomo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, usando un ligando zwitterionico como pasivador para evaluar sus propiedades optoelectrónicas. De aquí en adelante se plantearon materiales de perovskita libres de plomo, por lo que la tercera, corresponde a la síntesis y caracterización de nanocristales libres de plomo con base en iones de europio y mezcla de haluros (Br/Cl). La cuarta, la síntesis y caracterización de perovskitas dobles en bulto libres de plomo del tipo antfluorita Cs_2TiBr_6 , que dio paso a la quinta, el dopaje con iones de estaño de esta estructura para mejorar su estabilidad.

Propiedades optoelectrónicas, estabilidad e impacto ambiental, son los tres parámetros que rigieron esta investigación. Ya sea a nivel nano o en bulto, el compendio de este trabajo, ofrece la síntesis de nuevos materiales para abordar estos parámetros.

1.1. Objetivos.

1.1.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar materiales de haluros de perovskitas de tamaño molecular, nanométrico y en bulto, a base de plomo y libres del mismo, así como prístinos y dopados con distintas concentraciones de diferentes iones para incrementar sus propiedades y evaluar su uso potencial en dispositivos optoelectrónicos.

1.1.2. Objetivos particulares.

- ❖ Sintetizar puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 puros y dopados con diferentes concentraciones de Eu^{+3} , por el método de inyección coloidal en caliente (ICC).
- ❖ Caracterizar sus propiedades estructurales mediante DRX, XPS y MET.
- ❖ Evaluar sus propiedades optoelectrónicas mediante UV-Vis, fotoluminiscencia y tiempos de vida.
- ❖ Sintetizar perovskitas en bulto del tipo $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ usando como pasivador un ligando “zwitterionico” para la elaboración de una celda solar.
- ❖ Evaluar las propiedades fotovoltaicas del dispositivo.
- ❖ Sintetizar nanocristales de perovskita libres de plomo de $\text{CsEu}(\text{Br}/\text{Cl})$ a diferentes concentraciones en proporción estequiométrica $\text{Cs}:\text{XEu}$, mediante el método de ICC.
- ❖ Caracterizar sus propiedades estructurales mediante MET.

- ❖ Evaluar sus propiedades optoelectrónicas mediante UV-Vis, fotoluminiscencia y código de color.
- ❖ Sintetizar materiales de perovskita dobles libres de plomo de Cs_2TiBr_6 en bulto por el método de irradiación microondas (*MW, por sus siglas en inglés*).
- ❖ Caracterizar sus propiedades bajo atmósfera exterior, irradiación de luz, temperatura y degradación bajo oxígeno y nitrógeno, mediante DRX, MEB, TGA, FTIR, XPS y simulación matemática.
- ❖ Evaluar sus propiedades optoelectrónicas mediante UV-Vis y fotoluminiscencia.
- ❖ Dopar perovskitas dobles libres de plomo de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ con diferentes concentraciones de Sn^{4+} por el método de irradiación microondas.
- ❖ Evaluar su estabilidad, mediante DRX, MEB, TGA, FTIR y XPS.
- ❖ Evaluar sus propiedades optoelectrónicas mediante UV-Vis.

1.2. Justificación.

La transición a energías renovables como la energía solar es esencial para combatir fenómenos como el cambio climático. Por lo tanto, se requieren nuevas tecnologías para convertir a la tecnología solar en una alternativa viable a los combustibles fósiles. La eficiencia de las celdas solares de perovskita ha aumentado del 4% a más del 25% en los últimos cinco años, por lo que se espera pueda romper (superar) la eficiencia de las celdas solares de Si convencionales. Es por ello que la búsqueda nuevos materiales que puedan tener buenas eficiencias y sean amigables con el medio ambiente es imperativa. Los materiales de perovskita no sólo son más económicos que los de Si, sino que su absorción de luz responde a una amplia gama de colores del espectro solar (las de Si solo absorben luz de una longitud de 400 a 1100 nm) por lo que se puede convertir una mayor cantidad de luz en electricidad, mejorando sus eficiencias. Las características adicionales de los dispositivos de perovskita, tales como su alta eficiencia de conversión, altos coeficientes de absorción solar, precursores de síntesis baratos y abundantes y gran movilidad de electrones y huecos. Aun así, estos materiales presentan como desventajas la sensibilidad a las condiciones atmosféricas, lo que las hace inestables y complicadas de llevar a gran escala, además de que las más eficientes se basan en compuestos tóxicos. Por lo cual, la búsqueda de materiales a nivel global que puedan hacerle frente a estas desavenencias, sigue siendo un reto, mostrando un futuro prometedor en la industria de la energía renovable. El presente trabajo, es una contribución a todo este “*perovskiverso*”, sintetizando, caracterizando y evaluando materiales de perovskita con diferentes métodos de síntesis y con diferentes estrategias como el dopaje o el uso de ligandos pasivadores para mejorar sus propiedades optoelectrónicas, su estabilidad

a largo plazo y disminuyendo su toxicidad, para poder elaborar y caracterizar un dispositivo optoelectrónico, todo en pro de energías limpias para el desarrollo sostenible del planeta.

1.3. Hipótesis.

- 1.3.1. Se podrán sintetizar puntos cuánticos de perovskita CsPbBr_3 , tanto prístinos, como co-dopados por el método de ICC, con la adición de iones de tierras raras (Eu^{3+}) y la mezcla de haluros (Br/Cl), ocasionando una mejora sustancial en sus propiedades optoelectrónicas.
- 1.3.2. Debido al tamaño de los radios iónicos tan parecido entre los iones de Eu^{3+} y Pb^{2+} se podrán obtener puntos cuánticos de perovskita libres de plomo, al sustituir los iones de plomo por distintas concentraciones del lantánido, a través del método de ICC.
- 1.3.3. La adición de un ligando pasivador a base de sulfobetaína o del tipo “*zwitterionico*”, la perovskita de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ mejorará las propiedades optoelectrónicas de una celda solar, al retardar la recristalización de la fase inestable de este material.
- 1.3.4. Se podrá sintetizar la doble perovskita Cs_2TiBr_6 , libre de plomo por el método de irradiación de microondas, ahorrando tiempos de reacción y condiciones de síntesis más accesibles y ecológicamente factibles.
- 1.3.5. Se podrá dopar la perovskita de Cs_2TiBr_6 , mediante la adición de iones de Sn^{4+} con el fin de mejorar sus propiedades, con la misma ruta de síntesis de microondas.

II. Marco Teórico.

En este capítulo se abordará la información más representativa y actualizada del estado del arte de la presente investigación.

2.1. Modelo de bandas y confinamiento cuántico.

Los materiales semiconductores (SC) son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita, en la que el solapamiento de los orbitales atómicos no se limita solamente a los orbitales vecinos, sino que se extiende por toda la red, resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, los cuales forman bandas de estados electrónicos permitidos [28-30]. Para una red infinita, la diferencia entre los estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de la densidad de estados, la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía [31-33]. La superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas. Los orbitales ligantes llenos, forman la banda de menor energía, denominada “banda de valencia” (BV) y los orbitales anti-ligantes vacíos, dan origen a la banda de mayor energía, la “banda de conducción” [34]. Estas bandas están separadas por una región prohibida denominada “brecha de energía prohibida” o *band gap*, cuyo ancho es la diferencia de energía (E_g), entre la banda de valencia y la de conducción, es decir el valor correspondiente al salto de energía, entre el mínimo de la banda de conducción (E_{BC}) y el máximo de la banda de valencia (E_{BV}). La conductividad del material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga, por lo que para que haya conducción eléctrica en los semiconductores debe haber electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos (h^+) en la banda de valencia.

Cuando estos portadores de carga se unen mediante fuerzas electrostáticas de Coulomb, forman una quasi partícula denominada excitón con una carga eléctricamente neutra [35-38].

2.2. Nanocristales Semiconductores de Perovskita.

Los nanocristales semiconductores de perovskita (*PNC*, por sus siglas en inglés) se caracterizan por una composición ABX_3 , donde el sitio A, es un catión orgánico como el metilamonio ($CH_3NH_3^+$, $[MA^+]$) o formamidinio ($CH(NH_2)^{+2}$, $[FA]$), o bien un catión inorgánico como el cesio (Cs^+). Además, el sitio B, se refiere a un metal más pequeño, usualmente plomo (Pb^{+2}). Finalmente, el sitio X concierne al óxido o bien al anión de haluro (Cl^- , Br^- , I^- o bien mezclas de los mismos) [39-42]. Estos materiales exhiben propiedades optoelectrónicas fascinantes con aplicaciones prometedoras en campos que incluyen la energía fotovoltaica tales como celdas solares [1, 43-46], diodos emisores de luz (*LEDs*, por sus siglas en inglés) [47-52], fotodetectores [53-56], láseres [57-59], memristores [60, 61], dispositivos de sinapsis artificiales [62-64], entre otros [65, 66].

2.3. Puntos Cuánticos de Perovskita.

Cuando los PNCs poseen un tamaño menor que el radio de excitón de Bohr, se les denomina puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés), que se sabían eran los PNCs más pequeños posibles [67]. Los QDs son una clase especial de nanopartículas semiconductoras (SC) que están confinados en las tres dimensiones por el tamaño físico tan pequeño que poseen. Estos puntos cuánticos tienen propiedades que son intermedias entre un SC convencional y una molécula discreta [68].

Sin embargo, a diferencia de un material SC, en un punto cuántico el tamaño influye en el comportamiento de la brecha de energía, de tal forma que mientras más pequeña sea la partícula del punto cuántico, más alta energía emitirá en forma de luz (azul) y si su tamaño es más grande, la energía será más baja y se correrá hacia el rojo, por lo que la longitud de onda de emisión de los puntos cuánticos es sintonizable, debido al confinamiento cuántico, el cual se obtiene variando el tamaño de partícula, aumentando la temperatura o el tiempo de reacción al llevar a cabo la síntesis. [69-71].

Además, estos QDs son altamente sintonizables, pudiendo cubrir toda la región de la luz visible y muestran propiedades optoelectrónicas tales como eficiencias cuánticas relativamente altas (entre el 50 y el 90%), espectros ópticos de absorción cuya banda oscila alrededor de los 505 nm y una emisión intensa que se puede sintonizar alrededor los 516 nm. Esta fascinante capacidad de sintonización es debida al confinamiento cuántico y a una gran relación superficie/volumen, haciendo que los QDs resulten atractivos para las aplicaciones que utilizan la absorción o la emisión en la región de luz visible [72-75].

Se han estudiado aplicaciones potenciales en la electrónica de nueva generación, como el trabajo de Wan et al., quien informó la síntesis de CsPbBr_3 para su aplicación en LEDs, de color azul, verde y amarillo, controlando la composición aniónica del haluro de perovskita [76]. Aún así, los PQDs presentan una inestabilidad química intrínseca hacia el calor, la humedad, el oxígeno y la iluminación, debido a la formación de defectos y estados de transición no deseables, los cuales complican sus potenciales aplicaciones [77, 78].

2.4. Los bloques de “*Lego* ®” de los *PNCs*: Los Clústeres de Perovskita.

Sorprendentemente, tratando de resolver estas complicaciones, se descubrieron las moléculas o “clústeres” de perovskita (MCs, por sus siglas en inglés) que son NCs con un tamaño único, discreto y uniforme, mucho más pequeño que los PQDs convencionales (casi al límite de la celda unidad de la red cristalina). Usualmente, se describen como intermediarios estables de los PQDs [79-81]. Estas moléculas muestran un confinamiento cuántico mucho más fuerte y una absorción y emisión ópticas significativamente más azules que los PQDs [82]. Estos materiales se obtuvieron al aumentar la concentración de ligandos pasivadores utilizados en proporción de los precursores A, B y X. Así pues, su tamaño tan pequeño y sus nítidas bandas de absorción y emisión con un ancho total a la mitad del pico máximo (*FWHM*, por sus siglas en inglés) son atractivas para posibles aplicaciones fotónicas, como los emisores azules de fotón único [83-85].

Por otra parte, sigue siendo un desafío determinar su estructura directamente utilizando técnicas como difracción de rayos X (DRX) o microscopía electrónica de transmisión (MET) ya que no poseen una estructura ordenada lo suficientemente larga para ser caracterizados. Incluso, debido a su inestabilidad en disolventes polares, las MCs no pueden medirse mediante espectroscopía de masas. Hasta el momento, la única evidencia de presencia son sus características bandas de absorción desplazadas hacia el azul y su emisión bien definida [86-88].

2.5. Estabilidad de las MCs mediante ligandos pasivadores de síntesis.

Hay dos maneras para poder controlar la estabilidad y/o mejorar el rendimiento fotoeléctrico de estos materiales. La primera, radica en la pasivación de defectos superficiales mediante ligandos. Esta estrategia implica la formación de una capa protectora estable en la superficie de las MCs, mediante reacciones químicas o absorción de dichos ligandos y se origina de la susceptibilidad que tienen estos materiales *in situ* a las reacciones de degradación y oxidación a causa de factores externos. De forma análoga a los PQDs, los ligandos son seleccionados con base en factores como el pH, el efecto de carga, tamaño, concentración, efecto conjugado y forma del ligando molecular. Generalmente se seleccionan moléculas orgánicas, inorgánicas, iones metálicos, entre otros, aunque resaltan principalmente ácidos carboxílicos, aminas y nitratos metálicos trivalentes [85, 87, 89].

Recientemente, se han reportado la síntesis de MCs basados en haluros metálicos y ligandos de protección. Por ejemplo, Zhou et al, sintetizaron grupos de haluros metálicos (C_9H_2O) que exhibieron una emisión en el azul, alcanzando un máximo a 470 nm con el ligando catiónico (C_9NH_2O) mostrando un eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQE) de 83.1% [79]. Vickers et al, encontraron PbX_2 -BTYA ($X=Cl^-$, Br^- o I^-) con una estructura PbX_2 cubierta con un ligando neutro de butilamina (BTA) que carece del componente A en la estructura convencional de los MHP [80].

Zhang et al, utilizó ácido mesitilacético (AMA), bencilamina (BZA), OA-BZA y ácido fenilacético (AFA-BZA), como ligantes pasivantes sinérgicos para sintetizar MCs de $CsPbB_3$ puras, obteniendo que el AFA es un ligando más fuerte que el AMA y el AO para pasivar estos materiales [90].

Liu et al., informaron la síntesis de MCs de MAPbBr₃, usando como ligandos de protección AOc y AO, como ácidos carboxílicos y OcAm y butilamina (BAm), como grupos amino. Concluyeron que el exceso de ligandos de grupos amino es beneficioso para generar MCs en vez de PQDs [91]. Xu et al demostraron la adaptación de los PQDs de CsPbBr₃ a MCs mediante la adición de un complejo de coordinación de nitrato hidratado de metal trivalente, junto con ligandos pasivadores convenciones de AO y OLEY. El mismo autor encontró posteriormente que adicionando diferentes concentraciones de BZA, disminuían los picos de absorción y emisión excitónicas [92]. Vickers et al, demostraron que el PbBr₂ es un precursor potencial de las MCs y que, dadas las condiciones experimentales apropiadas, las MCs pueden volver a convertirse en PQDs, después de un cierto periodo de tiempo [93]. Zheng et al, produjeron MC aislados basados en PbBr₂ con ligandos de protección neutros en estado sólido que poseen propiedades optoelectrónicas idénticas a los MC en solución [94]. Chiral et al, sintetizaron MCs de CsPbX₃ usando ligandos aquirales como el ácido octanoico (AOc) y la octilamina (OcAm). Estas moléculas, a diferencia de los PQDs, muestran quiralidad, atribuida a los defectos en los octaedros Pb-Br [83].

2.6. Estabilidad de las MCs mediante dopaje.

El dopaje consiste en alterar la estructura cristalina interna del material y no corresponde solamente a una mera modificación superficial. Es un método común y eficiente para modificar las características de un material semiconductor. El dopaje se logra intercambiando una pequeña cantidad un elemento por otro [95].

Para el caso de las perovskitas, la introducción de elementos dopantes en sitios específicos es un método eficaz para mejorar la estabilidad, optimizar la luminiscencia y mejorar la recombinación no radiativa [96, 97]. La estructura ideal de una perovskita con forma ABX_3 es aquella que es cúbica, donde las esquinas se inclinan ligeramente formando una matriz continua de fase cúbica. Si se alteran la estructura de estos iones, la perovskita se deformará estructuralmente y alterará sus propiedades. Por ejemplo, agregar una pequeña cantidad de cationes dopantes en el sitio de la perovskita A puede modificar el factor de tolerancia y las características eléctricas de las perovskitas. De manera similar, el dopaje en el sitio B puede disminuir la toxicidad de Pb^{2+} , aumentar la estabilidad de la fase cristalina e intensificar la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia, mientras que el dopaje en el sitio X puede controlar la banda prohibida del NC de perovskita [98, 99].

Por lo cual, debido a la naturaleza iónica de las perovskitas proporciona su alta tolerancia a doparse por diferentes tipos de iones metálicos. Hay muchos estudios sobre el reemplazo parcial de Pb^{2+} con otras especies isovalentes (por ejemplo, Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} e iones de tierras raras [100-110].

2.7. Tecnologías libres de plomo para sustituir a los iones de plomo con iones de tierra-rara.

Los iones de lantánido, cuando actúan como centros ópticamente activos, crean niveles de energía que caen dentro de la banda prohibida del material. Este fenómeno les permite generar transiciones ópticas de menor energía que la frecuencia de absorción fundamental. Los lantánidos sensibilizados por las NCs de perovskita suelen exhibir características de emisión 4f-4f que son abundantes, eficientes e inherentemente estrechas [111-114].

Por ejemplo, el europio es un dopante común que posee dos estados de valencia: El Eu^{+2} como dopante, típicamente exhibe una emisión amplia en la región espectral azul, verde, amarilla o roja, donde el material huésped determina principalmente la ubicación específica de la banda de emisión. Por otro lado, el Eu^{+3} genera predominantemente luminiscencia en el espectro rojo, y la ubicación de su línea de emisión no se ve afectada por la composición del material circundante [115, 116]. Además, el co-dopaje de Eu con un intercambio de haluro (reacción de intercambio iónico entre Cl^- y Br^- se caracteriza por un desplazamiento hacia el azul en la absorción electrónica de los MC del huésped y en los espectros de PL [117-120]. Xu et al, informaron la primer síntesis de MCs de CsPbBr_3 dopadas con Mn utilizando como ligandos pasivadores BA y BZA. La concentración de iones de Mn^{+2} afecta las propiedades ópticas de las MCs, favoreciendo su formación en detrimento de los PQDs [121].

2.8. Métodos de síntesis de los NCs de perovskita.

El control de las propiedades y los componentes de los NCs se lleva a cabo mediante el proceso de síntesis, para el que se suelen utilizar varias rutas de síntesis fundamentadas en el uso de soluciones químicas para controlar el tamaño de los pequeños cristales inorgánicos, tener morfologías tipo NCs, tales como cubos, prismas o compuestos “núcleo/coraza” [122]. Cada uno de estos métodos tiene condiciones específicas y se centran principalmente en la estabilidad de estos materiales. Se mencionan algunas técnicas tales como la mecano-síntesis, baño químico, ablación láser, la “Adsorción y Reacción Sucesiva de Capas Iónicas” (*SILAR*, por sus siglas en inglés, que ha demostrado ser un método sencillo y eficiente.

O bien, el método de “Reprecipitación Asistida por Ligandos” (*LARP*, por sus siglas en inglés), métodos de emulsión, método solvotermal, irradiación microondas, inyección coloidal en caliente, entre otros [123-125]. Cada uno tiene sus ventajas y sus desventajas. Escoger el método de síntesis, dependerá del objetivo y las condiciones con las que se cuenten.

El método de ICC, se enfoca en las cuestiones de la cristalinidad, debido a que el crecimiento en alta temperatura, permite una mejor distribución de tamaños de partículas uniformes e involucra menos tiempo de reacción, permitiendo el aprovechamiento de la naturaleza iónica de los enlaces químicos de la solución y rápidas tasas de nucleación y crecimiento de los cristales. El mecanismo consiste en la inyección de un precursor pre-sintetizado en un disolvente orgánico que contiene otros ligandos precursores a alta temperatura (140-200°C), una atmósfera inerte, seguido de un “enfriamiento súbito” de la reacción por baño de hielo. En el 2015, Protesescu et al [126], adoptaron este método para la preparación de PQDs de CsPbX_3 , por primera vez. Este método produce PQDs coloidales bien definidos, lo que permite controlar el tamaño y la estabilidad mediante el control de la temperatura de reacción y los elementos del haluro [127-129]. Los puntos cuánticos sintetizados por esta ruta exhiben altos valores de eficiencia cuántica (50 – 90%) y lo más importante es que debido a la temperatura de reacción y bajo el control de los elementos haluros, esta síntesis permite que los PQDs se exciten en los rangos espectrales del infrarrojo cercano [130]. Sin embargo, este método requiere una elevada temperatura, así como la incorporación de ligandos orgánicos del grupo amino y carboxílico, para pasivar los defectos superficiales presentes en la síntesis de los PQDs.

2.9. Perovskita de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ (CsFAPbI₃).

La perovskita de triyoduro de plomo y formamidinio ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ o FAPbI_3) en la fase α presenta la banda prohibida más baja ~ 1.43 eV [131] cercana al límite de Schocley-Queisser, extendiendo la absorción al infrarrojo cercano [132]. Además, a temperatura ambiente, la fase α , denominada también “fase negra”, se transforma en la fase δ , denominada “fase amarilla”, con una estructura hexagonal, más estable [133, 134]. Empero, esta fase es inútil para la formación de dispositivos [135]. Por lo tanto, para evitar esta transformación, la perovskita de base formamidinio se combina con pequeños cationes como el metilamonio (MA), cesio (Cs) y el rubidio (Rb) o bien, con cationes orgánicos más grandes [136-139].

La adición de estos cationes produce materiales más estables, con mayores eficiencias, pero ampliando la brecha de energía, y, en consecuencia, reduciendo los valores de eficiencia del dispositivo. Este tipo de perovskita es común obtenerse con base en la depositación por “*spin-coating*” a partir de la solución de sus precursores para formar películas delgadas [139, 140]. Sin embargo, se ha propuesto otro enfoque para preparar este material, el cual consiste en presintetizar la perovskita FAPbI_3 en forma de polvo y luego disolverla para su depositación directa. Por esta ruta se proporciona una mayor pureza del material, reproducibilidad y mejor estequiometría [141].

2.10. El uso del ligando Zwitterionico.

Los zwitteriones son una clase de materiales que contienen cationes y aniones unidos covalentemente. Es decir, que constan de al menos dos grupos funcionales y entre esos grupos, uno lleva la carga positiva (catión) y el otro la negativa (anión) [142, 143]. Por lo cual, la carga total de la molécula es cero, puesto que los iones positivos y negativos están unidos covalentemente entre sí generando un dipolo estable. Estos materiales pertenecen a la familia de los anfólitos. Además, poseen un fuerte carácter hidrófilico debido a la presencia de fuerzas de atracción de Coulomb [144-146]. Los zwitteriones que contienen una fracción de amonio y una de sulfonato se denomina sulfobetaínas (SB). Recientes investigaciones se centran en el uso de estos materiales como pasivadores o ligandos superficiales que inhiben la degradación de los materiales de perovskita [147, 148].

2.11. El uso del dopaje con iones de tierras-raras.

Las tecnologías libres de plomo tienen como objetivo desarrollar perovskitas de haluros donde se disminuya o sustituya el plomo, teniendo dispositivos con rendimiento optoelectrónico comparables y/o buenas estabilidades. Los iones de tierra-rara normalmente existen como trivalentes con radios que oscilan entre los 86.1 – 103.2 pm, que son ligeramente más pequeños que los iones de Pb^{2+} (119 pm). Por lo tanto, de acuerdo con el factor de tolerancia de Goldsmith, es posible que los iones de los lantánidos puedan reemplazar el sitio B de los iones de Pb^{2+} en los materiales de perovskita, prefiriendo la misma coordinación octaédrica que la estructura convencional [9, 149].

Zhiwen Yang et al [150], desarrollaron NCs de CsBr dopadas con Eu^{2+} con un tamaño promedio de 51.5 nm, mediante el método de HI. Estos NCs exhibieron un pico de emisión a 440 nm, con un FWHM de 31 nm y eficiencias cuánticas de hasta 32.8%. Los autores mostraron la oportunidad de emplear estos NCs como fósforos para la fabricación de LEDs blancos.

Por otra parte, Zhou et al [106], fabricaron con éxito PQDs de $\text{CsPbCl}_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ co-dopadas con diferentes lantánidos, también mediante ICC. La emisión excitónica osciló los 450 nm, mostrándose además otros dos picos a 488 y 988 nm, atribuidos a la transición $4f-5d$ (Ce^{3+}) y $2f_{5/2} - 2f_{7/2}$ (Yb^{3+}), respectivamente. Las eficiencias cuánticas aumentaron hasta un 146% como resultado del confinamiento cuántico. Para investigar sistemáticamente las diferencias entre estos iones de tierra-rara, [112]. Pan et al, lograron el dopaje exitoso de varios iones lantánidos (Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), en las redes de perovskita CsPbX_3 . La introducción de iones lantánido no solo da como resultado emisiones brillantes y abundantes, sino que mejora drásticamente las eficiencias cuánticas.

Posteriormente Yao et al [111], también propusieron una estrategia para mejorar la eficiencia de la fotoluminiscencia de los NCs de perovskita. Se eligió el catión de Ce^{3+} como dopante debido a su radio iónico tan similar al de Pb y a la formación de un mayor nivel de energía de la BC, manteniendo la integridad de la estructura sin la necesidad de formación de estados de trampa adicionales. Los resultados alcanzaron una eficiencia cuántica de 89% y la modulación de los NCs de perovskita.

2.12. Perovskitas de estructura doble.

A diferencia de las perovskitas convencionales (ABX_3), con cationes A^+ en las esquinas, cationes B^{2+} , en el centro del cuerpo y aniones X^- en las caras de la celda unitaria, las dobles perovskitas presentan estructuras del tipo $A_2B^+B^{+3}X_6$ o $A_2BB'X_6$ en las que los octaedros característicos BX_6 y $B'X_6$ comparten sus vértices y se alternan en las tres dimensiones del cristal, generando una superestructura tridimensional ordenada [151-153]. El objetivo principal de investigar este tipo de materiales es mejorar las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas $APbX_3$, que se mantienen gracias a la red tridimensional de octaedros conectados a través de vértices, mientras se elimina el plomo por ser un componente tóxico. Además, las perovskitas dobles han demostrado ser más estables que las perovskitas convencionales basadas en plomo [154].

Si bien este tipo de estructuras son más estables que las convencionales (ABX_3) aún se deben resolver tres aspectos fundamentales para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. 1) Un brecha de energía más amplia (rango de 2.0 a 3.0 eV) que corresponden a los rangos de las perovskitas estrella a base de Pb [139]. 2) Un bajo coeficiente de absorción debido a la naturaleza indirecta de las transiciones electrónicas [155]. 3) Una masa efectiva de los portadores de carga, debido a su limitada dimensionalidad electrónica del material. Esto es la falta de conductividad entre los orbitales atómicos que componen las BV y BC [155].

Además, la toxicidad del Pb es un obstáculo significativo para su posible comercialización. Este ion es un riesgo bioacumulativo complejo que puede causar problemas de salud permanentes y un desequilibrio ecológico significativo [23].

Además, aún es complejo compensar su estabilidad en presencia de diversas condiciones, como calor, oxígeno, humedad, campo eléctrico y luz [156]. Como resultado, el desarrollo de perovskitas estables sin plomo a partir de composiciones novedosas es imperativo [128, 157-159].

2.13. Un fuerte candidato, el titanio: Perovskitas tipo Cs_2TiBr_6 .

Por su abundancia en la corteza terrestre y nula escasa toxicidad, el elemento titanio (Ti), tiene un enorme potencial para la fabricación de tecnologías de perovskitas sostenibles, siendo un candidato que aún no se ha explorado profundamente. Por ejemplo, el Cs_2TiBr_6 se ha presentado como un candidato potencial para el desarrollo de perovskitas libres de plomo en investigaciones recientes [156, 160-165]. La estructura del Cs_2TiBr_6 es similar a la del hexacloroplatinato de potasio más común, K_2PtCl_6 [166]. Como resultado, se asemeja mucho más a una estructura antifluorita (parecida a la estructura perovskita), en la que los aniones poliatómicos de TiBr_6^{2-} ocupan cada esquina y cara de los octaedros de la celda unitaria, mientras que los cationes de Cs^+ llenan los ocho agujeros tetraédricos disponibles [167].

Por lo cual, en términos de estructura, el tipo de perovskitas dobles $\text{A}_2^+\text{Ti}^{+4}\text{X}_6$ basadas en titanio que no contienen componentes tóxicos tiene un potencial optoelectrónico notable al ser un SC bien tolerado por la resistencia del titanio *in situ* [168, 169].

2.14. Propiedades optoelectrónicas del Cs_2TiBr_6 .

Por su abundancia en la corteza terrestre y nula escasa toxicidad, el elemento titanio (Ti), tiene un enorme potencial para la fabricación de tecnologías de perovskitas sostenibles, siendo un candidato que aún no se ha explorado profundamente.

Por ejemplo, el Cs_2TiBr_6 se ha presentado como un candidato potencial para el desarrollo de perovskitas libres de plomo en investigaciones recientes [156, 160-165]. La estructura del Cs_2TiBr_6 es similar a la del hexacloroplatinato de potasio más común, K_2PtCl_6 [166]. Como resultado, se asemeja mucho más a una estructura antifluorita (parecida a la estructura perovskita), en la que los aniones poliatómicos de TiBr_6^{2-} ocupan cada esquina y cara de los octaedros de la celda unitaria, mientras que los cationes de Cs^+ llenan los ocho agujeros tetraédricos disponibles [167].

2.15. Métodos de síntesis de la perovskita Cs_2TiBr_6 .

La alta acidez de Lewis de los reactivos de titanio (IV), principalmente TiBr_4 , dificulta su síntesis en presencia de oxígeno. De hecho, los haluros de titanio (TiX_4 , con X: F, Cl y Br) se han utilizado para producir materiales de titanio mesoporosos y controlados con buenas propiedades tales como su energía libre, alta área superficial y buena generación de excitones [170, 171].

El primer trabajo que se informó sobre la síntesis de polvos de Cs_2TiBr_6 involucró un proceso de cristalización en fusión a una alta temperatura de calentamiento (700°C), durante 72 horas, en un tubo sellado de cuarzo, a 10^{-6} Torr [165]. Mas tarde, el mismo grupo preparó películas delgadas de Cs_2TiBr_6 de calidad mediante la depositación de fase de vapor de CsBr y TiBr_4 a 200°C . Las celdas solares mostraron eficiencias de conversión de energía consistentes de hasta un 3.3% [163]. Aun así, el proceso fue extremadamente sensible a las condiciones de reacción (temperatura, niveles de oxígeno, etc) y se ha cuestionado su reproducibilidad de las películas monofásicas [172].

En otra metodología, Kong et al [163], emplearon una solución acuosa completa con un previo tratamiento con ácido bromhídrico a temperatura ambiente para sintetizar el polvo de este material. Éste exhibió prohibidas de entre 1.70 a 1.94 eV. Sus mediciones de estabilidad indicaron que el polvo es estable a 200°C, durante 6 horas en una atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, mostró una evidencia de descomposición cuando se expuso al aire a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 30%, durante 4 horas.

Por otra parte, se ha informado sobre la síntesis mecanoquímica de alta energía mediante el uso de molino de bolas [160], teniendo un producto que carece de fotoluminiscencia significativa y presentando una alta inestabilidad. Otra alternativa se basa en métodos en solución para sintetizar este material. Sin embargo, la implementación de esta metodología específica ha sido escasamente documentada debido a las dificultades que implica la alta reactividad de las especies de titanio disueltas y la toxicidad de algunos reactivos, ya que el CsBr se disuelve en solventes polares, mientras que el TiBr₄, reacciona con ellos [156, 161, 164].

A pesar de estos interesantes avances, las cuestiones de estabilidad siguen siendo controversiales. Euvrard et al sintetizaron este material en polvo mediante un método en solución. Encontraron que el polvo se descompone de forma natural después de un minuto de exposición a condiciones ambientales, y niveles de humedad relativa que oscilaban entre el 45-50% [173].

Por otro lado, está documentada la síntesis a nivel de nanopartículas de este material por Grandhi et al y Liga et al [174, 175]. Ambos emplearon el método de HI.

En particular, el experimento de Grandhi et al demostró un material estable en el aire, gracias a un ligando zwitterionico pasivador. Mientras que el experimento de Liga et al, arrojó resultados contrastantes.

Liga et al, fueron los primeros en analizar el comportamiento de la descomposición de este material, evaluando diferentes parámetros, tales como la estabilidad en aire, humedad, oxígeno, temperatura y exposición a la luz. Se encontró que este material es inestable a la mayoría de condiciones mencionadas, pero demuestra una estabilidad notable a las condiciones de luz [167].

En todas las rutas de síntesis mencionadas, existen desafíos inherentes al proceso de síntesis, tales como elevadas temperaturas, presión o el uso de reactivos ácidos bastante agresivos. Por tal motivo, en este apartado de la presente investigación, describimos la primera síntesis basada en irradiación de microondas (*MW*) de perovskita Cs_2TiBr_6 , analizando los efectos de varios factores de estabilidad, como la temperatura, el oxígeno y otras condiciones ambientales. Esta técnica produce productos rápidamente en un tiempo relativamente corto, fija la cinética de reacción, garantiza una alta pureza de la fase y proporciona un calentamiento homogéneo [141, 176-178].

2.16. Estabilidad de la perovskita Cs_2TiBr_6 perovskita por medio del dopaje.

El Ti es un elemento abundante y de nula toxicidad, por la que se han sintetizado perovskitas dobles del tipo Cs_2TiX_6 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ o Cl). Más allá de las aplicaciones fotovoltaicas, la familia estructural de estas dobles perovskitas se asocia con materiales desde 0D hasta 3D, con baja conductividad térmica [179], alta compresibilidad [180, 181], fuerte unión de excitones [182, 183], lo que los hace potenciales candidatos para una variedad de dispositivos potenciales

como termoelectricos, emisores de luz blanca [184, 185], fotocatalisis [16], semiconductores de alta entropía [186], etc. No obstante, la estabilidad de las perovskitas ordenadas por vacantes a base de titanio, sigue siendo un desafío. Se han mencionado varios reportes, donde se ofrecen resultados controversiales, respecto a esta estabilidad. Chen et al [165] informaron que las películas delgadas de Cs_2TiBr_6 mostraban estabilidad en el aire, mientras que Mendes et al [172], detectaron óxido de titanio y bromuro de cesio en la superficie del material. Kong, Euvrard y He [163, 167, 173], encontraron tasas de descomposición de moderadas a rápidas. Grandhi y Liga [156, 187] hicieron lo propio mediante películas de NCs que se descomponen en cuestión de horas o minutos. Ju et al [188] encontraron un polvo estable, Kupfer et al [160], inestable.

Es entonces que la estabilidad en aire para las vacantes basadas en Ti sigue siendo un campo de acción. Hemos hablado también en capítulos anteriores de las bondades del dopaje. En este caso se sabe que el Sn y el Ti, tienen radios iónicos comparables [189], por lo que se planteó la hipótesis de combinar ambos iones dentro de la estructura cristalina, con el fin de mejorar su estabilidad.

2.17. Celdas solares a base de perovskitas.

Este dispositivo, como su nombre lo indica, funciona gracias a los materiales de perovskita que ya hemos discutido ampliamente en capítulos anteriores. El funcionamiento de estos dispositivos se da cuando la luz solar incide sobre la celda solar y se absorbe, creando un electrón libre extra y un hueco (par electrón/hueco), separados por un campo eléctrico. Esto ocasiona un flujo de electrones y crea una corriente fotovoltaica. Si se conectan electrodos en ambos lados de la celda solar, se formará un circuito eléctrico, capaz de producir corriente,

mientras incida la luz solar. Las estructuras de perovskita permiten una buena conversión de fotones luz solar en electricidad utilizable ya que pueden absorber luz de diferentes longitudes de onda, es decir, son sintonizables [190].

2.18. Parámetros de una celda solar de perovskita.

Los parámetros eléctricos son las propiedades más importantes de una celda solar y se utilizan para determinar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. Los más importantes son: Densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc} , mA/cm²), voltaje de circuito abierto (V_{oc} , V), factor de llenado (*%FF, por sus siglas inglés*) y eficiencia de conversión de luz (*%PCE, por sus siglas en inglés*) [191].

La curva J-V de una celda solar bajo iluminación solar (AM1.5G, 100 mW/cm²) se puede utilizar para evaluar la eficiencia de conversión de energía de luz. La medición consiste en aplicar una diferencia de potencial mientras se mide la intensidad de la corriente con una resistencia de carga. La resistencia en serie más baja (R_s) y la resistencia en derivación más alta (R_{sh}) dan como resultado el %FF. En la Figura 1a, se muestra el esquema de una celda solar simple, aplicando la relación voltaje, corriente y resistencia. En la Figura 1b se muestra una curva J-V, con los parámetros principales de una celda solar de perovskita.

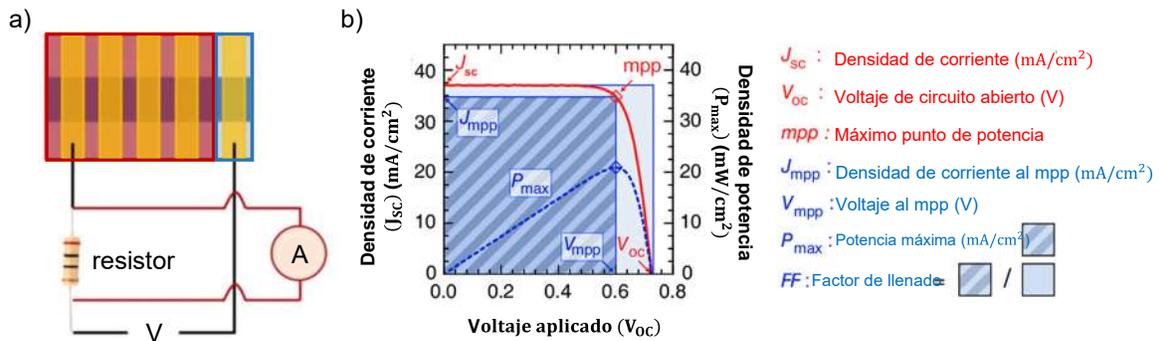


Figura 1. a) Esquema ilustrativo de una celda solar simple donde la diferencia de potencial corresponde al paso de la corriente sobre un resistor. b) Curva de parámetros Voltaje aplicado (V) vs Densidad de corriente (J_{sc}), comúnmente conocida como curva J-V.

2.19. Densidad de corriente (J_{sc}).

La corriente de cortocircuito (J_{sc}) es la corriente que fluye a través de una celda solar cuando el voltaje a través de misma es cero (es decir, cuando la celda está en cortocircuito). Esta corriente se debe a la generación y recolección de los portadores fotosensibles. Para el caso de una celda solar ideal, donde existe un mecanismo de pérdida resistiva óptimo, la corriente de cortocircuito y la inducida por la luz son iguales. Por lo tanto, la corriente de cortocircuito es la corriente máxima que se puede extraer de una celda solar. La corriente de cortocircuito dependerá de una serie de factores, como se describe a continuación [192].

- **Área de la celda.** Para eliminar la dependencia del área de la celda solar, generalmente se utiliza la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc} , en unidades mA/cm^2 para reemplazar la corriente de cortocircuito.
- **Número de fotones.** Se refiere a la potencia de la fuente luz incidente. La densidad de corriente es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos.

- **Espectro de la luz incidente.** Ha sido estandarizada a la cantidad de luz que se emite en el cenit, con un espectro AM1.5.
- **La absorción y reflexión** del dispositivo. Cuando se absorbe la luz, se generan excitones o pares electrón/hueco, que brincan de la banda de valencia a la de conducción. Por consiguiente, una vez que los electrones se relajan, regresan a su estado inicial, por lo que los excitones se vuelven a recombinar y disminuyen la densidad de corriente.
- **Resistencia de transporte de carga.** Depende de la pasivación superficial y la vida útil de los portadores minoritarios. Cuando los electrones se inyectan a otro material pueden experimentar defectos superficiales o de frontera. A este fenómeno se le conoce como resistencia de transporte de carga.

Al comparar las celdas solares, los parámetros más importantes del material son la longitud de difusión y la pasivación de la superficie. En una celda con una superficie perfectamente pasivada y generación uniforme, la ecuación 3 de la corriente de cortocircuito se puede aproximar como:

$$J_{SC} = qG(L_n + L_p) \quad (3)$$

Donde:

G = tasa de generación

L_n y L_p = Longitudes de difusión del electrón y hueco, respectivamente.

2.20. Voltaje de circuito abierto (Voc).

Se refiere a la tensión máxima disponible de una celda solar, Voc, en un circuito abierto, que se produce a corriente cero. Debido a que las celdas solares se polarizan con la corriente producida por la luz, el voltaje en el circuito abierto representa la cantidad de polarización directa sobre ellas [193].

Si consideramos la corriente neta igual a cero, la ecuación del Voc correspondería a la ecuación 4

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (4)$$

Donde:

I_0 = Corriente de saturación en oscuridad (A).

I_L = Corriente de luz generada (A)

n = Factor de idealidad = 1

T = Temperatura (K)

Ahora bien, el Voc también se puede determinar a partir la concentración de los portadores de carga, como se muestra en la ecuación 5.

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{(N_A + \Delta n)\Delta n}{n_1^2} \right] \quad (5)$$

Donde:

N_A = Concentración dopante (cm^{-3})

Δn = Exceso de concentración de portadores de carga (cm^{-3})

T = Temperatura (K)

n_i = Concentración intrínseca de portadores de carga (cm^{-3})

Finalmente, el V_{oc} aumenta proporcionalmente con la banda prohibida, siempre y cuando la I_{sc} disminuya. En un dispositivo ideal, la recombinación radiativa limita el V_{oc} y el análisis determina el valor mínimo posible para J_0 , teniendo un valor mínimo de la corriente de saturación del diodo expresado por la ecuación 6:

$$J_0 = \frac{q15\sigma}{k\pi^4} T^3 \int_U^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (6)$$

Donde:

q = carga electrónica (C)

σ = constante de Stefan-Boltzman

k = constante de Boltmann

T = Temperatura

2.21. Factor de llenado (%FF).

La I_{sc} y el V_{oc} son la corriente y voltaje máximo de una celda solar, respectivamente. Por consiguiente, el efecto de estos dispositivos es nulo en ambos extremos de funcionamiento. El denominado “factor de llenado” (FF, por sus siglas en inglés) es un parámetro que, junto a los anteriores, determina la potencia máxima de una celda solar. Se define como la relación entre la potencia máxima del dispositivo y el producto V_{oc} e I_{sc} [194] . De acuerdo con la ecuación 7, el FF quedaría expresado como:

$$FF = \frac{V_{MP} * I_{MP}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (7)$$

Donde:

V_{oc} = Voltaje de circuito abierto (V)

I_{sc} = Densidad de corriente de cortocircuito (A)

I_{MP} = Corriente a potencia máxima (A)

V_{MP} = Voltaje a potencia máxima (V)

2.22. Eficiencia (η).

La eficiencia (*PCE*, por sus siglas en inglés) es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento de una celda solar con otra. La eficiencia se define como la relación entre la producción de energía del dispositivo y la energía suministrada por el sol, es decir la potencia producida sobre la potencia incidente.

Además de reflejar el rendimiento de la propia celda solar, la eficiencia también depende del espectro y la intensidad de la luz solar incidente, así como de la temperatura del dispositivo [6]. Las condiciones estándar corresponden a un sol (AM1.5) y a una temperatura de 25°C. La eficiencia se define con la ecuación 8.

$$\eta = \frac{V_{OC} * I_{SC} * FF}{P_{in}} \quad (8)$$

Donde:

Voc = Voltaje de circuito abierto (V)

Isc = Densidad de corriente de cortocircuito (A)

FF = Factor de llenado

η = Eficiencia

III. Experimental.

Esta sección describe las rutas experimentales para la síntesis de cada tipo de material de perovskita, así como las condiciones, reactivos y métodos de caracterización. Los nanomateriales se sintetizaron mediante el método de inyección de coloides calientes. Por otra parte, los materiales en bulto se sintetizan mediante irradiación con microondas.

3.1. “Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- por el método de inyección coloidal en caliente”.

La síntesis de las MCs de CsPbBr_3 se llevó a cabo por el método de HI, tal y como se observa en la Figura 2. Las muestras co-dopadas con Eu^{+3} y Cl^- (EC). Las muestras co-dopadas con corresponden a una proporción de 7.50 y 100% mmol de co-dopante de EC. En la ecuación 1 se describe la reacción que se lleva a cabo para obtener las MCs puras y dopadas.

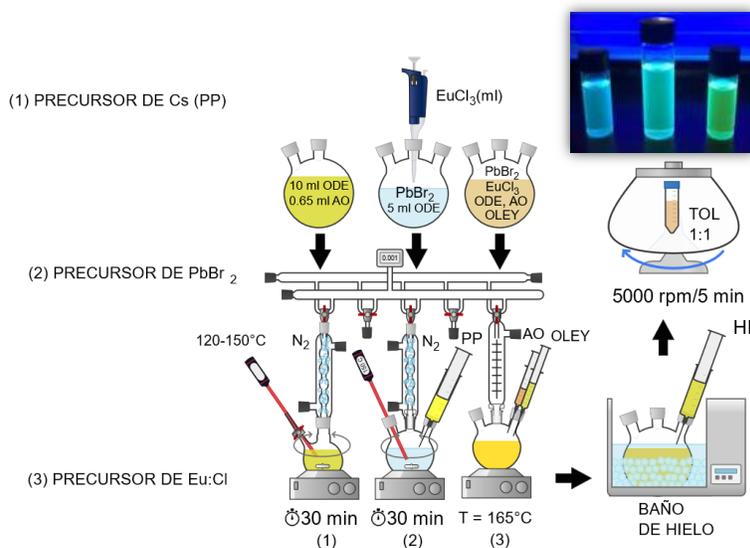
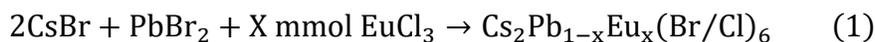


Figura 2. Síntesis de MCs puros y co-dopados con diferentes concentraciones de EC por el método de inyección coloidal en caliente.

Materiales.

Bromuro de plomo (PbBr_2 , 99.99%), bromuro de cesio (CsBr , 99.99%), cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), octadeceno (ODE, 99%), ácido oleico (AO, 90%), oleyamina (OLEY, 90%) y tolueno (TOL, 99.8%), se obtuvieron de la marca Merk ®. Todos los químicos fueron utilizados tal y como se recibieron, sin ningún tratamiento adicional.

1. **Síntesis del precursor de Cs.** En un matraz de tres bocas de 50 ml, se depositaron 0.800 mmol de CsBr , 10 ml de ODE y 0.65 ml de AO, como ligandos de pasivación dentro de una caja de guantes, bajo condiciones de atmósfera inerte y vacío (13.1 ppm O_2 , <0.1 ppm H_2O y 5.0 mbar). El exceso de ligando impide que las partículas entren en contacto entre sí, protegiendo la superficie y previniendo la formación de defectos superficiales. La suspensión se mantuvo a vacío durante 30 minutos, bajo agitación vigorosa, hasta alcanzar una temperatura de 120°C . Posteriormente, se realizó una purga bajo corriente continua de N_2 durante 10 minutos. Después, se volvió a incrementar la temperatura hasta alcanzar los 150°C y se mantuvo durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se bajó la temperatura y se mantuvo a 120°C .
2. **Síntesis del precursor de Pb.** En otro matraz de tres bocas de 50 ml separado, se colocaron 0.19 mmol de PbBr_2 , en una atmósfera a las mismas condiciones descritas en el precursor de Cs. Se adicionó un volumen de 5 ml de ODE. Esta mezcla se sometió a una desgasificación al vacío y se mantuvo bajo agitación durante 30 min. Posteriormente, el vacío fue sustituido por una atmósfera de N_2 bajo un flujo constante durante 10 minutos. Después, se inyectaron simultáneamente 1.10 ml de OLEY y 1.80 ml de AO.

La suspensión se mantuvo bajo flujo de N₂ y purga, hasta alcanzar una temperatura de 165°C.

3. **Síntesis de la solución EuCl₃·6H₂O disuelta en ODE.** Para poder co-dopar se preparó una solución madre de Eu⁺³ y Cl⁻. Se pesaron 38.7 mg de EuCl₃·6H₂O y se disolvieron en un matraz de aforación con 50 ml de ODE. Esta solución se desgasificó durante 20 minutos en condiciones de vacío, para eliminar el agua estructural del reactivo. Posteriormente, la solución se mantuvo a 100°C, durante una hora, bajo agitación vigorosa, hasta que el reactivo se disolvió por completo. La Tabla 1 muestra las alícuotas requeridas de esta solución madre para lograr obtener los co-dopajes de 7.50 y 100% mmol EC. Para completar los 5 ml de volumen de reacción, se adicionó la diferencia con un volumen restante de ODE.

Tabla 1. Volumen de solución madre de EuCl₃ para dopar las muestras de CsPbBr₃/Cs₂PbBr₆ a concentraciones de 7.50 y 100% mmol de EC.

Muestra	V (ml) alícuota de Eu ³⁺	V (ml) restante de ODE
Pura	0	5.00
7.50 %mmol EC	0.35	4.65
100% mmol EC	4.68	0.32

4. **Síntesis de las MCs puras y co-dopadas con iones de EC.** Una vez teniendo los precursores preparados se inyectaron 1.2 ml del precursor de Cs del primer matraz en el precursor de plomo (o plomo/EC) del segundo. Inmediatamente, el matraz se sumergió rápidamente en un baño de hielo durante 10 segundos, formando una suspensión amarilla.

Las MCs en crudo se separaron de la solución mixta agregando tolueno en una proporción volumétrica 1:1, mediante una centrifugación de 5000 rpm, durante 5 minutos, volviendo a redispersar en 4 ml de tolueno.

3.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con Zw(%m) para la elaboración y evaluación de una celda solar.

La síntesis de la perovskita en bulto de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ (CsFAPbI₃) pura y dopada con ligando Zwitterionico en porcentaje en masa (%m) por el método de irradiación microondas se muestra en la Figura 3 y se describe en la ecuación 9.

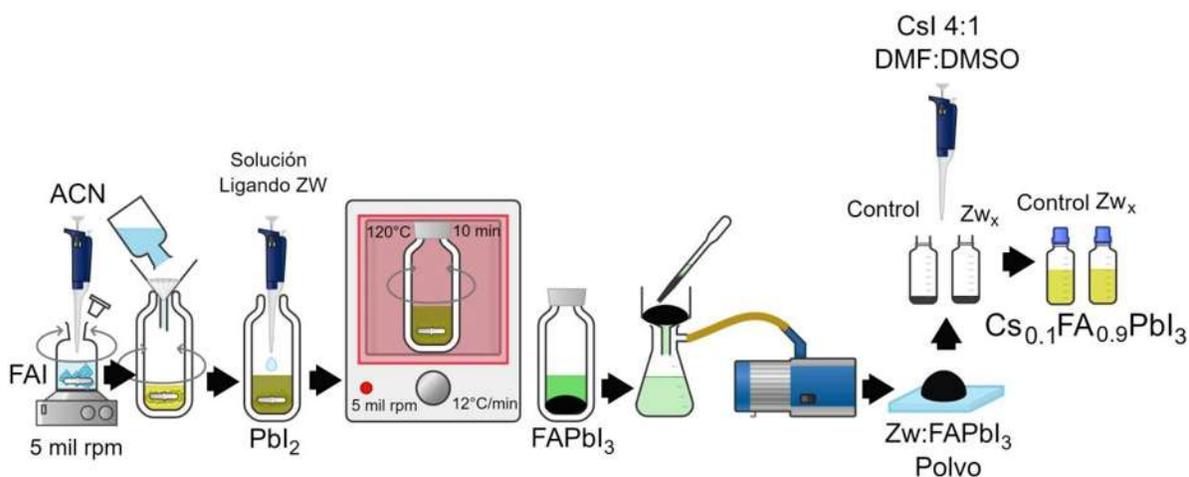
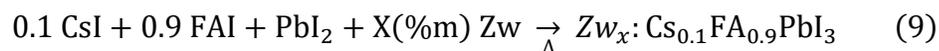


Figura 3. Esquema de síntesis de la perovskita de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw}\%:\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ por irradiación MW.

Materiales. Yoduro de plomo (PbI_2 , 99.99%), yoduro de Cesio (CsI , 99.9%), yoduro de formamidinio (FAI, 99%), acetonitrilo (ACN, anhidro, 99.8%), dimetilsulfóxido (DMSO, 99%), dimetilformamida (DMF, 95%). Ligando *Zwitterionico* (N-Dodecil-N-N-Dimetil-3-Amonio-1-Propanosulfonato, 99.9%) Todos los reactivos pertenecen a la marca Merk ® y se utilizaron sin ningún tratamiento adicional (es decir, tal y como se compraron). El desglose de la síntesis, se reporta a continuación.

- 1) **Preparación del precursor de FAI.** En un vial se pesaron 216.18 mg de FAI y se adicionaron 5 ml de ACN. Posteriormente, se dejó en agitación por 5 mil rpm, hasta que se disolvió en su totalidad (aproximadamente 5 minutos).
- 2) **Preparación del stock de ligando Zw.** En un vial análogo se preparó una solución madre de ligando Zw, pesando 4.8 mg en 1 ml de ACN. Luego, se dejó en agitación por 5 mil rpm, hasta que se disolvió completamente (1 h aproximadamente)
- 3) **Preparación del precursor de PbI_2 .** En un vial exclusivo para el reactor MW, g30, se pesaron 709.96 mg de PbI_2 . Después, se le adicionó la solución preparada en (2). Para las muestras dopadas, se adicionaron diferentes alícuotas de la solución madre del ligando Zw, preparado en (2).
- 4) **Síntesis del polvo de perovskita FAPbI_3 .** El vial preparado tipo g30 se llevó al reactor MW, donde se sintetizó a 120°C , por 10 min, bajo una rampa de calentamiento de $12^\circ\text{C}/\text{min}$ y una agitación de 5000 rpm. Al extraer el vial, se observó un polvo negro precipitado, en un remanente color verdoso.

- 5) **Secado del polvo de FAPbI₃**. Mediante secado a vacío y usando un matraz Kitazato, se colocó un papel filtro grado 1 (Whatman. 11 μm). Se separó el precipitado de las aguas madre, obteniendo el polvo de FAPI₃ y el Zw (%m): FAPI₃.
- 6) **Preparación del precursor de CsI**. En un vial se pesaron 36.37 mg de CsI y se añadieron 1 ml de DMF:DMSO (4:1 v/v), dentro de la glovebox (5.5 ppm O₂, <0.1 ppm H₂O, 5.0 mbar). El vial se calentó a 120°C, durante 15 min. Es importante destacar que, si se aumenta el tiempo de calentamiento, la solución comienza a cristalizar.
- 7) **Preparación de la solución de CsFAPI pura y Zw(%m):CsFAPI en solución**. Se tomó la proporción correspondiente preparada en 6, con la cantidad de polvo de perovskita obtenida en 5, para lograr una concentración de 1.4 M, dentro de un vial. Se dejó en agitación toda la noche. Para los dopajes con Zw(%m) se adicionaron alícuotas de la solución stock preparada en 2, tal y como se muestra en la Tabla 2. En todas las muestras se observó una solución color amarillo, tanto en la serie control (pura), como en las series dopadas con Zw(%m).

Tabla 2. Alícuota de solución madre de ligando Zw para diferentes dopajes de la perovskita Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃

Muestra	Alícuota de Ligando Zw	
Control	0	μl
0.1%m Zw	20.8	μl
0.3%m Zw	62.5	μl
0.5%m Zw	104.2	μl

3.3. Elaboración de la celda solar basada en $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw\%}:\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ por MW.

En las Figuras 4 a-d) se muestra la configuración de una celda solar de perovskita a) a nivel compacto, b) desglosada en capas. En la imagen insertada se observa lo que se denomina como “batch” que consiste en la elaboración de 16 celdas. La metodología para la fabricación del dispositivo se desglosa a continuación.

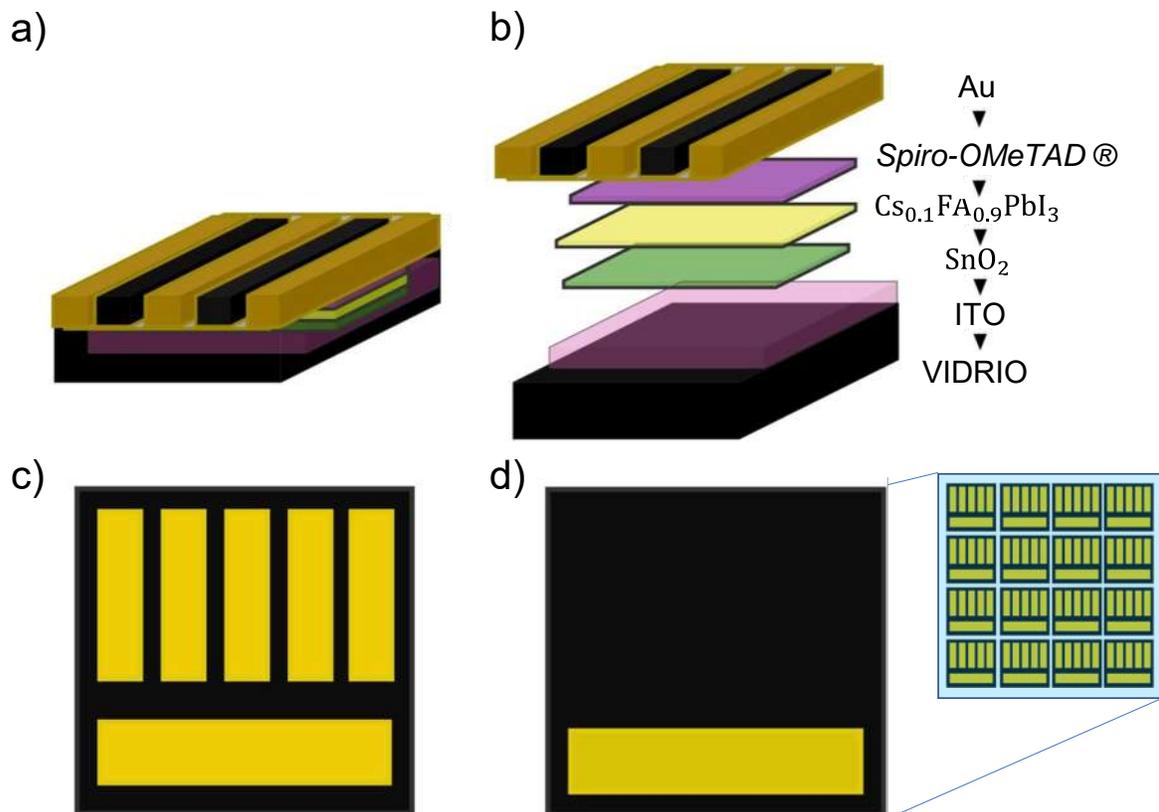


Figura 4. Esquema de configuración de una celda solar de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ a) compacta. b) desglosada en capas depositadas. c) frontal. d) trasera. En la imagen insertada se observa un “batch” de celdas (16 dispositivos).

- 1) **Lavado de los sustratos.** Se tomaron 16 vidrios recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés) y se limpiaron con detergente (solución Micro-90, 2% V) y agua destilada, dentro de un baño ultrasónico, durante 5 min. Después, se retiró la solución y los sustratos se enjuagaron con agua desionizada durante otros cinco minutos. Posteriormente, los sustratos se secaron con una pistola de aire comprimido y se enjuagaron nuevamente con acetona, etanol e isopropanol, en ese orden, durante quince minutos, para cada solvente. Adicionalmente, se secaron de nuevo con la pistola de aire hasta que estuvieran completamente secos. Finalmente, se trataron cuidadosamente con UV-Ozono durante 10 min.

- 2) **Depósito de óxido de estaño (SnO₂).** La capa transportadora de electrones consiste en el precursor coloidal de SnO₂ obtenido de la marca Merk®, se preparó con agua desionizada (1:1% V). La solución se dejó en agitación durante una hora. Posteriormente, se depositaron 200 µl de esta solución sobre cada sustrato, con ayuda del “spin-coater”, a 3000 rpm, durante 30 s. Luego, se llevaron a un plato de calentamiento, donde se recocieron a 150°C, durante 30 minutos, al exterior.

- 3) **Depósito de la perovskita Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃ y Zw(%m): Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI₃.** El sólido de perovskita preparado por MW se diluyó en dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO) en una proporción 4:1 (v/v), para obtener una concentración de 1.4 M. La solución de perovskita se depositó sobre la capa de SnO₂ en un programa de dos pasos: primero a 1000 rpm, durante 10 s y luego a 4000 rpm, durante 30 s. Antes de finalizar la segunda etapa, se depositaron 150 µl de clorobenceno como antisolvente [195].

- 4) **Recocido (*Annealing*)**. Después de adicionar el antisolvente, los sustratos se colocaron en un plato de calentamiento a 120°C, por 10 min, c/u. Todo este proceso es dentro de una glovebox (5.5 ppm O₂, <0.1 ppm H₂O, 5.0 mbar). En cuanto el sustrato entró en contacto con el plato de calentamiento, la película se torna completamente oscura.

- 5) **Depósito de Spiro-O-MeTAD ®**. La capa transportadora de huecos se preparó disolviendo previamente 72.3 mg de Spiro-O-MeTAD en CB, con 28.8 µl de una solución de TBP y 17.5 µl de sal de litio (Li-bis(trifluorometanosulfonilamida, Li-TFSI, 520 mg/ml en acetonitrilo). Esta suspensión se mantuvo en agitación hasta su total disolución. Posteriormente se adicionaron 150 µl de esta solución a cada sustrato, bajo spin-coating, 4000 rpm, 30 seg. Terminando el depósito del último sustrato, se almacenaron dentro de la caja de guantes durante toda la noche.

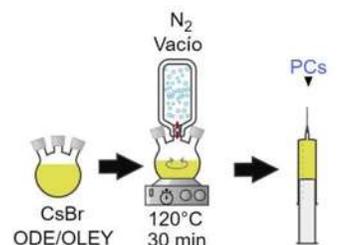
- 6) **Depósito de la nanocapa de oro**. Finalmente, mediante evaporación térmica, se depositó una capa de Au de 100 nm de espesor bajo un vacío de 4x10⁻⁵ Torr a un flujo aproximado de 0.05 nm/s para finalizar la fabricación del dispositivo. En la Figuras 8 c-d) se muestran las celdas en vista frontal y trasera, respectivamente.

3.4. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.

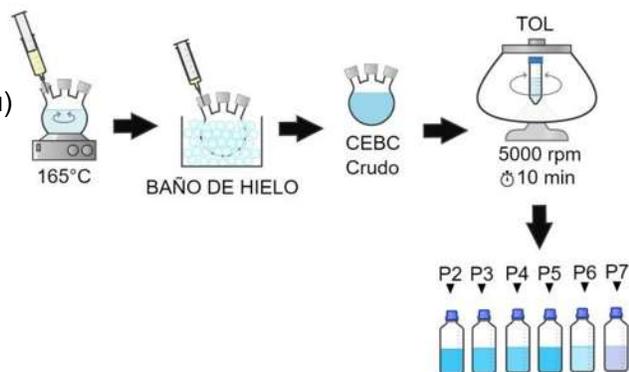
La síntesis de las NCs de $\text{CsEu}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$, los cuales ahora denominaremos CEBC, se llevó a cabo por el método de HI, tal y como se observa en la Figura 5. Se sintetizaron diferentes composiciones con base a la proporción estequiométrica atómica entre el Cs:Eu, tal y como se muestra en la Tabla 3. En la ecuación 10, se describe la reacción que se llevó a cabo para la obtención de este material.



Etapa 1: Síntesis del precursor de Cs (PCs)



Etapa 3: Síntesis de NCs de CEBC por HI



Etapa 2: Síntesis del precursor de Eu (PEu)

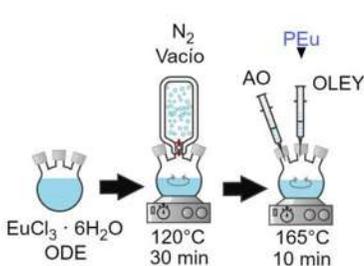


Figura 5. Síntesis de NCs de $\text{CsEu}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_{3x}$ por el método de inyección coloidal en caliente.

Materiales.

Bromuro de cesio (CsBr, 99.99%), cloruro de europio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), octadeceno (ODE, 99%), ácido oleico (AO, 90%), oleyamina (OLEY, 90%) y tolueno (TOL, 99.8%), se obtuvieron de la marca Merk ®. Todos los químicos fueron utilizados tal y como se recibieron, sin ningún tratamiento adicional.

1. **Síntesis del precursor de Cs.** Se pesaron 0.033 mmol de CsBr y se adicionaron 20 ml de ODE y 1.25 ml de AO, dentro de una caja de guantes, bajo condiciones de atmósfera inerte y vacío (13.1 ppm O_2 , <0.1 ppm H_2O y 5.0 mbar. La suspensión se mantuvo a vacío durante 30 minutos, bajo agitación vigorosa, hasta alcanzar una temperatura de 120°C. Posteriormente, se realizó una purga bajo corriente continua de N_2 durante 10 minutos. Después, se volvió a incrementar la temperatura hasta alcanzar los 150°C y se mantuvo hasta la disolución total del soluto en los ligandos.
2. **Síntesis del precursor de Eu.** En un matraz de tres bocas de 50 ml, bajo condiciones de atmósfera inerte y vacío (13.1 ppm O_2 , <0.1 ppm H_2O y 5.0 mbar), se pesaron diferentes cantidades en mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en proporciones atómicas estequiométricas entre los iones de cesio y europio (Cs:Eu), las cuales fueron las siguientes: 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1.6 y 1.7, respectivamente, además de la relación existente entre la mezcla de haluros Cl/Br. Todas las cantidades depositadas se describen en la Tabla 5. En cada matraz se agregaron 10 ml de ODE y se elevó la temperatura hasta los 120°C. Posteriormente, la solución se calentó a 165°C, bajo agitación continua y desgasificación con N_2 y vacío durante 30 minutos.

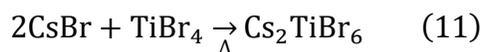
3. **Síntesis de los NCs CEBC.** Para aplicar el método de ICC, se tomaron 0.7 ml de precursor de Cs, los cuales se inyectaron en los diferentes matraces con mayor contenido de proporción de Eu. Inmediatamente se detuvo la reacción mediante baño de hielo. Los NCs obtenidos se recogieron de la solución de la mezcla mediante centrifugación a 5000 rpm durante 10 min y se redispersaron en tolueno.

Tabla 3. Cantidades en mmol necesarios para sintetizar nanocristales de $\text{CsEu}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_{3x}$ (CBCE) con diferente proporción Cs:Eu⁺³.

Muestra	mmol Cs	mmol Eu ⁺³	Cs:Eu ⁺³ Proporción	mmol Br _x	mmol Cl _{1-x}
CBCE:P2	0.033	0.067	1:2	0.30	0.70
CBCE:P3	0.033	0.101	1:3	0.22	0.78
CBCE:P4	0.033	0.132	1:4	0.18	0.82
CBCE:P5	0.033	0.165	1:5	0.15	0.85
CBCE:P6	0.033	0.198	1:6	0.13	0.87
CBCE:P7	0.033	0.231	1:7	0.11	0.89

3.5. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo mediante irradiación microondas.

La síntesis del polvo de perovskita doble de Cs_2TiBr_6 por el método de MW se describe en la Figura 14 y se detalla en la ecuación 11, utilizando el mismo reactor descrito en el apartado 3.2.3.



Materiales.

Bromuro de cesio (CsBr, 99.99%), bromuro de titanio (TiBr₄, 99.99%), acetonitrilo (ACN, 99.8%), tolueno (99.8%). Todos los químicos fueron obtenidos de la marca Merk ® y se utilizaron tal y como se recibieron.

Se agregaron 3.5 mmol de TiBr₄ y 0.92 mmol de CsBr a un vial de vidrio sellado (g30) dentro de una caja de guantes, en condiciones de vacío (4.0 mbar de presión) y una atmósfera de nitrógeno (5.5 ppm O₂, <0.1 ppm H₂O). Posteriormente se adicionaron 13 ml de ACN y se selló el vial. Éste se mantuvo en agitación vigorosa durante 60 minutos, afuera de la caja de guantes como presintetizado. Después, el vial sellado se trasladó al reactor de MW y se calentó durante 30 minutos a 210°C. La suspensión resultante fue centrifugada un par de veces para eliminar los remanentes de reacción.

En el primer lavado, se agregó la misma cantidad de TOL que de ACN (proporción volumétrica 1:1), durante 10 minutos a 12 mil rpm. En el segundo lavado, se extrajo todo el líquido remanente y se adicionaron 5 ml de TOL al precipitado. Se centrifugó nuevamente durante cinco minutos a 10 mil rpm. El polvo obtenido se dispersó en 4 ml de TOL y dejó en un baño de hielo durante 20 minutos. Finalmente, el sólido se trasladó dentro de la caja de guantes y se calentó durante 18 h a 130°C.

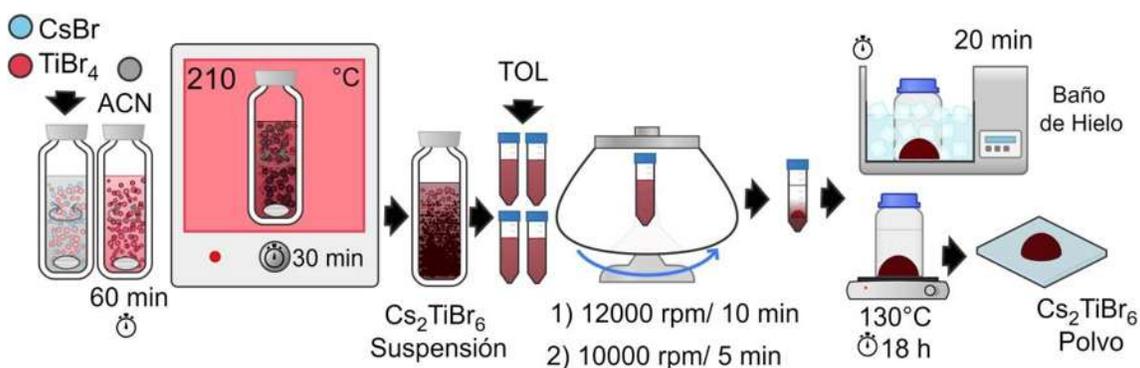


Figura 6. Esquema de síntesis del polvo de perovskita Cs₂TiBr₆ por el método de irradiación por MW.

3.6. Efecto del Dopaje con Estaño en la Perovskita Doble de Cs₂TiBr₆ Sintetizado por Irradiación Microondas.

La síntesis del polvo de perovskita doble de Cs₂TiBr₆ dopado con diferentes cantidades de Sn_x por el método de MW se describe en la Figura 7 y es muy similar al apartado 3.5, siguiendo la reacción que se muestra en la ecuación 13.



En la Tabla 4 se desglosan la cantidad en mmol de reactivos empleados para obtener diferentes dopajes de Sn_x en % mol.

Tabla 4. Cantidad de reactivos necesarios en mmol para obtener diferentes dopajes de Sn_x (%mol) del polvo de perovskita Cs₂Sn_xTi_{1-x}Br₆.

Muestra	CsBr (mmol)	SnBr ₂ (mmol)	TiBr ₄ (mmol)
Cs ₂ TiBr ₆	2.0	0.0	3.5
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.25}	2.0	0.9	3.5
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.50}	2.0	1.8	3.5
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.75}	2.0	2.7	3.5

Materiales.

Bromuro de cesio (CsBr, 99.99%), bromuro de titanio (TiBr₄, 99.99%), bromuro de estaño (SnBr₄, 99.99%), acetonitrilo (ACN, 99.8%), tolueno (99.8%). Todos los químicos fueron obtenidos de la marca Merk ® y se utilizaron tal y como se recibieron.

Cs₂TiBr₆:Sn_x dopaje.

Los materiales prístinos y dopados, se depositaron en su respectivo vial sellado y siguiendo la misma ruta que en el apartado 3.5, se llevaron al reactor de MW y se calentó a una temperatura de 210°C, durante 30 min. Posteriormente, la suspensión se sometió a dos rondas de centrifugación para eliminar los remanentes. En la primer etapa, se adicionó la misma cantidad de TOL que de ACN (proporción volumétrica 1:1) y se centrifugó a 12 mil rpm durante 10 min. Se eliminó toda la solución residual y se adicionaron 5 ml de TOL al precipitado. Se volvió a centrifugar durante una segunda etapa, a 10 mil rpm durante 5 min. Se removió nuevamente la solución residual y se adicionaron el precipitado y 4 ml de TOL dentro de un vial. Se dejó por 20 min en baño de hielo y se reingresó a la caja de guantes. Finalmente, se sometió a un proceso de calentamiento a 130°C, durante 18 h.

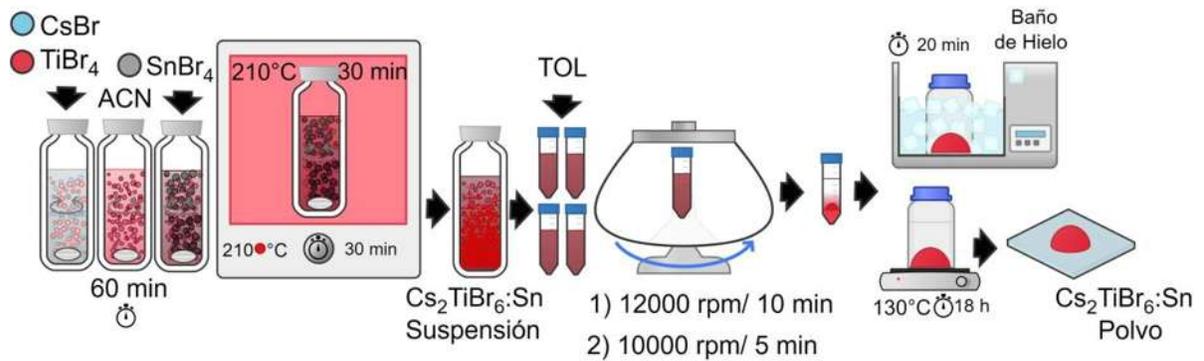


Figura 7. Esquema de síntesis del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 puro y dopado con Sn_x por el método de irradiación por MW.

3.7. Técnicas de caracterización.

La caracterización de las propiedades estructurales de los materiales de perovskita sintetizados se realizó mediante las siguientes técnicas. Para DRX, se usó un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance*. El tipo de medición correspondió a un método de polvo, medido entre un ángulo de 10 y 30° , con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.6 s . Respecto a la microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (MET-AR), se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM, modelo 2100F. Las muestras fueron redispersadas en tolueno en proporción (1:12 v/v), para su análisis. Referente a la espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), el análisis de composición y el estado químico de las MCs se determinó con un equipo Specs (Berlín) con un detector hemisférico Phoibos 150, fuente de Al monocromática (XR50M) y compensador de carga (FG22). Las muestras se midieron con 15 escaneos con 0.1 V de tamaño de paso, 0.1 s de tiempo de permanencia y 15 eV de energía de paso. Con respecto a las propiedades optoelectrónicas de las MCs de perovskita se llevaron a cabo con las siguientes técnicas.

Para la fotoluminiscencia, la emisión de las muestras se analizó usando un espectrógrafo Spectra Pro 2300i. Las muestras fueron redispersadas en tolueno en proporción (1:5 v/v)², para su análisis. En cuanto al UV-Vis, la absorción se obtuvo utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary Series de Agilent Technologies (Cary 5000). Las muestras fueron las mismas que el análisis de fotoluminiscencia. El ajuste de curvas de Tauc Plot (O modelo de Kubelka Munk para materiales semiconductores) se usó para determinar la brecha de energía de estos materiales. En el anexo A se desglosa la metodología para este cálculo. Finalmente, respecto a los tiempos de vida, el perfil de desintegración (vida útil) correspondiente a la emisión máxima en nm se registró utilizando un diodo láser pulsado (DeltaDiode DD-405L) de la marca Horiba, centrado a 405 nm y un osciloscopio Teledyne LeCroy (HD04096).

La síntesis de la perovskita de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con diferentes concentraciones de ligando %m Zw, se llevó a cabo por el método de irradiación por microondas mediante un reactor de monómero modelo “Anton Par Monowave 400” ®. Este dispositivo está diseñado para la síntesis de materiales de perovskita en bulto, reduciendo los tiempos de síntesis y costos de consumo. Los viales para la síntesis están fabricados de borosilicato y tienen un volumen de llenado de 6 a 30 ml. El tipo de vial es de acuerdo a lo estrecho de la boca del tubo y se le denomina g30. Estos viales son reutilizables por lo que ayudan a reducir el impacto ambiental. Los patrones DRX de estos materiales se midieron usando un con un ángulo de difracción 2θ de 5 a 70° y un tamaño de paso de 0.05° . Las curvas J-V de las celdas fabricadas con estos materiales, se midieron usando un simulador solar marca Abet ®. La intensidad de la luz se ajustó a las condiciones del cenit, es decir 1 sol o 100 mW/cm^2 . Para ello, los dispositivos se cubrieron con una máscara de aluminio, dejando un área activa de 0.121 cm^2 .

La caracterización de las propiedades estructurales de la doble perovskita Cs_2TiBr_6 pura y dopada con Sn_x se realizó mediante técnicas tales como DRX, usando un difractómetro de rayos X *Bruker D8 Advance*. Los datos obtenidos fueron medidos entre un ángulo de 10 a 60°, con un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de paso de 0.5 s. El tamaño de los cristallitos se estimó aplicando la ecuación de Scherrer, en el *FWHM*. Las micrografías MEB se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con un sistema de espectroscopía de energía dispersiva INCA 250 (Oxford- y un voltaje de aceleración de 20 kV. Los polvos se depositaron directamente sobre una película de carbón y se recubrieron con Au-Pt. Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (*FTIR, por sus siglas en inglés*), se obtuvieron utilizando un espectrómetro Jasco FT/IR-6200 equipado con un dispositivo ATR Pron One (Jasco). El dispositivo ATR Pron One utilizó un cristal de diamante y las mediciones se realizaron con una resolución de 0.25 cm^{-1} en un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

El Análisis Termogravimétrico (*TGA, por sus siglas en inglés*). se realizaron en un equipo NETZSCH-TG-209F1 LIBRA usando un velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 30 a 600°C, bajo flujo de nitrógeno y flujo de oxígeno. La espectroscopía XPS, para el análisis de composición y el estado químico del material se determinó con un equipo Omicron XM 1000 Al con un detector hemisférico Omicron EA 125, fuente de Al monocromática (XR1000M y compensador de carga (FG22)). Las muestras se midieron con 15 escaneos con 0.1 V de tamaño de paso, 0.1 s de tiempo de permanencia y 50 eV de energía de paso. La evaluación de las propiedades optoelectrónicas de la doble perovskita Cs_2TiBr_6 se realizó mediante técnicas tales como UV-Vis y Fotoluminiscencia.

Para el primero, los espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian) equipado con esfera integradora y utilizando BaSO₄ como blanco de referencia. Por otra parte, para la segunda, las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron en una configuración que consta de un módulo de diodo láser de 405 nm, 100 mW (serie Matchbox) en un espectrómetro de ondas StellarNetBlue acoplado con fibra óptica.

IV. Presentación y discusión de resultados.

Esta sección describe los resultados de la síntesis de materiales de perovskita. Las micrografías se analizaron con el programa de software *DigitalMicrograph-Gatan*. La validación del análisis FTIR se verificó usando el programa *Jasco Spectra Manager*. La distribución del tamaño de partícula se midió con ayuda del programa *ImageJ*. Finalmente, las gráficas correspondientes acorde a los resultados obtenidos se graficaron en el programa *Origin 2021*.

4.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- por el método de inyección coloidal en caliente.

La Figuras 8 (a-d) muestra las micrografías en alta resolución de las muestras co-dopadas con Eu^{+3} y Cl^- (EC) a concentraciones de 7.50 y 100% mmol, concernientes a las estructuras de perovskita Cs_4PbBr_6 / CsPbBr_3 así como su correspondiente tamaño de partícula. Las partículas dopadas observadas son principalmente de forma esférica. La distribución del tamaño de partícula obtuvo valores con un tamaño promedio de 3.42 ± 0.4433 nm, para la muestra de 0.75 y 3.63 ± 0.2868 nm para la muestra de 100 % mmol EC. Para concentraciones con mayor cantidad de dopantes, el tamaño de partícula de las MP es ligeramente mayor. Estos resultados son consistentes con los calculados por los grupos de Xu et al y Melissa et al, los cuales oscilan entre los 2.0 a 3.5 nm, respectivamente, a través de la relación entre longitud de onda y la banda de energía, combinada con la ecuación de Brus [87, 196].

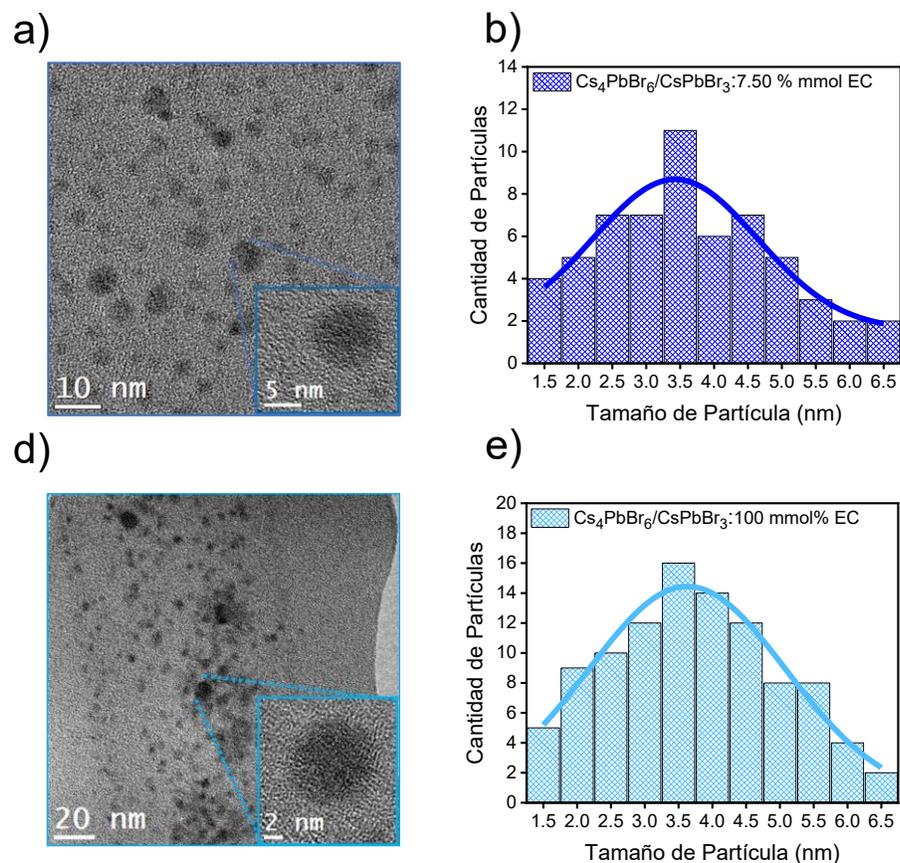


Figura 8. Micrografías de MET en alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las series de MCs $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{CsPbBr}_3$ dopadas con iones de Eu^{+3} y Cl^- . a-b) 7.50% mmol $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$ c-d) 100% mmol $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$

Los difractogramas de la series pristina y co-dopadas con iones de EC se muestran en la Figura 9a. La muestra pura contiene una mezcla de una estructura de perovskita simple (CsPbBr_3), combinada con una estructura de perovskita doble (Cs_4PbBr_6). Estas estructuras presentan la formación de múltiples fases. La estructura Cs_4PbBr_6 , con fase romboédrica (R), presenta picos a 20.09° y 22.43° , correspondientes a los planos cristalográficos (113) y (300), de acuerdo con la tarjeta cristalográfica JCPDS-04-015-9863.

Además, se han registrado picos adicionales en las posiciones 15.21, 23.86 y 24.22°, correspondientes a los planos cristalográficos (110), (112) y (023), respectivamente, relativos a la fase ortorrómbica (O) de la estructura CsPbBr₃. Por otra parte, la concentración de 7.50% mmol de EC permite la formación de nuevas fases con la aparición de dos picos en las posiciones 11.67 y 29.76°, referentes a los planos cristalográficos (002) y (220), respectivamente, de acuerdo con la tarjeta cristalográfica JCPDS-00-025-0211, con una estructura tetragonal (T) de Cs₄PbBr₆. Además, para un co-dopaje con una concentración de 100% mmol EC, indica que, las fases (R) y (O) de Cs₄PbBr₆ tienen una estructura cristalina más definida a una concentración más alta de dopantes. No obstante, existen fases adicionales que producen el efecto contrario, lo que resulta en una segregación. Este fenómeno sugiere que, si bien la adición de dopantes permite la formación de nuevas fases dentro de la estructura cristalina de las MCs, solamente una cantidad limitada se incorporaría a la red cristalina.

La Figura 9b muestra el difractograma DRX de la combinación de las MCs con estructura Cs₄PbBr₆ / CsPbBr₃ (R), indexadas en el plano (113). Para una concentración de 0.1% mmol EC, el pico principal se encuentra a 20.09° para la muestra pura y muestra un desplazamiento de 0.12°. Considerando los valores de los radios iónicos de los iones de Pb⁺² y Eu³⁺ (1.33 y 0.95 Å, respectivamente), esta contracción en la red cristalina, indicaría que, a mayor concentración de dopantes, los iones de Pb⁺² podrían ser reemplazados por los iones de tierra rara. Por lo cual la adición de iones dopantes no solo provoca la formación de nuevas fases dentro de las MCs sino que también ocasiona que la estructura cristalina se contraiga, desplazándose hacia un mayores ángulos de 2 Θ .

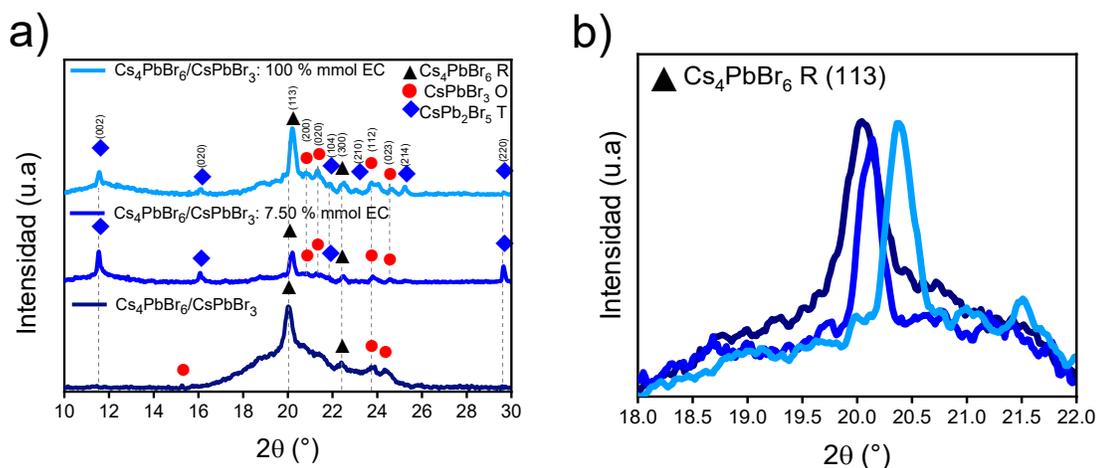


Figura 9. a) Difractogramas DRX de las MCs de $\text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{CsPbBr}_3$, series pura y dopadas con diferentes concentraciones de Eu^{3+} y Cl^- . Se indican tres diferentes fases: \blacktriangle Cs_4PbBr_6 romboédrica (R); \bullet CsPbBr_3 ortorrómbica (O); \blacklozenge Cs_4PbBr_6 tetragonal (T). b) Difractograma DRX de las series pura, 7.50 y 100% mmol $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$ Cs_4PbBr_6 indexada en el plano (113) de la fase romboédrica.

Para identificar la composición y los estados químicos de las MP pura y dopadas con diferentes concentraciones de EC y su interacción, se analizaron las muestras mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (*XPS, por sus siglas en inglés*). Los espectros se muestran en las Figuras 10 [40]. El análisis del espectro general se observa en la Figura 3a. El espectro asociado al cesio (Cs) se muestra en la Figura 10b. Se exhiben dos picos relacionados a niveles de energía de $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, respectivamente. Por otra parte, la Figura 10c, representa el análisis del espectro correspondiente al plomo (Pb). En particular, se demuestra que sorprendentemente, la adición de los iones dopantes de EC disminuye la intensidad de los iones de Pb. Además, se observa claramente un ligero cambio de posición de los picos correspondientes a los niveles de energía del Pb $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$.

En la Figura 10d, se localizan los picos relacionados al europio (Eu) a niveles de energía $Eu\ 3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. Este resultado confirma la presencia de los iones de la tierra rara dentro de la estructura cristalina de las MCs.

Evidentemente a mayor concentración, la definición e intensidad de los picos es significativamente superior. Las Figuras 9 (e-f), muestran el comportamiento de la mezcla de haluros. Por un lado, en la Figura 9e, se observa la presencia del bromo (Br), a niveles de energía $Br\ 3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. Sorpresivamente, a medida que la cantidad de iones dopantes incrementa, la intensidad de los niveles de energía del Br disminuye.

No obstante, en la Figura 10f, que presenta el espectro del cloro (Cl), se evidencia el comportamiento contrario. Por lo que, a mayor concentración de dopante, claramente aumenta la intensidad y definición de los niveles de energía $Cl\ 2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. La mezcla de haluros (Br/Cl) es claramente responsable de este efecto. La estructura cristalina más estable de las MP formadas se puede atribuir a los cambios en las energías de enlace de los iones. Además, confirman la contracción de la red cristalina, ya que la incorporación de iones de EC, conduce menores enlaces de tipo Pb-Br, por lo que se reduce su energía de enlace, en detrimento de los iones dopantes. En la Tabla 5, se desglosan las posiciones de los diferentes niveles de energía para las series pura y co-dopados con iones de EC.

Tabla 5. Energía de enlace (eV) de los iones de Cs, Pb, Eu, Br, Cl.

Energía de enlace (eV)										
MP muestra	Cs		Pb		Eu		Br		Cl	
	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$
$Cs_2PbBr_6/CsPbBr_3$	727.33	736.19	144.86	140.03	0	0	71.83	70.81	0	0
7.50% mmol EC	727.33	739.02	144.59	139.72	1138.46	1134.64	71.22	70.28	204.43	201.34
100% mmol EC	728.55	740.31	144.47	139.61	1138.46	1133.92	70.61	69.58	206.53	203.34

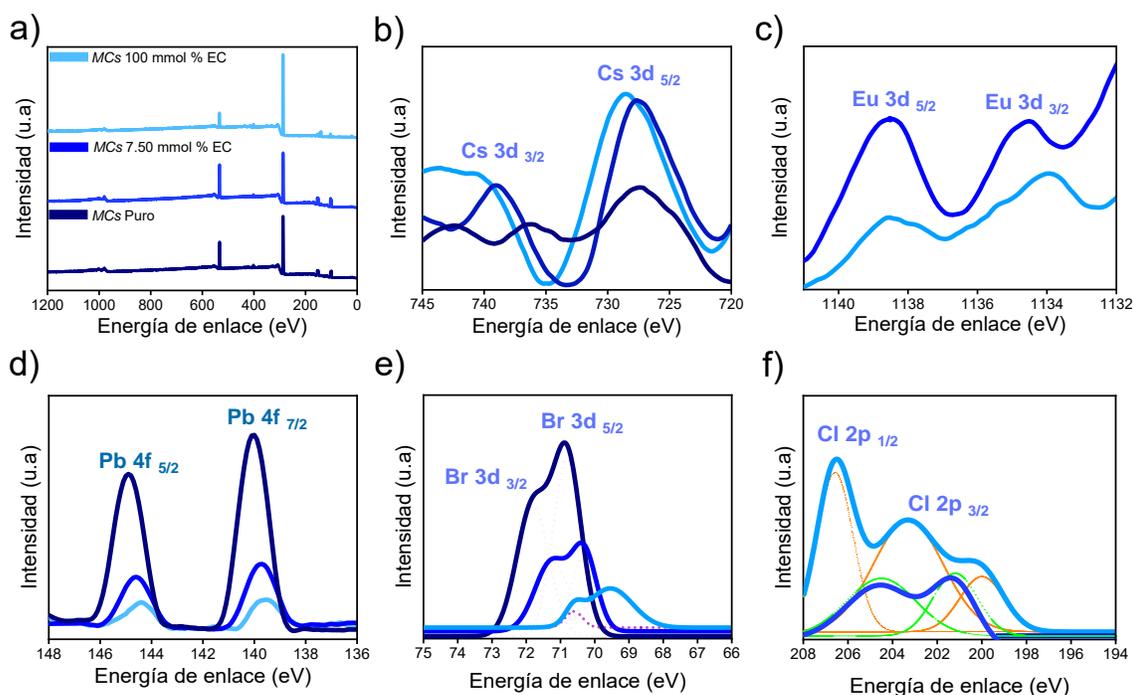


Figura 10. Espectros XPS de las MP puras y co-dopadas a 7.50 y 100 % mmol de EC. a) Espectro general b) Cesio (Cs) 3d_{3/2} y 3d_{5/2}. c) Europio (Eu) 3d_{5/2} y 3d_{3/2}. d) Plomo (Pb) 4f_{5/2} y 4f_{7/2}. e) Bromo (Br) 3d_{3/2} y 3d_{5/2} y f) Cloro (Cl) 2p_{1/2} y 2p_{3/2}.

El espectro de absorción óptica de las muestras puras ($\text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{CsPbBr}_3$) y dopadas a 7.50 y 100 % mmol de EC se muestran en la Figura 11a. La banda de absorción de la muestra pura está alrededor de los 400 nm. La adición de dopantes permite desplazar la longitud de onda. Específicamente, la muestra de 7.50% mmol EC, alcanza un mayor desplazamiento hacia el azul más alto, centrandó su longitud de onda alrededor de los 350 nm. La evidencia más contundente de la presencia de MP es la banda de una absorción definida y significativamente desplazada hacia el azul, alrededor de 400 nm, en comparación con los PQDs, que, teniendo un mayor tamaño, exhiben un valor cercano a los 520 nm [197], por lo que se confirma la obtención de estas partículas tan pequeñas.

La absorción de estos materiales, es consistente con el tamaño de las moléculas, descrito en la Figuras 9 (a-d). Con base en estos resultados, se determinaron los valores correspondientes a la brecha de energía (*band gap*, *eg*), mostrados en la Figura 11b. Para la muestra pristina, se determinó un valor cercano a los 2.75 eV. Por otro lado, al adicionar los iones dopantes de EC, la brecha de energía aumentó drásticamente. Sin embargo, la muestra con un co-dopaje de 7.50% mmol EC, es la que presenta una mayor brecha de energía, cercana a los 3.41 eV. La muestra con un co-dopaje de 100% mmol EC, presenta un *eg* de 3.34 eV. Este particular fenómeno puede ser relacionado a la influencia de los iones de Cl. Como se describió en la parte experimental, la proporción estequiométrica atómica es de 1:3, Eu:Cl, respectivamente. Por lo cual, una mayor presencia de iones de Cl, pudiera obstaculizar el desplazamiento hacia una mayor brecha de energía.

Los espectros de fotoluminiscencia (*PL*, *por sus siglas en inglés*) se muestran en la Figura 11c. Todas las muestras fueron irradiadas a bajo una luz de excitación de 405 nm. Se observa que la adición de iones dopantes de EC, aumenta la emisión de PL. Para la muestra pura, la emisión es sintonizable, alrededor de los 525 nm. Por otro lado, para la muestra con una concentración de 7.50% mmol EC, se observa una emisión máxima, de más de un orden de magnitud, respecto a la muestra pura. Además, en la Figura 11d, se observan estos picos de emisión de PL normalizados. La longitud de onda máxima (λ) y el ancho total medio del pico (*FWHM*, *por sus siglas en inglés*) se desglosan en la Tabla 6. Se puede notar que conforme se añadan los dopantes de EC, el valor mínimo del es para la concentración de 7.50% mmol de EC. Finalmente, en la Figura 11e, se pueden observar el comportamiento que tienen los tiempos de decaimiento o desintegración de la PL de estas MP.

A estas mediciones se les realizó un ajuste con un modelo de decaimiento exponencial descrito en la ecuación 2, teniendo como valores obtenidos de $A_1 = 1.015$, y $PL_0=0.041$. A medida que se adicionan los iones dopantes, la curva de tiempo de decaimiento se vuelve más rápida, por lo que disminuye el tiempo de decaimiento. Estos valores fueron calculados y reportados en la Tabla 6.

$$\text{Intensidad de tiempo de decaimiento} = A_1 e^{\frac{-t \text{ (ns)}}{\tau}} + PL_0 \quad (2)$$

Tabla 6. Valores de longitud de onda (λ , nm), ancho medio del pico, band-gap (E_g , eV) FWHM (por sus siglas en inglés, nm) y tiempo de decaimiento (τ , ns).

MCs muestra	λ (nm)	E_g (eV)	<i>FWHM</i> (nm)	τ (ns)
$\text{Cs}_2\text{PbBr}_6/\text{CsPbBr}_3$	518	2.77	34.11	16.24
7.50% mmol EC	500	3.43	19.65	10.27
100% mmol EC	513	3.32	31.77	9.21

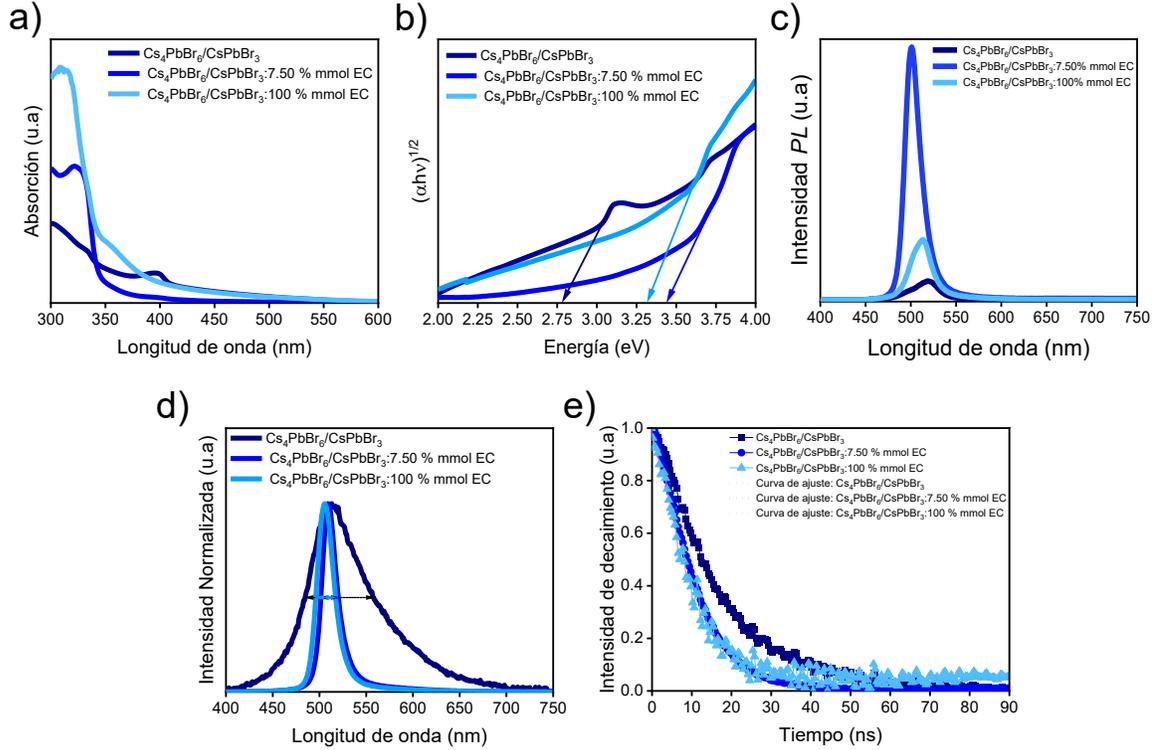


Figura 11. Propiedades electrónicas de las MCs pura y dopadas con concentraciones de 0.75 y 100% mmol de EC. a) Espectros de absorción UV-Vis de las MP. b) *Tauc plot* de los espectros de absorción. c) Espectros de emisión. d) Espectros de emisión normalizado para determinar los valores del ancho medio de la altura del pico (*FWHM*, por sus siglas en inglés). e) tiempos de vida.

Para poder comprender el comportamiento de los iones co-dopados, se propone un mecanismo de transferencia de energía en la Figura 12. Se observa que, bajo una excitación de 405 nm sobre las moléculas de MP ($\text{Cs}_4\text{PbBr}_6 / \text{CsPbBr}_3$), los electrones excitados brincan desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción [34], formando excitones (pares electrón/hueco). Posteriormente, una parte de estos excitones se relajan y regresan a la BV, emitiendo una cierta cantidad de energía (518 nm). Ahora bien, otra parte de los electrones se relaja al estado $5D_1$ de los iones del Eu^{+3} .

Luego se irradia hacia el estado $7F_0$, lo que provoca una transferencia de energía de los excitones intrínsecos de las MP hacia los iones de la tierra rara, dopados. Es decir, los iones de Eu^{3+} sirven como receptores de energía, mientras que las moléculas de MP, actúan como proveedores, de la misma. Por otro lado, este fenómeno actúa hasta una cierta concentración límite o crítica. Se observa que la intensidad de la emisión aumentó drásticamente hasta una saturación en la concentración de 7.50% mmol EC. Por encima de esta concentración crítica, la intensidad de la PL comienza a caer drásticamente. Este fenómeno pudiera explicarse por la proporción mayor de los iones de Cl^- , los cuales pudieran interferir en la formación de los iones de Eu^{3+} como centros receptores de energía, ocasionando la formación de vacancias generadas como defectos superficiales que generan una pasivación superficie/volumen, e interfieren con la transferencia de energía. Por tal motivo, la adición de impurezas juega un papel significativo en sus propiedades optoelectrónicas.

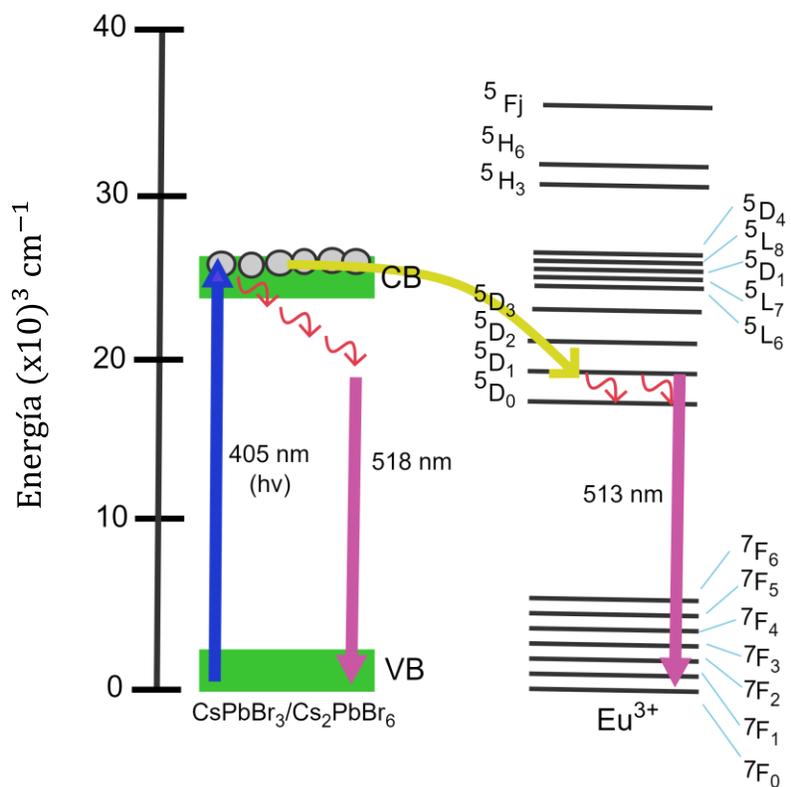


Figura 12. Niveles de energía de los iones de Eu^{+3} y banda prohibida de las MCs de $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_2\text{PbBr}_6$

4.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con Zw(%m) para la elaboración y evaluación de una celda solar.

En la Figura 13 se observa el material correspondiente a la estructura de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ pura y dopada con diferentes concentraciones en %m de ligando Zw. Se observan picos principales a 13.8° , 24.12° , 28.05° , 31.32° , 39.91° , 42.64° , 49.61° y 59.84° , correspondientes a los planos (101), (110), (202), (220), (222), (400), (330) y (112), respectivamente de este material. A medida que se incrementa la concentración de ligando de Zw (%m) no se aprecia cambio alguno en la estructura cristalina. No obstante, hay que señalar que el dopaje no necesariamente corresponde a la sustitución de parcial de un ion en la red cristalina. Es posible que las impurezas puedan anclarse en la superficie del material o en su defecto cristalizar a su manera. Además, el porcentaje de pasivador es muy bajo, por lo que aparentemente no hay interacción dentro de la red cristalina. [198].

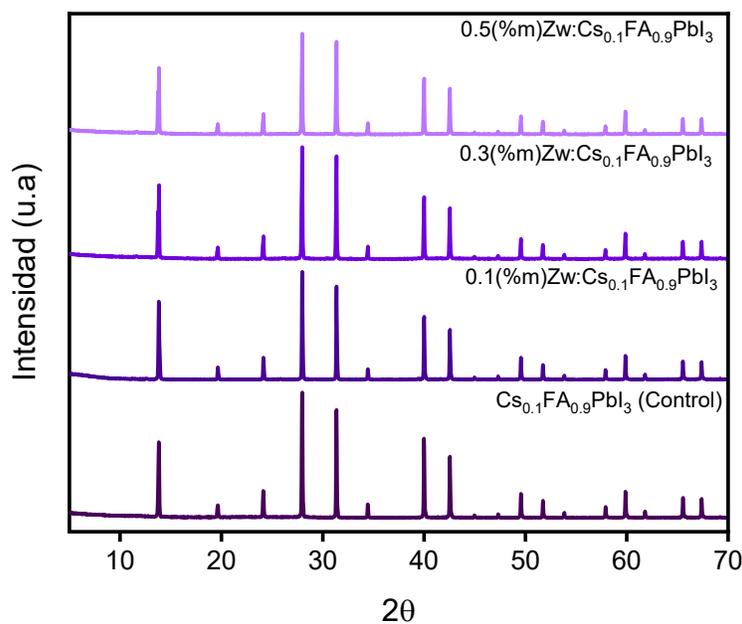


Figura 13. DRX de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y Zw(%m): $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ sintetizadas por irradiación MW.

No obstante, en las Figuras 14 (a-d), se observa que las propiedades optoelectrónicas del dispositivo son distintas (mejoran) adicionando el pasivador de sulfobetaina, respecto a la serie pura. Se analizó la corriente, el voltaje, factor de llenado y la eficiencia del dispositivo. Respecto a la corriente, en la Figura 14a se muestra la densidad de corriente (J_{sc} , mA/cm²).

Se observa que en la mayoría de las muestras hay una dispersión de los pines evaluados. Además, en la muestra de 0.1(%m) Zw, la dispersión es mucho menor y mejor distribuida, por lo que la corriente mejora drásticamente a esta concentración y posteriormente va disminuyendo a medida que incrementa la concentración del pasivador. En la Figura 14b, se analiza la diferencia de potencial (V_{oc} , V). Se muestra que la perovskita pura muestra una mayor dispersión de los datos. La adición del pasivador no sólo mejora el voltaje, sino que hace que la distribución sea más uniforme y coherente. Nuevamente a 0.1(%m) Zw, el voltaje incrementa y va disminuyendo paulatinamente a mayor concentración. En la Figura 14c, se describe el factor de llenado (FF, %). Nuevamente, con el uso del pasivador la distribución es mejor y la muestra con mejor desempeño sigue siendo la de 0.1(%m) Zw. A medida que aumenta la concentración del anfolito, la el FF va disminuyendo y mostrando una mayor distribución. Finalmente, en la Figura 14d, se analiza la eficiencia de conversión del dispositivo (PCE, %). Es interesante ver una eficiencia de 21.5% que, si bien no es récord, es buena, para la muestra de 0.1 (%m) Zw y que a medida que incrementa la concentración, tiende a disminuir. Además, a 0.5 (%m) Zw, baja drásticamente, por lo que el pasivador estorba el flujo de electrones en el dispositivo [144, 147, 199, 200].

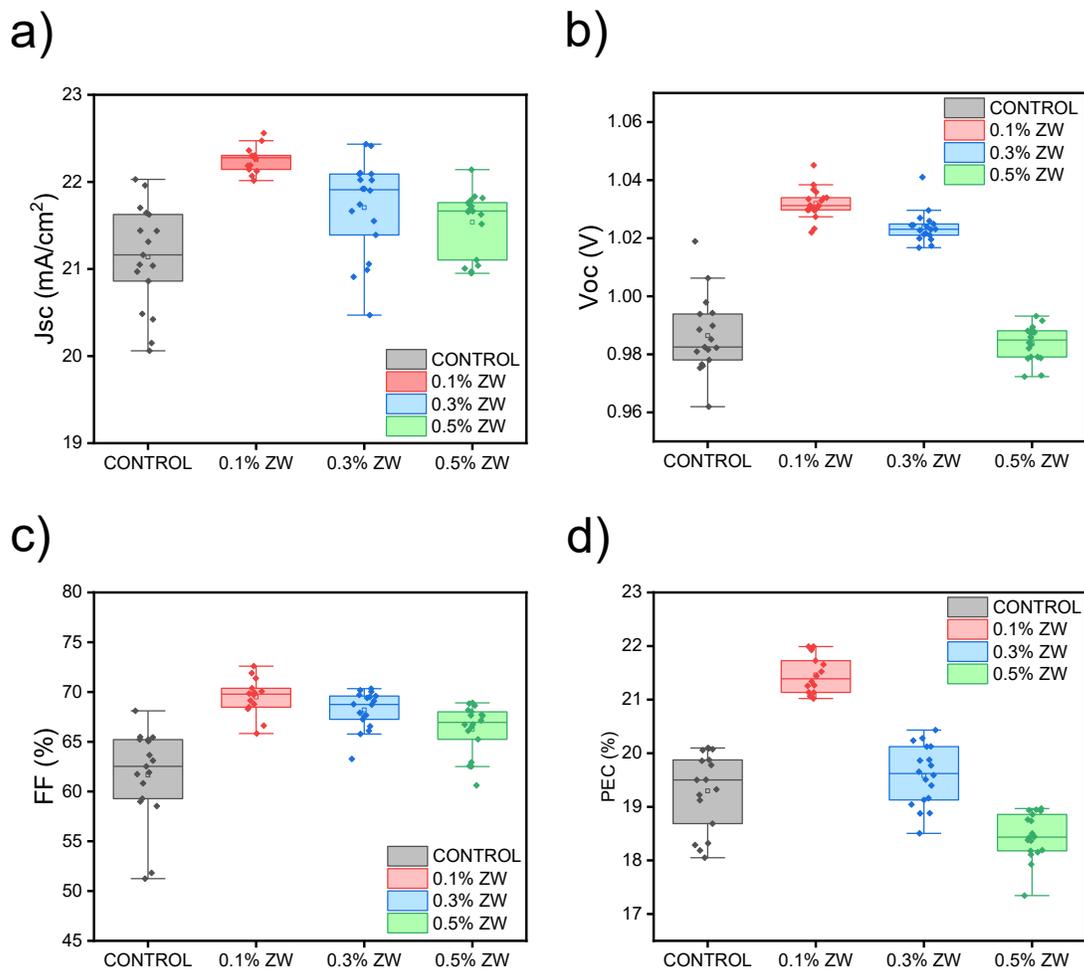


Figura 14. Propiedades optoelectrónicas de la celda solar a base de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y Zw (%m) $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ a) Densidad de corriente (J_{sc} , mA/cm^2). b) voltaje (V_{oc} , V). c) Factor de llenado (FF, %) y d) eficiencia de conversión (PEC, %).

4.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.

La Figura 15a revela la micrografía en alta resolución de la muestra denominada como P5 (Cs:5Eu) de los NCs de $\text{CsEu}_x\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_{3x}$ (CEBC). Se puede inferir que los NCs son en su mayoría esféricos. Por otra parte, la Figura 15b, muestra la distribución del tamaño de partícula de este material. Se obtuvo un tamaño promedio de 10.19 nm, con una desviación estándar de ± 3.5 nm, tamaño máximo de 22.77 nm y un tamaño mínimo de 3.8 nm. La Figura 15c, muestra las soluciones coloidales de estos materiales, de izquierda a derecha, denominadas como P2 (Cs:2Eu), P3 (Cs:3Eu), P4 (Cs:4Eu), P5 (Cs:2Eu), P6 (Cs:6Eu) y P7 (Cs:7Eu). La longitud de excitación fue de 385 nm. En general, se tienen partículas más pequeñas a las convencionales reportadas por rutas similares, aunque son mucho más grandes que las moléculas de perovskita que se pretendían obtener [25].

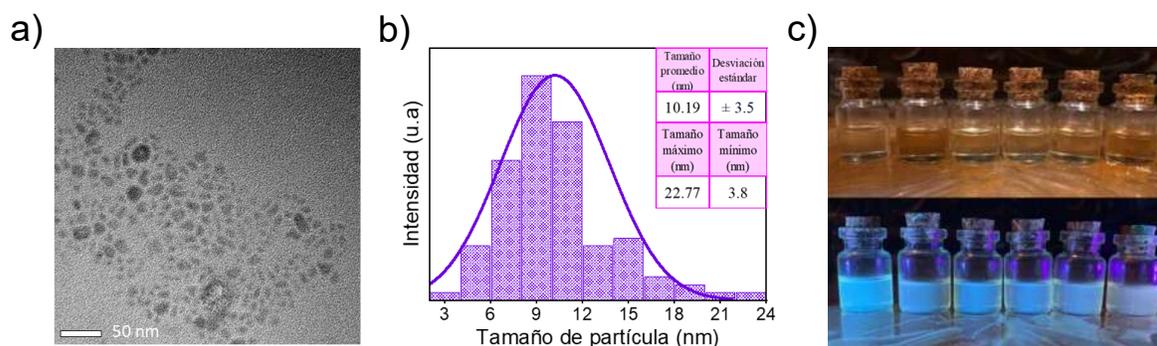


Figura 15. a) Serie de NCs $\text{CsEu}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_3$ (CEBC) a) Micrografía de MET en alta resolución de la muestra CBCE P5. b) Distribución del tamaño de partícula. Se indica el tamaño promedio (nm), la desviación estándar y los tamaños máximo y mínimo. c) Soluciones coloidales de estos materiales. De izquierda a derecha, P2 a P7, Cs:Eu, bajo excitación de 385 nm.

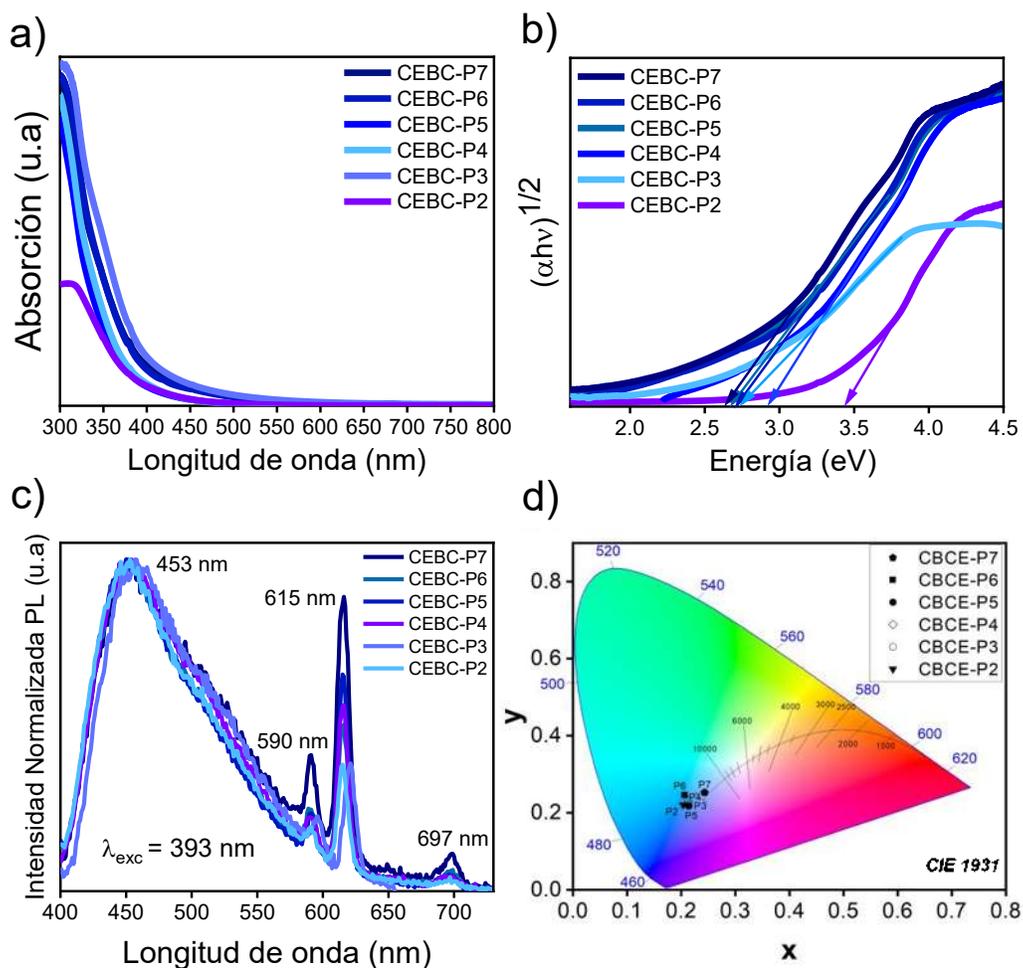


Figura 16. Propiedades optoelectrónicas de los NCs de CBCE. a) Espectro de absorción b) Band gap. c) Espectro de emisión d) Coordenadas de color.

El espectro de absorción UV-Vis de los NCs de CBCE a diferentes proporciones molares de Cs:Eu, se muestra en la Figura 16a. La absorción se observa a una longitud de onda de alrededor de 380 nm. La muestra con menor proporción de Cs:Eu (CBCE-P2), se extingue a una longitud de onda de 500 nm, mientras que, la de mayor proporción (CBCE-P7) lo hace a una longitud de 550 nm.

Además, se aprecia que las muestras con una relación mmol de 1:2, 1:4 y 1:5, entre Cs/Eu (Muestras CBCE P2, P4 y P5), muestran pequeñas colas de Urbach. Estas colas aumentan significativamente en una relación 1:3 mmol (CBCE-P3). Sin embargo, cuando hay más Eu^{2+} en las proporciones de Cs/Eu (Muestras P6 y P7), las colas de Urbach disminuyen. Este comportamiento sugiere que para concentraciones más altas de Eu^{2+} , la cantidad de defectos superficiales aumenta hasta la muestra CBCE-P3. A medida que aumenta la cantidad de iones de tierra rara, la densidad de estados de trampa disminuye. Conforme aumenta la proporción de iones de Eu^{2+} , se produce un cambio hacia el color rojo de la absorción, lo que indica una mayor absorción de energía. Normalmente, la síntesis por el método de inyección coloidal en caliente, provoca una alta densidad de defectos superficiales, tales como la generación de vacancias de haluro [201]. Esto provoca la formación de estados de trampa intermedios. Por lo tanto, el espectro de absorción muestra que, con la cantidad adecuada de europio en la matriz de perovskita, es posible comenzar a controlar estos estados de trampa. En la Figura 16b se examinan las curvas de Tauc Plot, para estos espectros de absorción. Con base en este ajuste, se calcularon los valores correspondientes a la brecha de energía (*band gap*, *eg*), reportados en la Tabla 6. Conforme se va incrementando la proporción de europio, el *band gap* va disminuyendo.

La Figura 16c muestra el espectro de emisión de fotoluminiscencia (*PL*, *por sus siglas en inglés*) para todas las muestras en diferentes relaciones en proporción mol de Cs/Eu. La excitación de los NCs de CBCE se midió a una longitud de onda de 393 nm. Se pueden distinguir hasta 4 picos característicos de estos NCs. El primero, se presenta a una longitud de onda de 453 nm, con un *FWHM* de 103 nm.

Esta emisión no debe confundirse con la emisión propia del CsBr, localizada a 440 nm. Por otro lado, las moléculas del tipo CsBr:Eu²⁺, presentan una emisión característica amplia, entre los 360 y 440 nm. Por lo cual, es más representativo de una NCs con estructura tipo perovskita. El segundo, con una longitud de onda de 590 nm, casi superpuesto al amarillo. Posteriormente, el tercero, un pico de emisión naranja se observa alrededor de una longitud de onda de 615 nm. La presencia de esta emisión, está relacionada al sitio B (Eu⁺). Finalmente, el pico de emisión a 697 nm es probablemente el resultado de la degradación de la estructura debido a la oxidación de Eu²⁺ a Eu³⁺.

Tabla 7. Band gap calculado mediante el ajuste de Tauc Plot para las muestras de CEBC con diferente proporción Cs:Eu.

Muestra proporción Cs:Eu	Eg (eV)
CBCE:P2	3.43
CBCE:P3	2.92
CBCE:P4	2.75
CBCE:P5	2.71
CBCE:P6	2.68
CBCE:P7	2.64

De acuerdo con el espectro de *PL*, se muestran algunos fenómenos ocasionados con el incremento de la concentración de los iones de Eu. El pico principal, centrado a 453 nm, experimentó un ligero desplazamiento hacia el rojo y un ligero ensanchamiento del *FWHM* (alrededor de 10 nm). Este fenómeno puede ser indicador de un incremento en la distribución y el tamaño de los NCs, así como de una reabsorción ocasionada por la generación de trampas cercanas a la BC.

La formación de vacancias de Cl se genera frecuentemente debido a las propiedades intrínsecas por el método de síntesis. Estos defectos superficiales sirven como centros de captura o portadores fotogenerados, lo que ocasiona una recombinación del tipo no radiativo. Asimismo, se observa un aumento en los picos de emisión a 590 y 615 nm, lo que indica un aumento en la recombinación del tipo radiativa y una disminución en la del tipo no radiativa, ocasionado por la disminución de los estados de trampa generados. Se ha demostrado que el Eu^{2+} en las estructuras de CsBr puede causar estos defectos en la red cristalina que luego conducen estas trampas. Además, la emisión centrada en el pico de 453 nm, no debe. Finalmente, respecto al pico de 697 nm, conforme va incrementando la proporción de Eu, este pico se va haciendo más intenso, indicando que además de la formación de NCs de CBEC deseados, también se presentan algunos residuos de europio.

Utilizando un diagrama de colores de la Comisión Internacional de Luz (*CIE, por sus siglas en francés*) del estándar 1931, la Figura 16d muestra los colores de emisión representativos de las muestras con diferentes proporciones molares de Cs/Eu a una excitación de 393 nm. Es evidente que varían dentro del color azul, lo que indica que la emisión de este color dependerá de la concentración de Eu utilizada en la relación molar Cs/Eu. Además, es posible corroborar la emisión utilizando la temperatura de color correlacionada (CCT, por sus siglas en inglés). Esta correlación indica que, si el valor de la temperatura de color es superior a 6000 K, se espera que se emita una mayor cantidad de azul, mientras que un valor más alto indicará un azul más intenso.

Las coordenadas de color de las muestras CEBC P2, P3, P4, P5, P6 y P7, se encuentran en las coordenadas (0.20354, 0.22047), (0.2132, 0.22208), (0.21335, 0.23128), (0.21379, 0.21769), (0.20671, 0.24548) y (0.24306, 0.25263), respectivamente. Estos valores corresponden a un CCT > 6000 K. Esto indica que este tipo de NCs produce una emisión de luz fría, independientemente de la proporción molar de Cs:Eu. En consecuencia, se deduce que se puede producir una emisión de azul más intensa, alterando la proporción adecuada de Eu respecto de Cs.

4.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo mediante irradiación microondas.

En la Figura 17a se observa el patrón de difracción de rayos X (DRX) del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 sintetizado a diferentes temperaturas y tiempo de síntesis. Se evaluaron a 120 y 210°C, durante 15 y 30 minutos. La formación de la perovskita Cs_2TiBr_6 , así como los remanentes de CsBr sin reaccionar, cambian con la temperatura y el tiempo. Se infiere que, a 120°C, los residuos de CsBr no reaccionan, independientemente del tiempo de síntesis que se tenga en el microondas. Por otro lado, a 210°C, la conversión de estos remanentes mejora drásticamente. Se detectaron las intensidades de 14.45, 23.48, 28.99, 33.45, 48.22 y 57.16°, correspondientes a los planos (111), (022), (222), (040), (044) y (262) del Cs_2TiBr_6 , así como 29.49, 42.11 y 52.23° del CsBr. Para complementar estos resultados, en la Figura 17b, se muestra un análisis comparativo de las intensidades en los planos cristalográficos principales correspondientes al (222) del Cs_2TiBr_6 y al (110) del CsBr. En particular, la intensidad del pico de DRX del material aumenta a los 30 minutos, cuando se sintetiza a 210°C. En contraste, la intensidad de CsBr disminuye gradualmente a las mismas condiciones. Además, en la Figura 17c, se observa que el *FWHM* disminuye en ambos planos cristalográficos, (222) Cs_2TiBr_6 y (110) CsBr, a 30 minutos.

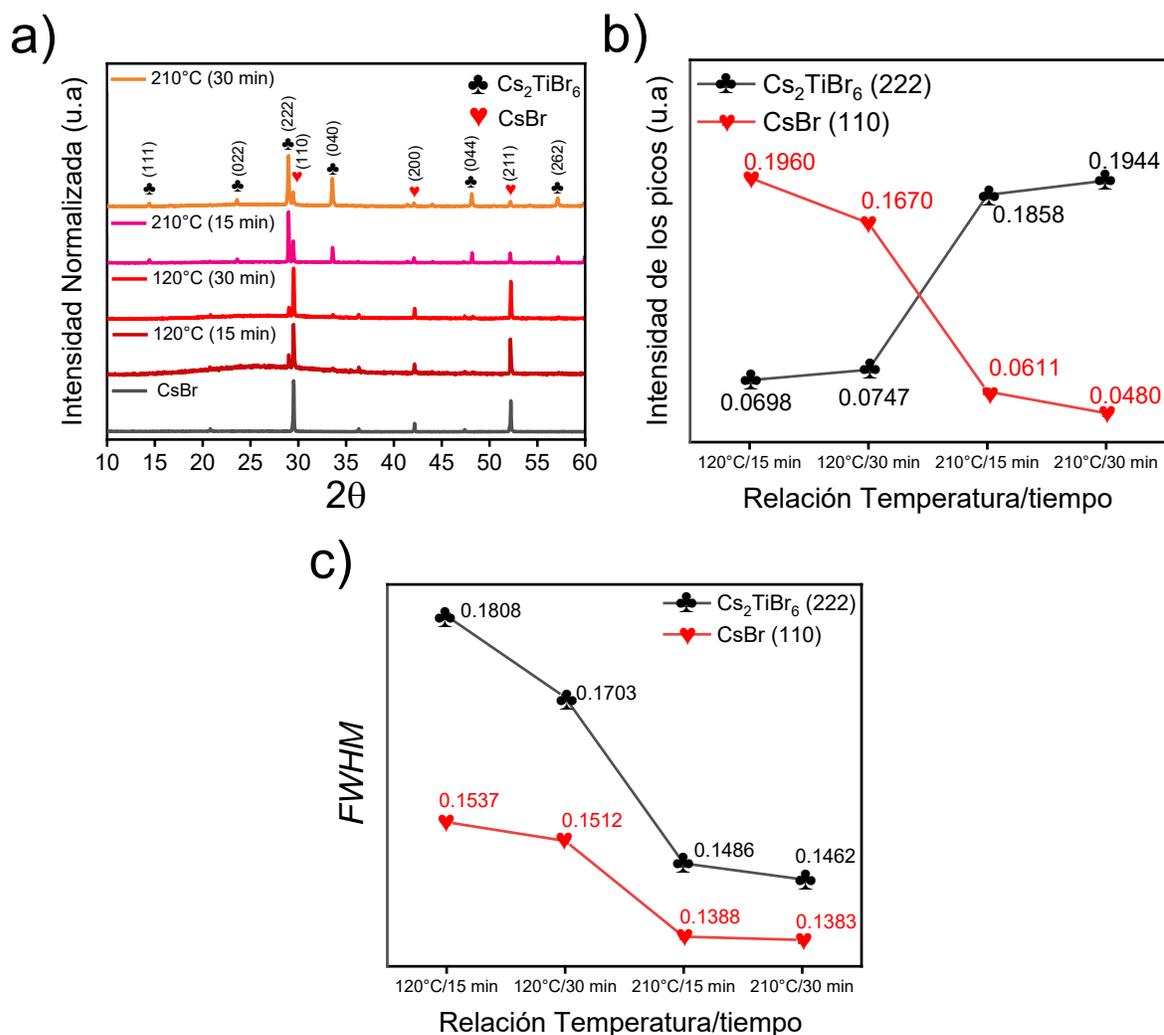


Figura 17. a) Evolución del difractograma de DRX a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis de los polvos de perovskita ♣ Cs_2TiBr_6 . Curvas de relación temperatura/tiempo para los planos (222) ♣ Cs_2TiBr_6 y (110) ♥ CsBr . b) Vs intensidad de los picos c) Vs FWHM.

De acuerdo con estos resultados, se estandarizó el proceso de síntesis a 30 minutos. A este tiempo se exploraron diferentes temperaturas de síntesis, en un rango entre 120 y 210°C, como se informa en la Figura 18a. La Figura 18b indica que la cristalinidad es más alta a 210°C que a temperaturas más bajas, al incrementar la cantidad de intensidades de Cs_2TiBr_6 producido y disminuir la cantidad CsBr residual.

Además, tal como se muestra en la Figura 18c, la relación entre el *FWHM* y la temperatura de síntesis es inversamente proporcional. Con todo este análisis se determinó que las mejores condiciones de síntesis por el método de *MW* para sintetizar esta perovskita, son 210°C de temperatura, a un tiempo de síntesis de 30 min.

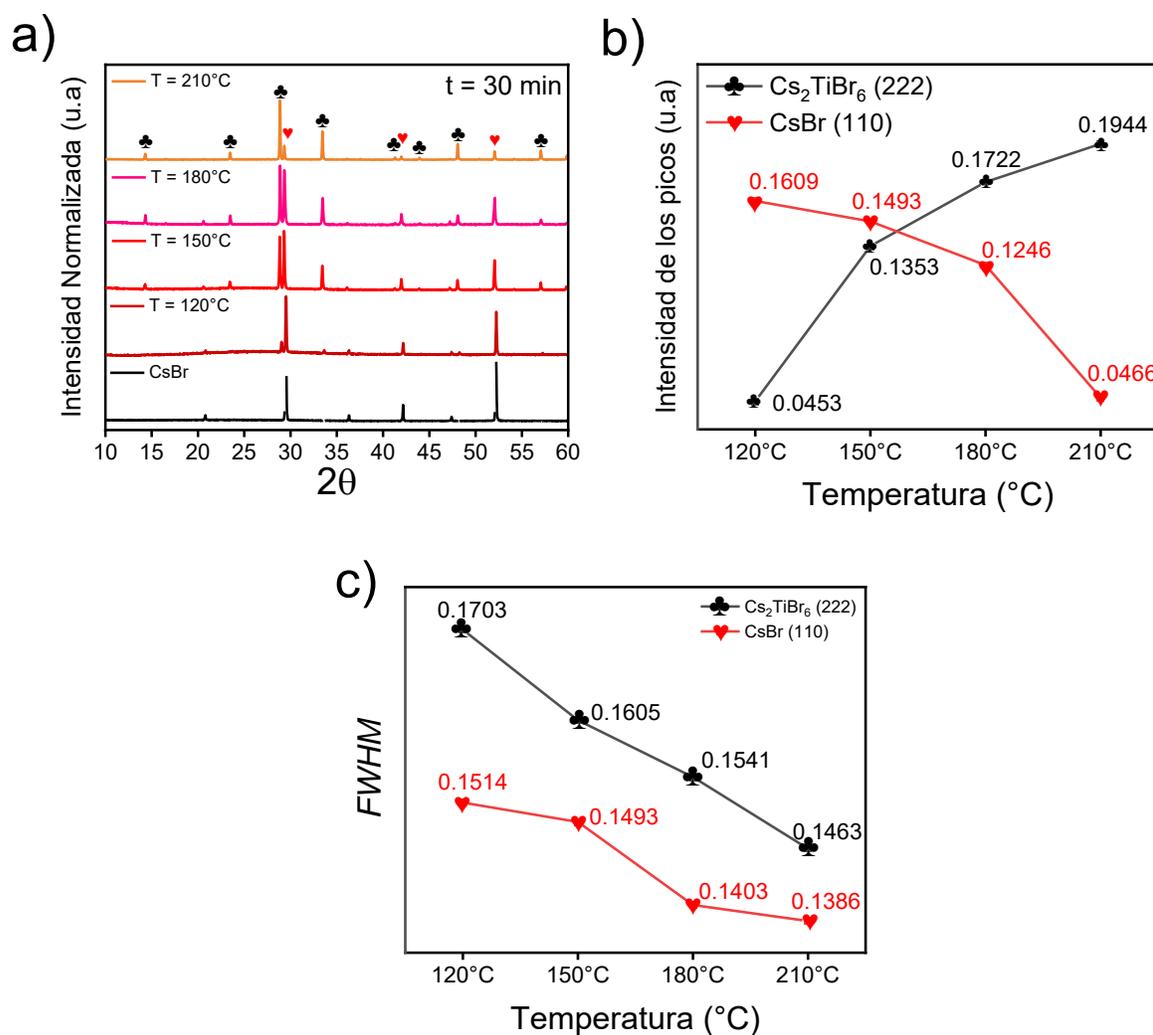


Figura 18. a) Difractograma DRX del polvo Cs_2TiBr_6 sintetizado a diferentes temperaturas por 30 min. Curva de temperatura para los planos (222) Cs_2TiBr_6 ♣ y (110) ♥ CsBr . b) Temperatura vs intensidad de los picos. c) Temperatura vs *FWHM*.

Con la finalidad de mejorar la cristalinidad del material y eliminar los residuos de CsBr, una vez terminada la síntesis y el lavado posterior de este material, se sometió a un tratamiento térmico, durante 18 h, a atmósfera controlada ($P=5.0$ mbar, $O_2<15.3$ ppm y $H_2O<0.1$ ppm). Tal y como se observa en la Figura 19a, los patrones del DRX revelan el patrón exclusivo de difracción que corresponde a la perovskita Cs_2TiBr_6 . Se nota que las trazas de CsBr desaparecen en estas condiciones y la intensidad de los picos de la perovskita, mejora significativamente. Para corroborar este resultado, se simuló el espectro DRX de este material, mostrado en la Figura 19b. El patrón relacionado con la estructura cristalina experimental es idéntico al generado a partir del modelado. Con base en ello, se determinó el tamaño del cristal, usando la ley de Bragg. El valor encontrado es de 10.625 ± 0.933 Å, consistente con lo descrito en la literatura [202]. Por otra parte, las Figuras 19 (c-d), muestran la micrografía de MEB y espectro de energía EDS, respectivamente de este material. Se observa una morfología en su mayoría esférica, aunque irregular, así como un peso atómico correspondiente de Cs, Ti y Br, de 22.1%, 11.3% y 66.6%, respectivamente, lo que coincide con la relación elemental de 2:1:6 para el Cs_2TiBr_6 .

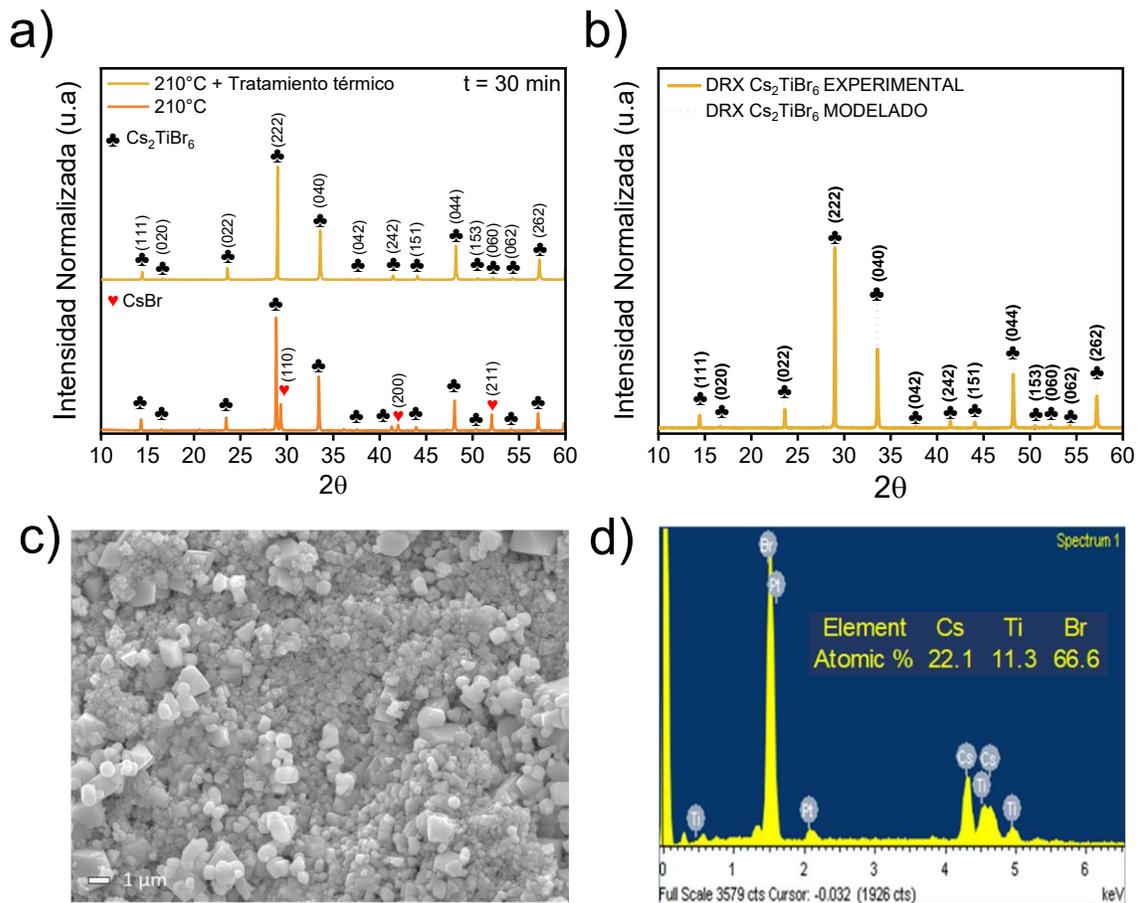


Figura 19. a) Evolución del difractograma DRX sintetizado a 210°C , 30 min, normal y sometido a un tratamiento térmico. b) DRX de la estructura cristalina experimental y modelada. c) Micrografía de MEB y d) Análisis EDS del polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 .

En las Figuras 20 (a-d) se examinaron las características de enlace y los estados químicos de la muestra de Cs_2TiBr_6 , mediante espectroscopía XPS. En la Figura 20a, se muestra el espectro completo de la doble perovskita, lo que respalda a los resultados obtenidos en la Figura 19d, sobre la presencia del Cs, Ti y Br en la muestra. En la Figura 20b, se aprecia el espectro del Cs 3d, mostrando dos picos a los niveles de energía de 741.8 y 727.8 eV.

Estos picos están asociados a los orbitales Cs 3d_{3/2} y Cs 3d_{5/2}, respectivamente, confirmando la presencia de iones Cs⁺ en la estructura cristalina. Por otro lado, en la Figura 20c, se observan otros dos picos distintos a 468.9 y 463.1 eV, los cuales se atribuyen a los orbitales Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, respectivamente, revelando la presencia de Ti⁺⁴ en la estructura cristalina. Finalmente, en la Figura 20d, resaltan dos picos deconvolucionados a 83.1 y 80.1 eV, relacionados a los orbitales Br 3d_{3/2} y Br 3d_{5/2}, respectivamente, lo que indica que la muestra examinada contiene Br.

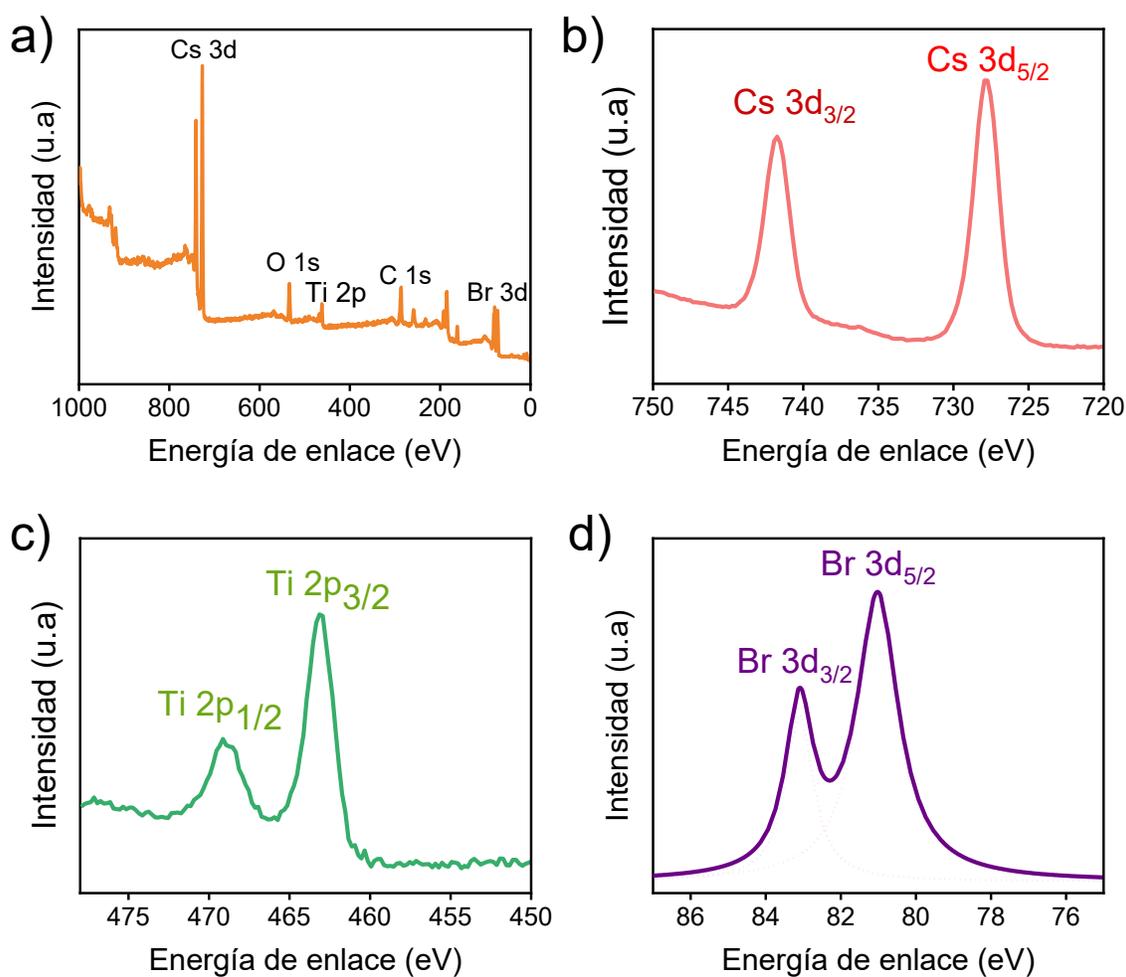


Figura 20. Espectros XPS del material de Cs₂TiBr₆. a) General b) Cesio (Cs) 3d_{3/2} y 3d_{5/2}. c) Titanio (Ti) 2p_{1/2} y 2p_{3/2}. d) Bromo (Br) 3d_{3/2} y 3d_{5/2}.

Los espectros de absorción y emisión de los polvos de doble perovskita Cs_2TiBr_6 se muestran la Figura 21a. Respecto a la emisión, se observa un pico importante ubicado a 622 nm. Si bien la amplitud del pico es bastante pronunciada, esto se puede justificar considerando las transiciones indirectas asistidas por multi-fonones [203]. Respecto a la absorción, se muestra una región estrecha alrededor de los 660 nm. En la Figura 21b se realiza el ajuste de este espectro de absorción mediante las curvas Tauc Plot. La región estrecha de 1.70 eV aumenta bruscamente hasta 1.85 eV. Dependiendo de la transición de las bandas, se puede considerar un valor de band gap de 1.80 eV para una transición permitida directa, y 1.75 eV para una indirecta.

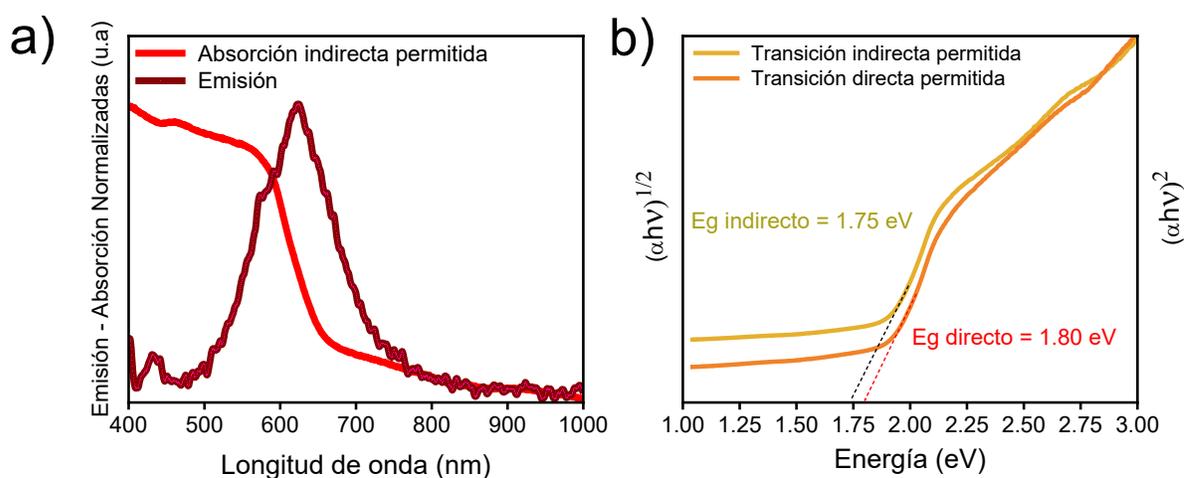


Figura 21. a) Espectros de fotoluminiscencia y absorción b) Ajuste por Tauc Plot con transiciones directa e indirecta permitida del polvo de Cs_2TiBr_6 .

Para determinar la estabilidad de este material se realizaron distintas pruebas en condiciones ambientales, de oxígeno, temperatura y luz, para verificar el mecanismo de descomposición. La Figura 22a, muestra los patrones de difracción de DRX, expuestos a una atmósfera exterior (20-23°C, 30-35 % HR), hasta las 24 horas.

En el difractograma, se muestra un producto de descomposición relacionado a los picos de difracción de CsBr. Después de 40, 80, o 120 minutos de exposición al exterior, el patrón de DRX no cambia. No obstante, la intensidad de los picos de difracción comienza a disminuir transcurridas las cinco horas. Posteriormente, los picos de difracción del CsBr a 29.3, 42.01 y 52.13°, aparecen, lo que indica que el polvo comienza a descomponerse, gradualmente hasta las 24 horas. Otros métodos de síntesis reportan una descomposición natural de este material hasta los 10 minutos. Por lo cual, mediante el uso de la radiación por MW se obtiene un material más estable a las condiciones atmosféricas.

En la Figura 22b, se muestra el difractograma correspondiente al patrón de difracción que se obtuvo al exponer al material de Cs_2TiBr_6 a un entorno de oxígeno de alta pureza. Transcurridas las 24 horas de exposición al oxígeno, comienzan a aparecer picos de CsBr, lo que indica que el polvo de Cs_2TiBr_6 se descompone. Además, después de las 48 horas de exposición, las intensidades de los picos de difracción del CsBr aumentan significativamente. Después de 72 horas, el fenómeno es mucho más pronunciado. He et al [167] demostraron por primera vez la inestabilidad de este material en oxígeno. Su trabajo es consistente con nuestros resultados. Dada la naturaleza oxidativa del Ti^{+4} , el material se descompone por la acción de oxidación con el O_2 el cual es mucho más fuerte que en el enlace con el Br_2 . El titanio entonces, reacciona con oxígeno y agua para producir dióxido de titanio. Eso sí, el hecho de que no se presente en el difractograma, pudiera ser indicador de que la "titania" sea amorfa [204].

Para respaldar la descomposición del Cs_2TiBr_6 se realizaron pruebas de XPS, FTIR, y TGA antes y después de la oxidación. En la Figura 22c se muestra el espectro XPS O1S a tres diferentes picos: 533.3, 534.6 y 532.5 eV, respectivamente. El primer pico, a 533.3 eV se atribuye a la adsorción de moléculas de agua en la superficie del material en el polvo. Sin embargo, los picos de 531.9 y 530.7 eV, son atribuidos a los enlaces Ti-OH y Ti-O respectivamente. Estos enlaces sugieran que existe la presencia óxido e hidróxido de titanio. La descomposición del polvo de Cs_2TiBr_6 en dos compuestos al reaccionar con el agua es probablemente la razón por la cual absorbe la humedad del aire.

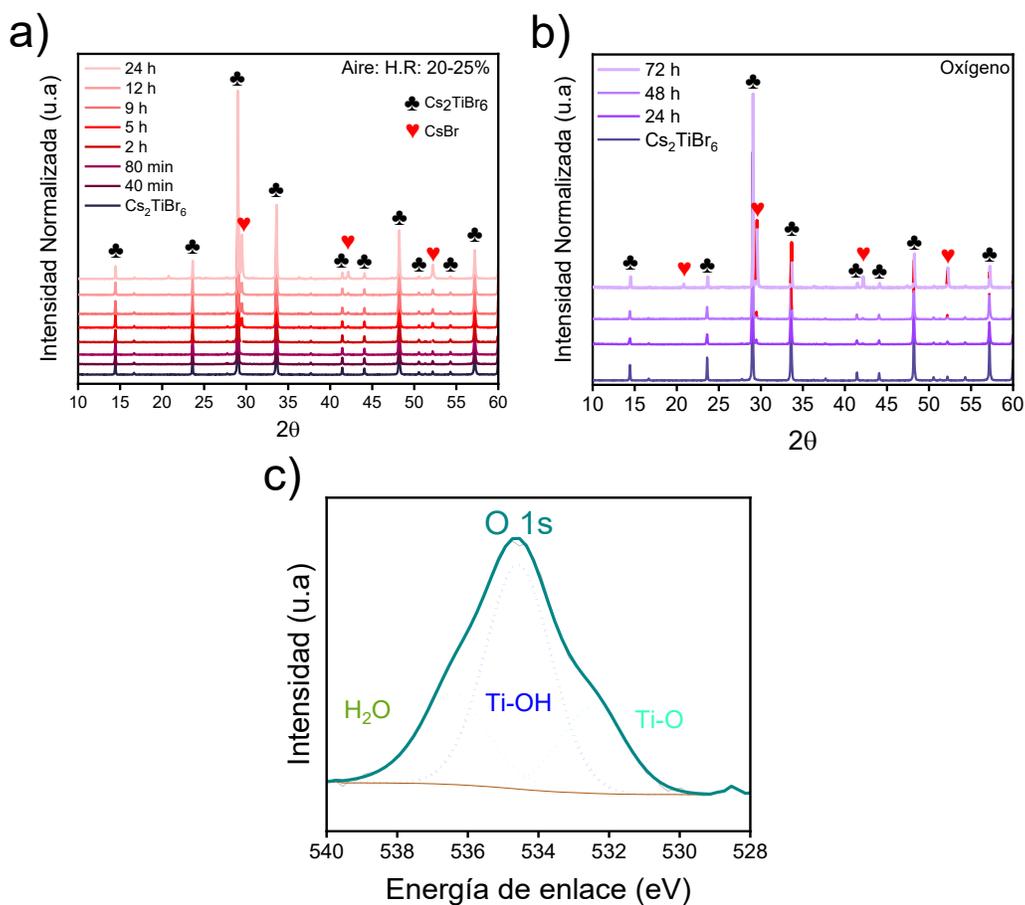
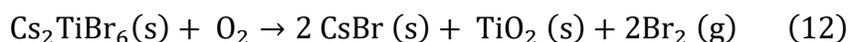


Figura 22. a) Evolución de los patrones de DRX del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 sobre el tiempo a) bajo una atmósfera al exterior de 20-23°C y 30-35% HR. b) bajo atmósfera de oxígeno. C) XPS de la muestra bajo 72 h de oxígeno.

En la Figura 23a, se presenta el espectro FTIR del material. Se observa una banda localizada a 3200 cm^{-1} , relacionada al enlace O-H del grupo hidroxilo. Con esto se deduce que existe agua en la muestra. Además, se observan vibraciones del grupo O-H, a 1601 cm^{-1} , relacionadas con las moléculas de agua adsorbidas que pudieran anclarse en la superficie. Por tal motivo, el H_2O en superficie y absorbido da como resultado la presencia de estas dos bandas. La absorción de los picos centrados a 648 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de los grupos Ti-O, en la superficie del polvo.

Con esto se confirma sustancialmente la presencia de TiO_2 amorfo. Se ha demostrado que el polvo se descompone en CsBr y TiO_2 , después de la reacción con oxígeno. Como resultados, los productos de la oxidación se describen en la ecuación 12.



Para determinar la estabilidad térmica del material de Cs_2TiBr_6 , se realizaron mediciones de análisis termogravimétrico (*TGA, por sus siglas en inglés*), que reflejan la estabilidad térmica dinámica, con el fin de examinar la estabilidad térmica intrínseca y proporciona evidencia adicional de la degradación del material, bajo flujos de nitrógeno y aire. La Figura 23b muestra que, bajo un flujo de nitrógeno de 30 a 210°C , la masa del polvo de este material disminuye un 2.8%, bajo un flujo de nitrógeno y de 3.7%, bajo un flujo de oxígeno. Esto se debe a la evaporación del tolueno adsorbido en la superficie del material. En consecuencia, la descomposición térmica intrínseca del material se produce principalmente entre 400 a 600°C , valores superiores a la temperatura de degradación de los materiales de perovskita a base de Pb (300°C). Además, los resultados del *TGA* bajo flujo de oxígeno, muestran que el Cs_2TiBr_6 reacciona con el oxígeno para producir CsBr y TiO_2

sólidos, de acuerdo con la ecuación 2. El peso del polvo de este material disminuye un 8.6% bajo el flujo de N_2 y en un 28.2% bajo flujo de O_2 , entre 100 y 400°C. Se observa que el material sufre una modesta descomposición térmica bajo el flujo de N_2 . Al mismo tiempo, reacciona con O_2 y se descompone. Por otra parte, a temperaturas más altas (400-600°C), el peso del material disminuye un 33.4% bajo flujo de N_2 y un 2.2% bajo flujo de O_2 . Puede inferirse que bajo una atmósfera de N_2 la degradación del material está más controlada, debido a la naturaleza oxidativa que posee el O_2 . El peso residual experimental obtenido después del análisis por TGA bajo N_2 es de 54.7%, el cual es consistente con el peso residual teórico del polvo, después de la descomposición térmica intrínseca (53.7%). Por otra parte, el peso residual experimental después del paso de oxígeno es de alrededor de 64.9%, cercano al peso residual teórico después de la oxidación completa, cuyo valor es de 63.7%.

Finalmente, en la Figura 23c, se observa la estructura cristalina simulada de la doble perovskita de Cs_2TiBr_6 . Se presenta una estructura del tipo “antifluorita”, donde los espacios de la estructura A_2BX_6 , corresponden al Cs, Ti y Br, respectivamente. Las esferas verdes y azules, corresponden a los cationes, Cs y Ti, respectivamente, en donde el primero presenta un tamaño superior al segundo. Mientras que el haluro (Br), corresponde al anión que se mantiene fijo al Ti, dentro de la celda unitaria.

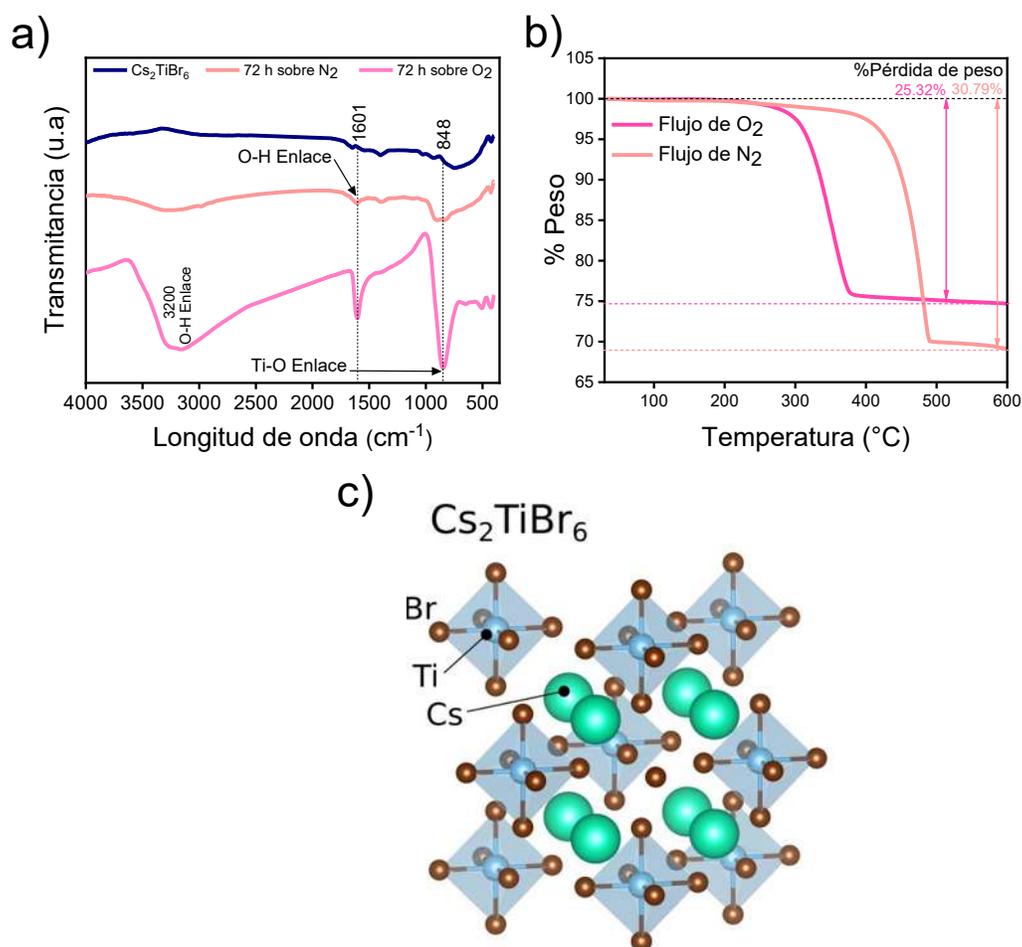


Figura 23. a) XPS de la muestra bajo 72 h de oxígeno. d) FTIR del espectro de Cs₂TiBr₆ expuesto a atmósferas de nitrógeno y oxígeno. b) TGA del material sintetizado bajo flujos de nitrógeno y oxígeno. c) Diagrama de la estructura de doble perovskita Cs₂TiBr₆.

Después de obtener los resultados por TGA, se realizaron mediciones DRX para evaluar el efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina del Cs₂TiBr₆. El material se sometió a temperatura constante de 200°C, durante diferentes tiempos, hasta alcanzar las 48 horas, tal y como se observa en la Figura 24a. Después de 6 h de calentamiento, se produjo el pico característico (110) del CsBr, a una intensidad de 29.42°. En la Figura 24b se muestra el comportamiento de las intensidades de los picos (222) Cs₂TiBr₆ y (110) del CsBr.

La intensidad del pico de difracción del compuesto residual CsBr aumenta drásticamente entre las 6 y las 12 h, mientras que el pico de la perovskita Cs₂TiBr₆ va disminuyendo paulatinamente, demostrando la inestabilidad a esta temperatura. Por otra parte, la Figura 24c, muestra las mediciones de estabilidad térmica realizadas a 130°C, con mediciones DRX tomadas a intervalos de 12 a 120 horas. A esta temperatura, no se observa un cambio aparente en los patrones de difracción de DRX, lo que indica que el polvo de perovskita mostró buena estabilidad, al no sufrir una degradación significativa. La energía libre de Gibbs que se libera durante el proceso de descomposición, puede explicar su estabilidad a 130°C, pero su inestabilidad a 200°C. Además, la estabilidad en su estructura y el hecho de no poseer iones orgánicos volátiles, muestra que térmicamente, este material es mucho más estable en comparación con los sistemas de perovskita a base de plomo.

Finalmente, la estabilidad del polvo bajo la exposición de la luz se evaluó mediante análisis DRX, como se muestra en la Figura 24d. Los patrones de difracción obtenidos hasta 120 h, bajo la irradiación de una lámpara de luz blanca que emula las características del cenit (T = 10, 000 K). El material se mantuvo irradiado hasta las 120 h. Durante este tiempo, no se identificaron la formación de compuestos degradados. Los picos del difractograma prácticamente son los mismos, de principio a fin, por lo cual se concluye que este material es altamente estable a la iluminación.

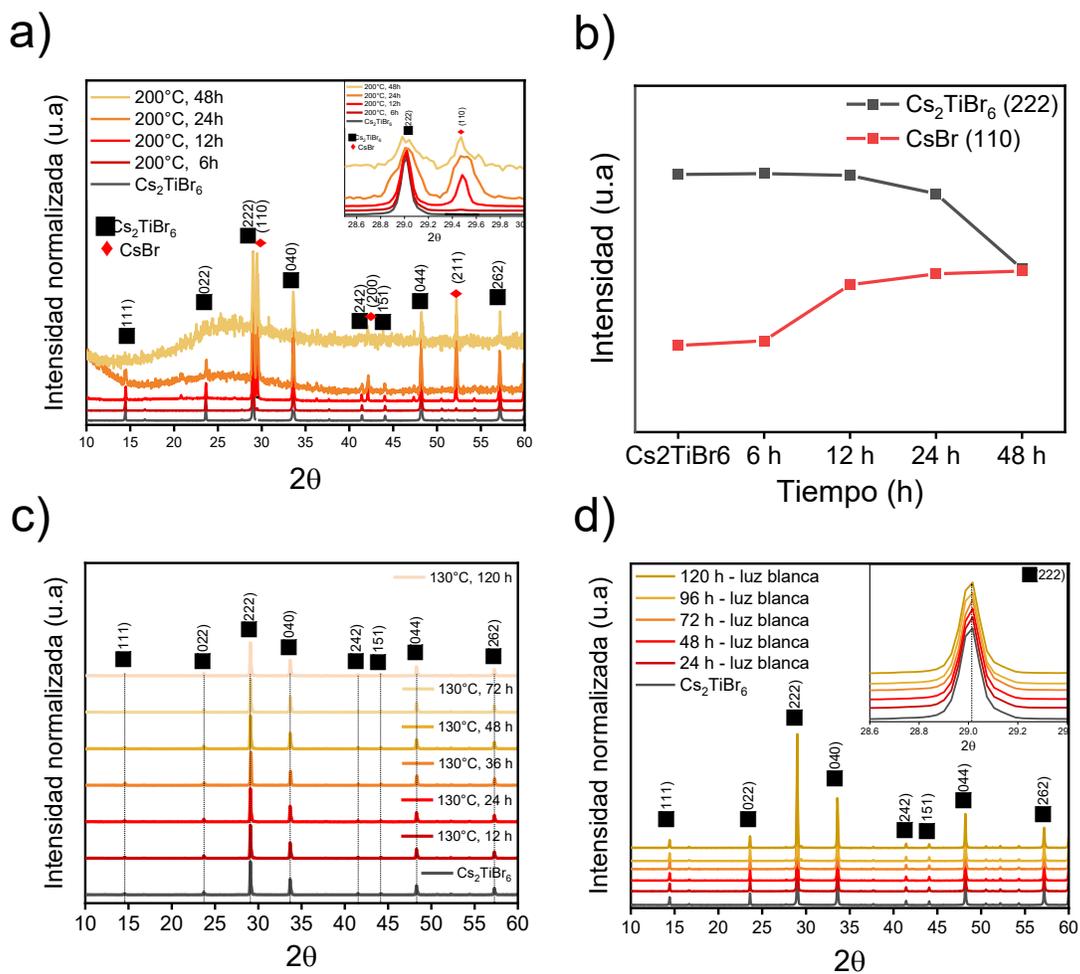


Figura 24. a) Evolución de los patrones de DRX del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 bajo las siguientes condiciones térmicas a) Efecto del tiempo sobre el material a 200°C. b) Curva de tiempo (h) vs intensidad del pico, para los planos (222) Cs_2TiBr_6 y (110) CsBr . c) Evolución del difractograma DRX a diferentes tiempos, sometido a 130°C. d) Evolución de los patrones de DRX bajo luz blanca a diferentes tiempos.

4.5. Efecto del Dopaje con Estaño en la Perovskita Doble de Cs_2TiBr_6 Sintetizado por Irradiación Microondas.

Las Figuras 25 (a-c) muestran los patrones de DRX de los polvos de perovskita Cs_2TiBr_6 puro y dopados a distintas concentraciones % mol de Sn, $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6:\text{Sn}_x$. En la Figura 22a, se localizan picos en posiciones específicas de $14,51^\circ$, $23,53^\circ$, $28,96^\circ$, $33,59^\circ$, $41,45^\circ$, $48,35^\circ$ y $57,18^\circ$. Estos picos se atribuyen a los planos cristalográficos: (111), (022), (222), (040), (242), (044) y (262), respectivamente, de la doble perovskita de Cs_2TiBr_6 . Además, se observa que, en las muestras dopadas, existen dos picos adicionales a $27,33^\circ$ y $42,15^\circ$, correspondientes a los planos cristalográficos (200) y (110), respectivamente. Estos planos están específicamente asociados a la presencia de iones de Sn. Se puede inferir que las series dopadas con Sn_x , muestran una tendencia hacia un 2θ más bajo, a medida que aumenta la cantidad de dopante. Este fenómeno es más notorio en la Figura 25b, donde se analizó el pico principal (222) del Cs_2TiBr_6 . Las intensidades asociadas con los ángulos específicos $29,02^\circ$, $28,87^\circ$, $28,83^\circ$ y $28,74^\circ$, corresponden a las muestras pura, $\text{Sn}_{0,25}$, $\text{Sn}_{0,50}$, y $\text{Sn}_{0,75}$, respectivamente, confirmando la expansión de la red cristalina. La incorporación del Sn dentro de la red cristalina puede ser la causa de ese fenómeno, el cual es más evidente a medida que aumenta la proporción %mol de dopante. La variación total entre el ángulo 2θ entre la muestra con mayor dopante y la muestra pura es de $0,0093^\circ$. Por otra parte, en la Figura 25c se determinó el ancho total a la mitad del máximo del pico (*FWHM*, por sus siglas en inglés) para el pico (222) del Cs_2TiBr_6 . Los valores calculados para las muestras pura, $\text{Sn}_{0,25}$, $\text{Sn}_{0,50}$, y $\text{Sn}_{0,75}$ fueron de $0,0922^\circ$, $0,0998^\circ$, $0,1271^\circ$ y $0,1015^\circ$, respectivamente. Es decir, que el *FWHM* incrementa con la cantidad de dopante segregado, lo cual indica que los iones de Sn se han incorporado a la estructura de la perovskita durante la síntesis.

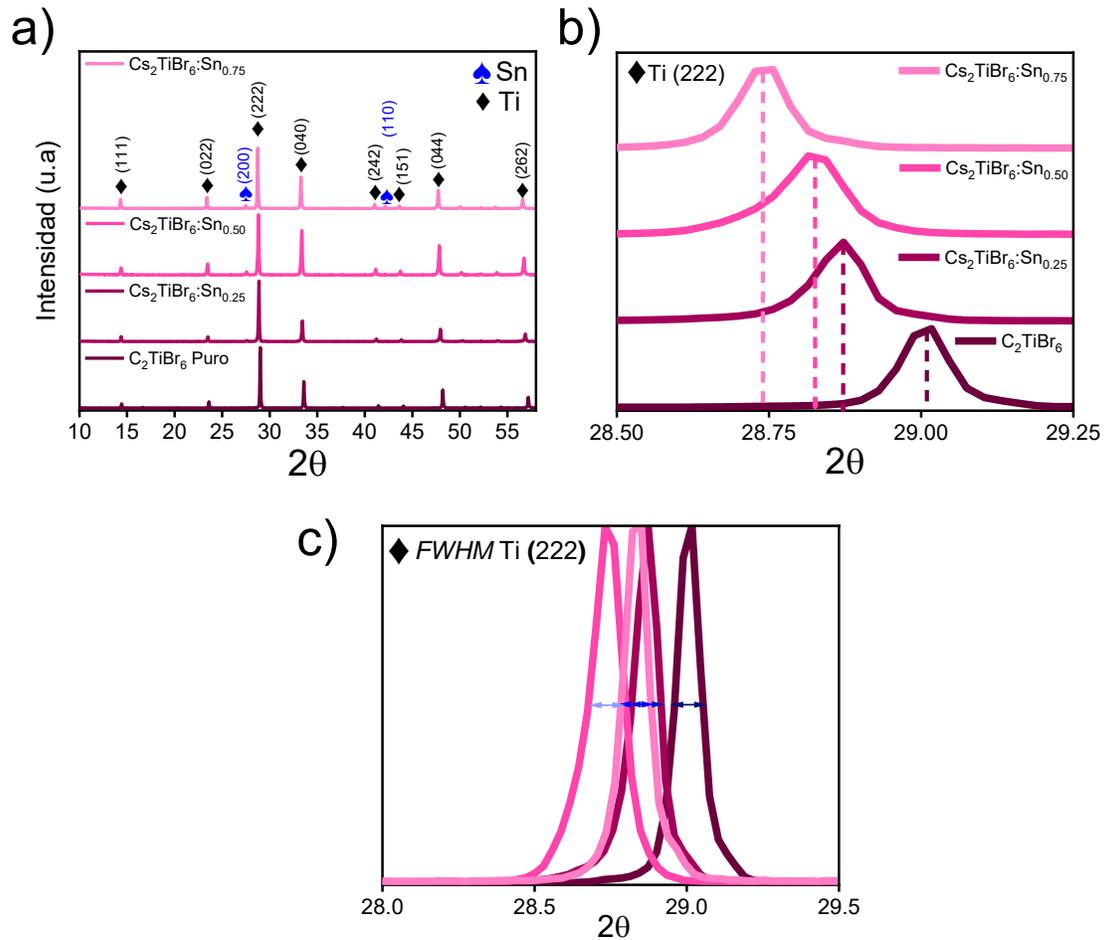


Figura 25. Polvo de perovskita Cs_2TiBr_6 puro y dopado a distintas concentraciones de Sn ($\text{Cs}_2\text{TiBr}_6:\text{Sn}_x$) sintetizado por el método de microondas asistido. a) Evolución de los patrones de difracción DRX. b) Análisis por DRX del pico Ti (222). c) FWHM del pico Ti (222).

Respecto a la morfología, en la Figura 26a, se examinó la micrografía de MEB de estos materiales. Se observaron en su mayoría, cristales poligonales de 1 a 3 μm , con una buena definición y uniformidad significativamente mayor a los aglomerados esféricos del material puro (Ver Figura 11c), los cuales disminuyen drásticamente. En la imagen insertada se pueden ver dos tipos de morfologías, una correspondiente a poliedros de mayor tamaño y otra de aglomerados esféricos. La primera corresponde a la forma del Sn, mientras que la

segunda corresponde a la presencia del Ti. Además, en la Figura 26b se muestra el espectro de energía *EDS*, que muestra las proporciones relativas de los iones de Cs, Ti, Sn y Br en varios porcentajes de peso atómico.

Sorpresivamente, a medida que aumenta la concentración de Sn_x como dopante, disminuye la proporción de los iones de Ti. Esto indica la formación de una estructura del tipo $\text{Cs}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Br}_6:\text{Sn}_x$.

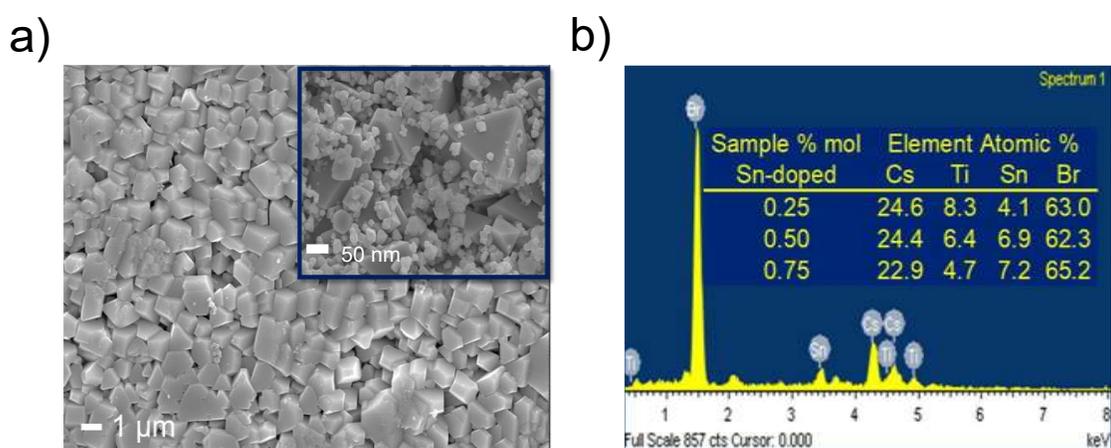


Figura 26. a) Micrografías de MEB b) Análisis composicional *EDS* de las muestras Cs_2TiBr_6 puro y dopado a distintas concentraciones de Sn ($\text{Cs}_2\text{TiBr}_6:\text{Sn}_x$) sintetizado por el método de microondas asistido.

Para confirmar el intercambio iónico entre los iones de Ti y de Sn, así como evaluar las propiedades de unión y estados químicos del material, se usaron mediciones de *XPS*. En la Figura 27a, se muestra el espectro general, confirmando la presencia de Cs, Ti, Sn y Br, en las muestras. Además, en la Figura 27b, se muestran dos picos distintivos en los niveles de energía 737.9 y 724.2 eV, relacionados a los orbitales de Cs $3d_{3/2}$ y Cs $3d_{5/2}$. La adición de dopante no solo aumenta la energía de enlace, sino que presenta otro enlace alrededor de los 716.3 eV, correspondiente al Sn $3p_{3/2}$.

Asimismo, en la Figura 27c, se observan dos picos únicos de 458.6 y 464.7 eV, atribuidos a los orbitales Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, respectivamente. Fascinantemente, la intensidad de estos orbitales disminuye a medida que incrementa la cantidad de dopante Sn_x. En contraste, en la Figura 27d, se muestran dos picos entre un rango de valores de 495-496 eV y 487-488 eV, respectivamente, referidos a los orbitales Sn 3d_{3/2} y Sn 3d_{5/2}. Conforme a lo esperado, se observa un comportamiento opuesto al observado en el Ti. Por lo cual, se confirma que los iones de Sn sustituyen a los iones de Ti, dentro de la red cristalina, respaldando los resultados obtenidos en DRX. Por otro lado, en la Figura 27e, se muestra un pico notable a 68.4 eV, correspondiente al orbital Br 3d_{5/2}. De forma análoga, conforme incrementa la concentración de dopante, también hay un cambio notorio hacia una mayor energía de enlace.

Los espectros relacionados al O1S de los materiales presentaron picos de 532.4 y 530.2 eV, respectivamente, como se muestra en la Figura 27f. La señal encontrada a 532.4 eV es principalmente resultado de enlaces de tipo Ti-OH, que se forman cuando las moléculas de agua se adsorben en la superficie del material. En contraste, la intensidad de esta degradación disminuye lentamente en las muestras dopadas. Por el contrario, la señal detectada a 530.2 eV, se le atribuye a un enlace Ti-O, lo que sugiera la presencia de óxido de titanio a causa de la humedad en la atmósfera. Además, de manera increíble, este enlace se encuentra ausente en los materiales dopados con Sn_x. Estos resultados sugieren que la adición de este dopante, protegen la degradación inherente del material, evitando su degradación.

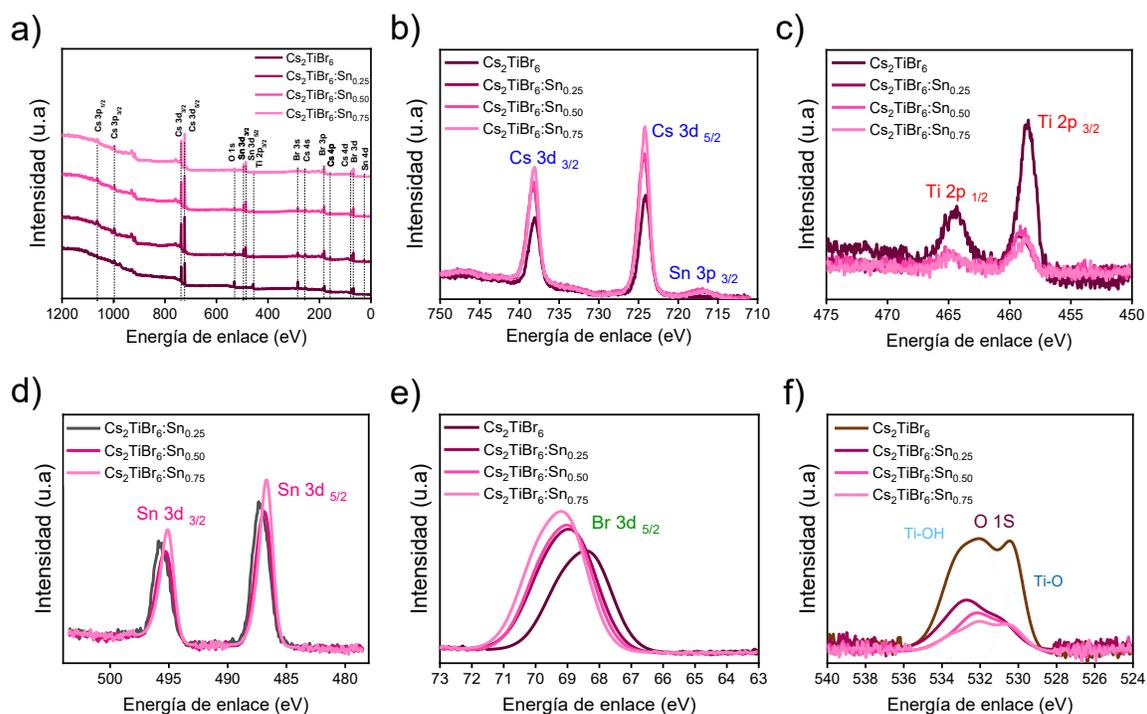


Figura 27. Espectro XPS de la perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones % mol de Sn, $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6\text{:Sn}_x$ **a)** Espectro general **b)** $\text{Cs } 3d$, **c)** $\text{Ti } 2p$, **d)** $\text{Sn } 3d$, **e)** $\text{Br } 3d$, and **f)** $\text{O } 1s$ (Se observa la deconvolución de varias especies de oxígeno).

Para evaluar la estabilidad de los materiales a diferente concentración %mol de dopante Sn_x , se expusieron a condiciones atmosféricas (20-23°C, 30-35% HR). Las Figuras 28 (a-c) muestran los difractogramas correspondientes a las muestras dopadas a diferentes concentraciones de $\text{Sn}_{0.25}$, $\text{Sn}_{0.50}$ y $\text{Sn}_{0.75}$, respectivamente, expuestas al aire hasta los 7 días. A simple vista, el único cambio aparente radica en la intensidad de los picos, la cual va disminuyendo. Así pues, se evaluó el comportamiento del pico principal (222), antes y después de la exposición al aire, como se aprecia en la Figuras 28 (d-f). Sorprendentemente, la estabilidad en todos los materiales dopados, es superior a la muestra pura (Ver Figura 14a), pasando de 5 h a mínimo 72 h. Así pues, el dopaje con Sn mejora la estabilidad a condiciones

atmosféricas del material Cs_2TiBr_6 entre los 3 a 7 días. De acuerdo con la Figura 28d, el nivel de estabilidad disminuye notablemente transcurridos los 3 días, a un dopaje de $\text{Sn}_{0.25}$. En contraste, la Figura 28e, muestra que la estabilidad se mantiene durante los 3 días a una concentración de dopante de $\text{Sn}_{0.50}$. Más aún, se presenta un desplazamiento hacia un menor ángulo 2θ , indicando que el material pudiera degradarse en compuestos amorfos que no se presentan en el difractograma. Finalmente, en la Figura 28f, se indica que a una concentración de $\text{Sn}_{0.75}$, la estabilidad permanece intacta hasta los 7 días, al no observarse un cambio significativo dentro del pico principal Ti (222).

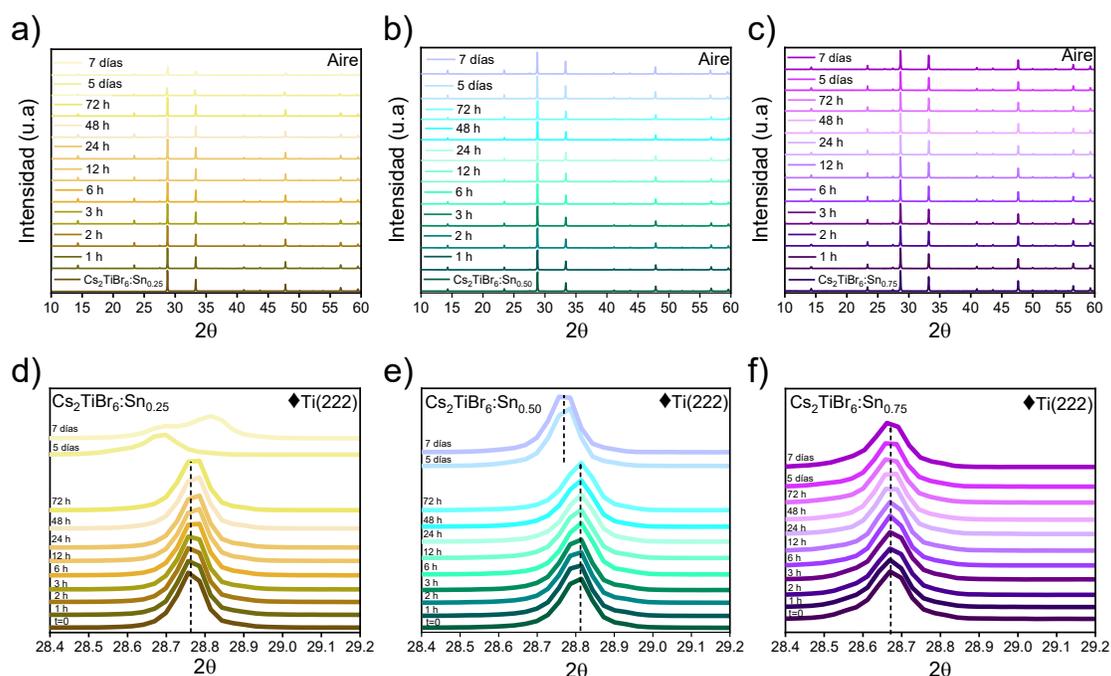


Figura 28. Evolución de los picos de difracción DRX para los materiales de la perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6:\text{Sn}_x$, evaluados en atmósfera de aire. a) $\text{Sn}_{0.25}$, b) $\text{Sn}_{0.50}$, c) $\text{Sn}_{0.75}$. Evaluación DRX del pico principal Ti (222). d) $\text{Sn}_{0.25}$, e) $\text{Sn}_{0.50}$ y f) $\text{Sn}_{0.75}$.

Para examinar la estabilidad térmica inherente de estos materiales, se realizaron estudios de *TGA*. Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando flujos de aire y N_2 . En la Figura 29a, se muestra el análisis de pérdida de peso (%) bajo aire. Durante la fase inicial, se presenta una disminución de aproximadamente 3% en peso a una temperatura cercana a los $130^\circ C$. Esta pérdida de masa puede inferirse a la evaporación de los solventes orgánicos y la humedad anclados en superficie. Por otro lado, cerca de los $200^\circ C$, se observa un fenómeno bastante interesante. La tasa de pérdida de masa muestra una disminución significativa para la muestra pura. Sin embargo, cuando las muestras son dopadas con Sn_x , se mantienen estables. Estos resultados confirman que la presencia de iones dopantes de Sn^{+4} evita la degradación del material hasta temperaturas superiores a los $300^\circ C$. No obstante, esto dependerá de la concentración de dopante de Sn_x añadida, para resistir dicha degradación. Asimismo, en un rango de temperatura de $400-600^\circ C$, sucede el efecto contrario. Cuando se somete a un flujo de oxígeno la muestra de Cs_2TiBr_6 pura, muestra una disminución en % peso insignificante. Sin embargo, en las muestras dopadas, este % peso cae significativamente. La naturaleza del Ti es oxidativa, motivo de su degradación. Por lo que, la presencia de dopantes de Sn_x , incrementó la temperatura requerida para que iniciara la descomposición oxidativa progresiva del material.

Por otro lado, en la Figura 29b, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación *TGA* bajo atmósfera de N_2 . Al inicio, se presenta una pequeña pérdida de masa a una temperatura cercana a los $150^\circ C$. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la degradación oxidativa del material per se. Sorprendentemente, las muestras dopadas no experimentan dicha degradación hasta alcanzar temperaturas de $400^\circ C$. De manera análoga al flujo de aire, a temperaturas más altas, la tasa de pérdida de masa es significativamente mayor que en la muestra pura.

Por tal motivo, la formación de moléculas intermedias por parte los iones de Sn, protegen al material, retardando la descomposición oxidativa intrínseca, que poseen los iones de Ti. El peso residual de estos materiales expuestos a flujos de aire y N₂ se muestra en la Tabla 8. La descomposición térmica de los polvos bajo flujo de aire, ocurre a una temperatura cercana a los 250°C para el material puro y aproximadamente a los 400°C, para los materiales dopados. Por otra parte, en un ambiente de N₂, la degradación térmica ocurre a 400°C para la muestra pura y hasta los 500°C, para las muestras dopadas. Estos resultados son bastante prometedores, considerando que los 300°C, es la temperatura de “barrera” a la cual ocurre la degradación de la mayoría de materiales de perovskita a base de Pb.

Tabla 8. Pesos residuales de los polvos medidos de Cs₂TiBr₆ puro y dopado con distintas concentraciones de Sn_x, bajo flujos de aire y N₂.

Muestra	Pérdida de peso %	
	Aire	N ₂
Cs ₂ TiBr ₆	25.23%	30.65%
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.25}	30.76%	35.77%
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.50}	33.08%	29.71%
Cs ₂ TiBr ₆ :Sn _{0.75}	34.76%	33.62%

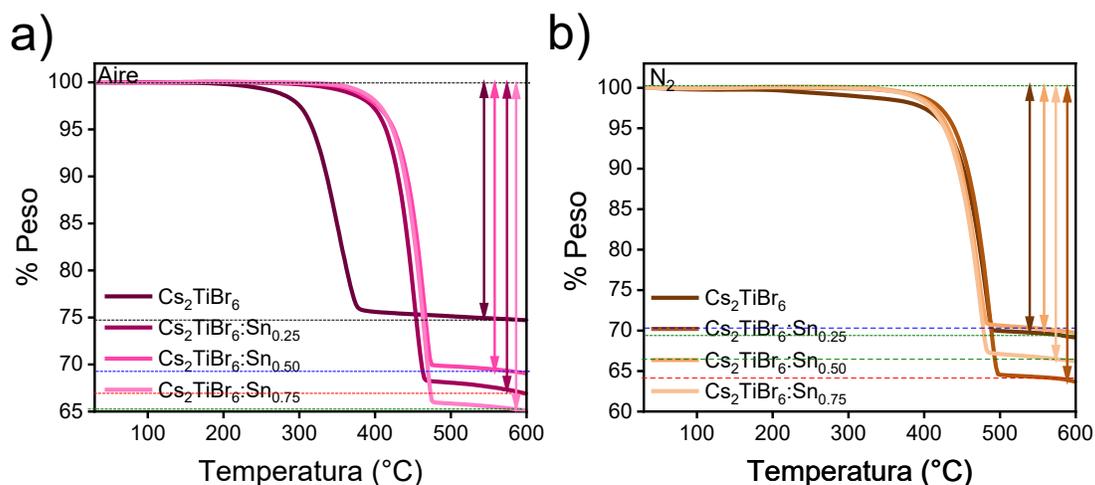


Figura 29. Análisis TGA de los materiales de perovskita pura Cs₂TiBr₆ y dopada a diferentes concentraciones % mol de Sn, Cs₂TiBr₆:Sn_x, evaluados en diferentes atmósferas a) Flujo de aire, b) Flujo de nitrógeno (N₂).

Con el fin de analizar la degradación y estabilidad de los polvos dopados, se evaluaron los espectros de *FTIR*. En la Figura 30a, se muestran los materiales a condiciones iniciales, mezclados con KBr como blanco, para la preparación de pastillas. En esta Figura se muestran las longitudes características del KBr. Se resaltan a 927 y 833 cm⁻¹, las longitudes correspondientes a los materiales. En la Figura 30b, se muestra el espectro FTIR, transcurridos cinco días bajo atmósfera de N₂. Al parecer, no hay algún cambio relacionado con la descomposición del material, por lo que es posible mantener los materiales estables bajo una atmósfera controlada. No obstante, en la Figura 30c, se observa en el espectro FTIR bajo atmósfera de aire, un pico a los 578 cm⁻¹, con los mismos 5 días. Este pico está relacionado con la vibración de la flexión de los grupos Ti-O, respaldando los resultados obtenidos en la Figura 27f.

En el apartado correspondiente al material puro de Cs_2TiBr_6 , hemos demostrado que los productos degradados de este material son el CsBr , TiO_2 amorfa y Br_2 cuando interactúan con el aire (Ver Figura 19b). En este caso, añadir iones de Sn_x como dopantes evita que el Ti^{+4} se oxide más fácilmente.

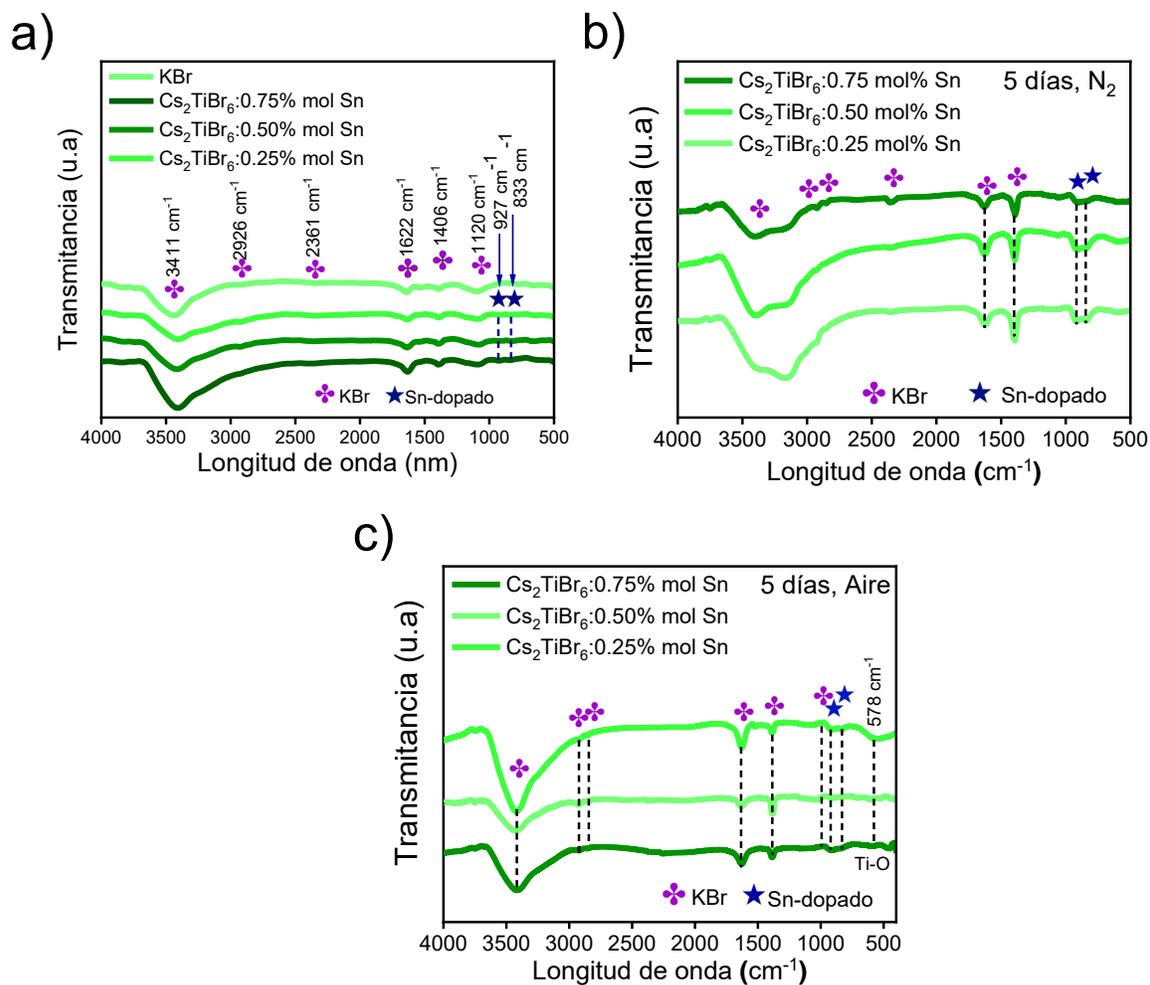


Figura 30. Análisis FTIR de los materiales de perovskita pura Cs_2TiBr_6 y dopada a diferentes concentraciones %mol de Sn, $\text{Cs}_2\text{TiBr}_6:\text{Sn}_x$, evaluados en diferentes atmósferas a) Al inicio. b) 5 días expuestas a flujo de N_2 , b) 5 días expuestas a flujo de aire.

Respecto a las propiedades optoelectrónicas analizadas, la Figura 31a, muestra los espectros de absorción normalizada de la muestra pura y dopadas a diferentes concentraciones de Sn_x . La incorporación de iones de dopante en concentraciones superiores a $\text{Sn}_{0.25}$, se correlaciona con una ligera desviación hacia una longitud de onda más larga, alrededor de los 700 nm. El espectro UV-vis muestra varios fenómenos.

Por un lado, para las concentraciones de $\text{Sn}_{0.25}$ y pristine, la absorbancia es relativamente similar. Aunque, cabe señalar que a 850 nm aparece una ligera región. Esta prominencia crece conforme aumenta la cantidad de dopante Sn_x . No obstante, a una concentración de $\text{Sn}_{0.50}$ y $\text{Sn}_{0.75}$, se observa un patrón de absorción claramente diferente. Se aprecia un desplazamiento hacia el azul, a medida que incrementan los iones dopantes. Este fenómeno puede ser explicado por un mecanismo asistido por fonones relacionado con una zona de absorción poco profunda. Además, en la Figura 31b, se determinaron los valores del *band gap* para las muestras pura y dopadas, usando el ajuste por el método de Tauc Plot. Las muestras pura y $\text{Sn}_{0.25}$ coincidentes, muestran de brecha de energía de 1.80 eV. Por otro lado, la muestra $\text{Sn}_{0.50}$ y $\text{Sn}_{0.75}$, muestran valores de 1.83 eV, un ligero incremento en la banda prohibida.

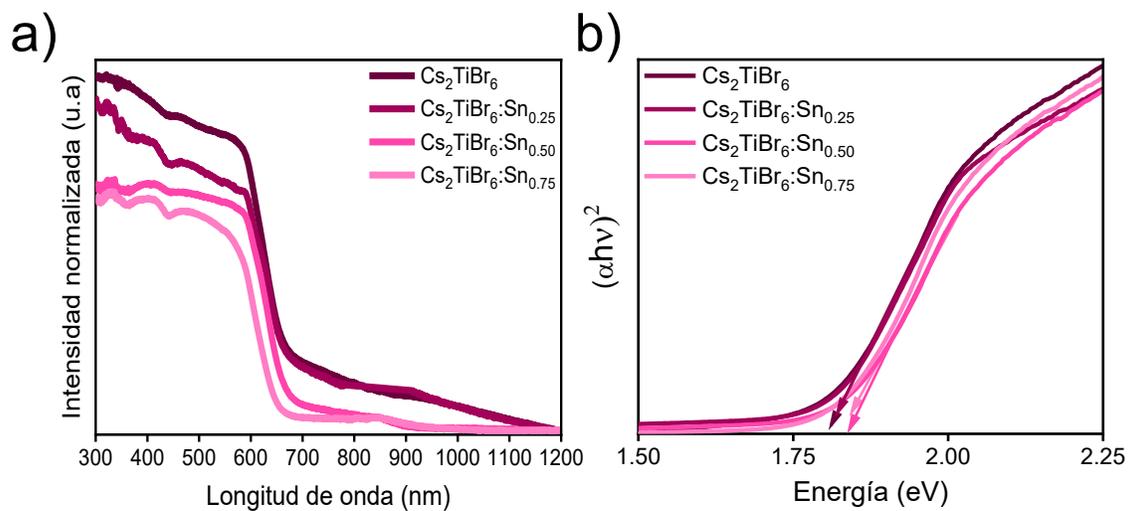


Figura 31. Propiedades optoelectrónicas de los polvos de perovskita Cs₂TiBr₆ puros y dopados a diferentes concentraciones % mol de Sn, Cs₂TiBr₆:Sn_x. a) Absorción UV-Vis. b) Ajuste por curvas de Tauc.

V. Conclusiones generales.

Una vez concluida la presentación, discusión e interpretación de los resultados obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados, en este apartado, se presentan las conclusiones de esta investigación, tal y como se describe a continuación. Se describen por apartados, para una mayor comprensión por parte del lector.

5.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- (EC) por el método de inyección coloidal en caliente.

“Serendipia”. Vocablo griego que significa “Hallazgo valioso encontrado de manera inesperada”. Este apartado del proyecto se resume en esto. En un principio, nuestra hipótesis se fundamentó en la búsqueda CsPbBr_3 PQDs, dopados con iones de Eu, para mejorar sus propiedades optoelectrónicas. No obstante, no obtuvimos los PQDs, sino que, sintetizamos algo más pequeño, las partículas de lo que están hechos. Así pues, se obtuvieron clústeres de moléculas de perovskita. Este resultado se obtuvo debido a los ligandos de pasivación utilizados en la ruta de síntesis, los cuales ocasionaron el aislamiento de los iones en detrimento de una sola fase cristalizada.

Los resultados por DRX muestran la presencia de varias fases, principalmente de CsPbBr_3 y Cs_2PbBr_6 . Es complicado caracterizar estas moléculas por esta técnica, por lo cual se analizaron conforme a su crecimiento. Sin embargo, se divisa que hay un corrimiento hacia un mayor ángulo 2θ , a causa de los iones co-dopantes.

Se observaron mediante MET en alta resolución, moléculas de un tamaño promedio de 3.5 nm, las cuales aumentaron ligeramente su tamaño con la adición de iones co-dopantes Eu^{3+} y Cl^- . Se determinó mediante análisis XPS, que hay una sustitución en la red cristalina por parte de los iones del lantánido sobre los iones de plomo, por lo cual disminuye su toxicidad. Además, hay una mezcla de haluros (Br/Cl) que genera vacancias.

Las vacancias de haluro como defectos en el material no son benéficas, ya que impiden la transferencia de energía, hasta una concentración límite de 7.50% mmol EC. A partir de ahí, se viene una caída en las propiedades optoelectrónicas. No obstante, La fotoluminiscencia incrementó un orden de magnitud, gracias a la transferencia de energía de las moléculas $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_2\text{PbBr}_6$ hacia los iones del lantánido. Además, muestran un *FWHM* estrecho y un band gap sintonizable. Este último, incrementó conforme se adicionaron las cantidades de co-dopante 7.50 y 100 mmol $\text{Eu}^{3+}\text{Cl}^-$. Los tiempos de vida, disminuyeron conforme se adicionaron los iones co-dopantes, indicando una recombinación no radiativa. Los electrones brincan de la BV a la BC de una manera más rápida.

Estas propiedades hacen a estos materiales, como fuertes candidatos para la elaboración de dispositivos *LEDs*. Sin embargo, hay mucho camino por recorrer. Se necesitan optimizar mejores estrategias para aislar estas moléculas de una manera más estable y eficaz y se puedan implementar en dispositivos optoelectrónicos. Además, los ligandos pasivadores, corresponden a los estándar (ácido oléico, octadeceno, oleyamina, entre otros). Evaluar otros compuestos con naturaleza química similar, podría mejorar la obtención de nuevas partículas perovskita.

Estos materiales son muy novedosos, y abren campo para sustituir a las tecnologías a base de PQDs, puesto que son sintonizables, tienen mejores propiedades optoelectrónicas debido al fuerte confinamiento y al dopaje del lantánido, un estrecho tamaño de *FWHM* en las bandas de emisión, debido al tamaño tan pequeño, siendo materiales altamente deseables en dispositivos optoelectrónicos que demanden colores cada vez más nítidos. ¡Al tiempo!

5.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $\text{Zw}(\%m)$: $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.

En conclusión, hemos demostrado la preparación del polvo de perovskita de $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$, mediante la síntesis de microondas y su aplicación en la fabricación de celdas solares de perovskita. En comparación con los métodos de síntesis en solución, el material muestra una mejor cristalinidad, teniendo una menor tasa de recombinación y favoreciendo la estabilidad de la fase α . La adición del ligando zwitterionico permitió estabilizar la perovskita mostrando una mejor eficiencia en el dispositivo, tanto en densidad de corriente, diferencia de potencial, factor de llenado y eficiencia de conversión a la concentración correcta. A mayores concentraciones, comienza la segregación. Los iones de sulfobetaina pueden interactuar con los iones coloidales de la perovskita para evitar la cristalización y tener granos más finos. Esta cristalización de películas de perovskita puede controlar la estabilidad de la fase termodinámica, y puede aplicarse a otros materiales prometedores como el CsSnI_3 . Finalmente (y no menos importante), la elaboración de un dispositivo a base de perovskita es todo un arte, ya que son muchos los parámetros a considerar para la correcta elaboración del mismo, como un correcto lavado, una correcta depositación de las capas, una humedad relativa favorable, entre otras, por la cual, complementa la formación que se tiene de centrarse solamente en la síntesis y la caracterización del material *in situ*.

5.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.

Motivados por los resultados obtenidos en los apartados 5.1 y 5.2., buscamos sintetizar clústeres moleculares libres de plomo, utilizando los iones del Eu como elemento sustitucional. Sin embargo, pese a seguir una ruta de síntesis similar, no se obtuvieron clústeres moleculares. Obtuvimos nanocristales de perovskita, aproximadamente 10 nm de promedio, con propiedades luminiscentes, y mucho menor toxicidad.

Los análisis de fotoluminiscencia y UV-vis, indicaron que conforme va aumentando la proporción de lantánido en comparación con el Cs, aumenta la luminiscencia hasta una proporción 1:5. Después de esta muestra, tiende a disminuir. Esto demuestra que con la proporción correcta se logra una profunda emisión azul deseada, mientras que con un exceso de iones Eu presenta segregación. Se mostró que la fotoluminiscencia cubre prácticamente todo el espectro, liderada por la transferencia de energía de la tierra rara. Los valores de la brecha de energía incrementan a mayores proporciones del lantánido. Además, el análisis de color muestra que se va a un color azul por el aporte del lantánido y de la mezcla de haluros, por lo cual son materiales muy útiles para la elaboración de dispositivos LEDs azules, de luz fría.

5.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo por el método de irradiación por microondas.

En este trabajo se lograron superar las limitaciones inherentes a la síntesis actual de la doble perovskita Cs_2TiBr_6 . Estos métodos tradicionales a menudo implican técnicas de evaporación de alto vacío, elevada temperatura o procesos complejos de solución que complican su escalabilidad.

Nuestro estudio presenta una solución simple, energéticamente eficiente y escalable para la formación del material Cs_2TiBr_6 , altamente cristalino, usando solventes polares mediante radiación microondas ($T=210^\circ\text{C}$, $t=30$ min, 5000 rpm). La elección del disolvente en este método es de fundamental importancia, ya que no sólo ayuda a reducir los costes energéticos asociados a la producción de perovskita, sino que también garantiza una excelente estabilidad del sólido resultante, que es un requisito previo esencial para cualquier progreso tecnológico. Los materiales producidos con este método tienen pocos defectos y exhiben una notable estabilidad estructural en diversas condiciones atmosféricas, incluido el aire, el oxígeno, las altas temperaturas (superiores a 130°C) y la luz blanca. Estas propiedades hacen que nuestros resultados sean particularmente prometedores para aplicaciones optoelectrónicas. En particular, este material de perovskita sin plomo es adecuado para nuevos dispositivos ópticos y electrónicos utilizados en entornos ecológicos y biológicos, incluidas las celdas solares, detección fotoquímica o fotocatalisis.

5.5. Efecto del dopaje con estaño en la perovskita doble de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ libre de plomo mediante irradiación microondas.

Motivados por los resultados obtenidos en el apartado 5.4, utilizando la síntesis por microondas, a 210°C de temperatura de síntesis y 30 min, hemos logrado dopar la perovskita doble de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ con diferentes concentraciones de dopaje de Sn_x (%mol). La estabilidad en condiciones atmosféricas incrementa drásticamente, respecto a la muestra pura, ya que con un dopaje de $\text{Sn}_{0.75}$ el material es estable hasta una semana, en condiciones atmosféricas estándar ($\text{HR}<30\%$) a diferencia de un solo día, del material puro.

Utilizando esta ruta de síntesis, se pueden explorar nuevas posibilidades para producir alternativas sin plomo a los materiales de perovskita, tales como probar otros aniones, dopar con otros cationes o bien usar o mezclar los haluros. Éste es un resultado fantástico, puesto que incrementa drásticamente la estabilidad de un material de perovskita, libre de plomo, Es decir, dos de los principales problemas de estas tecnologías, se abordan con estos resultados. Se necesitará un método adecuado para la depositación del material sobre el dispositivo a utilizarse. Empero, estas propiedades, hacen de este material, prometedor candidato para nuevas tecnologías ambientales.

VI. Recomendaciones.

Una vez culminada la presente investigación se sugieren algunas recomendaciones para proyectos *a posteriori*, con el fin de que el presente trabajo tenga influencia en investigadores que estén interesados en este tipo de materiales.

6.1. Síntesis y caracterización de moléculas de perovskita pura y co-dopadas con diferentes concentraciones en %mmol de Eu^{+3} y Cl^- (EC) por el método de inyección coloidal en caliente.

La presencia de otros ligandos orgánicos pasivadores, que tengan grupos funcionales amino o carboxílicos podría aislar las moléculas de mejor manera. Además, es necesario encontrar un método adecuado en el que se puedan aislar estos materiales para su potencial aplicación. La síntesis es importante, pero también lo es el lavado de impurezas y la redispersión de estas moléculas ultrapequeñas. Por lo tanto, probar diferentes combinaciones de familias similares sería una alternativa muy deseable. Por el otro lado, hay distintas tierras raras con diferentes propiedades que pudieran cambiar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales, ya sea a diferentes concentraciones o probando otro tipo de haluros

6.2. Síntesis y caracterización de la perovskita $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ y $Z_w(\%m)$: $\text{Cs}_{0.1}\text{FA}_{0.9}\text{PbI}_3$ para la elaboración y evaluación de una celda solar.

Los iones de sulfobetaina causan un efecto preponderante en las propiedades optoelectrónicas de una celda solar a base de plomo. No obstante, es recomendable continuar con las caracterizaciones estructurales de las películas de perovskita, tales como su morfología, estabilidad e impedancia.

Un sistema que pueda prevenir la recristalización de estos materiales, sería altamente benéfico en otro tipo de perovskitas ya sea a base plomo o bien sin este ion. Esto mejoraría sustancialmente su estabilidad.

6.3. Síntesis y caracterización de nanocristales de perovskita libres de plomo $\text{CsEu}(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_3$ por el método de inyección coloidal en caliente.

Este método de síntesis garantiza nanocristales libres de plomo cuyas propiedades optoelectrónicas son deseables. De forma similar al apartado 6.1, es imperativa la necesidad de buscar alternativas para aislar correctamente estos nanocristales de manera que sean más estables y puedan servir como el ingrediente activo del dispositivo optoelectrónico. Sería interesante pruebas con otros iones lantánidos o incluso, un cambio de anión o mezcla de diferentes haluros.

6.4. Síntesis y caracterización del polvo de perovskita doble Cs_2TiBr_6 libre de plomo por el método de irradiación por microondas.

La síntesis de este material por el método de microondas no sólo confirma la obtención de un producto estable, sino que garantiza un método amigable con el medio ambiente al demandar menores condiciones de síntesis y materiales reutilizables. La elaboración del dispositivo optoelectrónico sigue siendo un desafío, debido a la naturaleza tan reactiva del titanio *per se*. Los métodos convencionales de depositación en solución no son los más adecuados, por lo cual la búsqueda de un método complementario que pueda elaborar la película de perovskita es algo necesario.

6.5. Efecto del dopaje con estaño en la perovskita doble de $\text{Cs}_2\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_6$ libre de plomo mediante irradiación microondas.

De forma análoga al capítulo 6-4, la elaboración del dispositivo sigue siendo un desafío. Pese a todo, se ha comprobado que se puede dopar este material de perovskita para mejorar sus propiedades. En este caso, los iones de estaño han mejorado su estabilidad, más no sus propiedades optoelectrónicas. Jugar con varios iones dentro de esta estructura que sean compatibles y puedan modificar dichas propiedades, la mezcla de otros haluros o en su defecto la sustitución de distintos aniones orgánicos o inorgánicos, abriría un campo de acción más amplio para la elaboración de nuevos materiales de perovskita con eficiencias deseables y libres de plomo.

Anexo A: Cálculo de Band Gap por ajuste por curvas de Tauc Plot.

Es un modelo para determinar la energía de la banda prohibida a partir de las medidas de la reflectancia, en el que se considera que el sistema absorbe luz, la cual es únicamente el flujo perpendicular a la superficie, habiendo reflexión de la radiación para determinar el gap de un material opaco mediante la Ecuación 14:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

Donde:

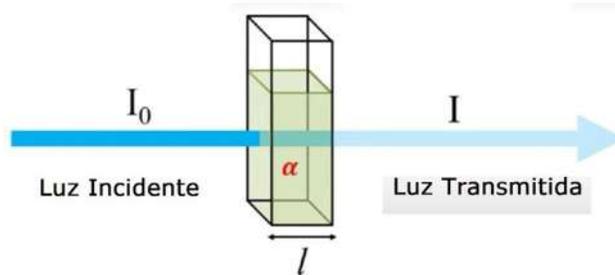
α = coeficiente de absorción

h = constante de Planck

ν = frecuencia del fotón

A = Constante proporcional

E_g = Band gap



De acuerdo con la ley de Lambert – Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (15)$$

Donde:

I_o = Luz incidente

I = Luz transmitida

x = longitud atrevasada por la luz en el medio (longitud de la celda)

Rearreglando (16) :

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\alpha x} \quad (16)$$

Por propiedades logarítmicas

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\alpha x \log(e)$$

$$\log(e) = 0.4343$$

$$\log\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\alpha x * 0.4343 \quad (17)$$

Rearreglando (17):

$$\log\left(\frac{I_o}{I}\right) = \alpha x * 0.4343 = A \quad (18)$$

Donde:

A = Absorbancia

Despejando:

$$\alpha = 2.302 \frac{A}{x}$$

Considerando:

$$x = 1 \text{ cm}$$

$$\alpha = 2.302 A \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Por otra parte, la energía incidente es igual a

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

Donde:

c = velocidad de la luz

λ = longitud de onda

Sustituyendo y simplificando:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} * 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{\lambda \text{ (m)}}$$

Considerando:

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Por lo tanto:

$$E = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ Js} * 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{\lambda \text{ (m)} * 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$E = \frac{1240 \times 10^{-9} \text{ (eV} \cdot \text{m)}}{\lambda \text{ (m)}}$$

Considerando:

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$E = \frac{1240 \times 10^{-9} \text{ (eV} * 1 \times 10^{-9} \text{ m)}}{\lambda \text{ (m)}}$$

$$E = \frac{1240 \times 10^{-9} \text{ (eV} * \text{nm)}}{\lambda \text{ (nm)}}$$

$$E = \frac{1240 \text{ eV}}{\lambda} \quad (20)$$

Referencias.

1. Abate A. J. J. Perovskite solar cells go lead free. 1(4), 659-664, 2017.
2. Zhao J., Lo L.-W., Yu Z., Wang C. J. N. P. Handwriting of perovskite optoelectronic devices on diverse substrates. 17(11), 964-971, 2023.
3. Sun L., Chen Y., Sun M., Zheng Y. J. C. A. A. J. Organic Solar Cells: Physical Principle and Recent Advances. 18(5), e202300006, 2023.
4. Duan L., Walter D., Chang N., Bullock J., Kang D., Phang S. P., Weber K., White T., Macdonald D., Catchpole K. J. N. R. M. Stability challenges for the commercialization of perovskite-silicon tandem solar cells. 8(4), 261-281, 2023.
5. Lin H., Yang M., Ru X., Wang G., Yin S., Peng F., Hong C., Qu M., Lu J., Fang L. J. N. E. Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers. 1-11, 2023.
6. Kim J. Y., Lee J.-W., Jung H. S., Shin H., Park N.-G. J. C. r. High-efficiency perovskite solar cells. 120(15), 7867-7918, 2020.
- 7.
8. Katz E. A. J. H. C. A. Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. 103(6), e2000061, 2020.
9. Bartel C. J., Sutton C., Goldsmith B. R., Ouyang R., Musgrave C. B., Ghiringhelli L. M., Scheffler M. J. S. a. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. 5(2), eaav0693, 2019.
10. Attfield J. P., Lightfoot P., Morris R. E. J. D. T. Perovskites. 44(23), 10541-10542, 2015.
11. Calió L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. J. A. C. I. E. Hole-transport materials for perovskite solar cells. 55(47), 14522-14545, 2016.
12. Abate A. J. A. E. L. Stable Tin-Based Perovskite Solar Cells. 8(4), 1896-1899, 2023.
13. He J., Hu X., Liu Z., Chen W., Longo G. J. A. F. M. Prospect for Bismuth/Antimony Chalcogenides-Based Solar Cells. 2306075, 2023.
14. Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A., Kovalenko M. V. J. N. I. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. 15(6), 3692-3696, 2015.
15. Ogunwale G. J., Louis H., Amodu I. O., Charlie D. E., Ikot I. J., Olagoke P. O., Adeyinka A. S. J. C., Chemistry T. Modeling the structural, electronic, optoelectronic, thermodynamic, and core-level spectroscopy of X-SnO₃ (X= Ag, Cs, Hf) perovskites. 1220 114003, 2023.
16. Zhou J., Wu D., Tian C., Liang Z., Ran H., Gao B., Luo Z., Huang Q., Tang X. J. S. Novelty All-Inorganic Titanium-Based Halide Perovskite for Highly Efficient Photocatalytic CO₂ Conversion. 2207915, 2023.
17. Dong X., Chen M., Wang R., Ling Q., Hu Z., Liu H., Xin Y., Yang Y., Wang J., Liu Y. J. A. E. M. Quantum Confinement Breaking: Orbital Coupling in 2D Ruddlesden-Popper Perovskites Enables Efficient Solar Cells. 13(29), 2301006, 2023.
18. D'Errico L. J. Z. f. a. M. u. P. A numerical study of the de Broglie gravitational wave of the electron. 74(5), 199, 2023.
19. Park Y., Limmer D. T. J. P. R. M. Biexcitons are bound in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. 7(10), 106002, 2023.
20. Paul S., Kishore G., Samanta A. J. T. J. o. P. C. C. Photoluminescence Blinking of Quantum Confined CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Influence of Size. 2023.
21. Shen Y., Ran C., Dong X., Wu Z., Huang W. J. S. Dimensionality Engineering of Organic-Inorganic Halide Perovskites for Next-Generation X-Ray Detector. 2308242, 2023.
22. Zhu H., Teale S., Lintangpradipto M. N., Mahesh S., Chen B., McGehee M. D., Sargent E. H., Bakr O. M. J. N. R. M. Long-term operating stability in perovskite photovoltaics. 8(9), 569-586, 2023.
23. Chen C. H., Cheng S. N., Cheng L., Wang Z. K., Liao L. S. J. A. E. M. Toxicity, Leakage, and Recycling of Lead in Perovskite Photovoltaics. 13(14), 2204144, 2023.
24. Jin R. J., Lou Y. H., Wang Z. K. J. S. Doping Strategies for Promising Organic-Inorganic Halide Perovskites. 19(16), 2206581, 2023.
25. Li X., Lou B., Chen X., Wang M., Jiang H., Lin S., Zhuang Ma Z., Jia M., Han Y., Tian Y. J. M. H. Deep-Blue Narrow-Band Emissive Cesium Europium Bromide Perovskite Nanocrystals with Record High Emission Efficiency for Wide-Color-Gamut Backlight Displays. 2024.
26. Khan S. A., Khan N. Z., Sohail M., Runowski M., Xu X., Agathopoulos S. J. M. T. P. Recent Developments of Lead-Free Halide-Perovskite Nanocrystals: Synthesis Strategies, Stability, Challenges, and Potential in Optoelectronic Applications. 101079, 2023.
27. Aydin E., Ugur E., Yildirim B. K., Allen T. G., Dally P., Razaq A., Cao F., Xu L., Vishal B., Yazmaciyan A. J. N. Enhanced optoelectronic coupling for perovskite/silicon tandem solar cells. 623(7988), 732-738, 2023.
28. Guo Y., Xu Z., Curto A. G., Zeng Y.-J., Van Thourhout D. J. P. i. M. S. Plasmonic semiconductors: materials, tunability and applications. 101158, 2023.
29. Matsuda M., Sato K.-i., Terayama K., Ochiai Y., Enomoto K., Higashihara T. J. P. J. Synthesis of electron deficient semiconducting polymers for intrinsically stretchable n-type semiconducting materials. 55(4), 365-373, 2023.
30. Chava P., Fekri Z., Vekariya Y., Mikolajick T., Erbe A. J. A. P. R. Band-to-band tunneling switches based on two-dimensional van der Waals heterojunctions. 10(1), 2023.
31. Erkaboev U., Rakhimov R., Azimova N. J. G. S. R. Determination of oscillations of the density of energy states in nanoscale semiconductor materials at different temperatures and quantizing magnetic fields. 12 33-49, 2023.
32. Ashraf M., Hemasiri N. H., Kazim S., Ullah N., Khan M., Ganiyu S. A., Alhooshani K. R., Tahir M. N., Ahmad S. J. S. E., Fuels. Interface engineering of a hole-transport layer/perovskite with low-band-gap 2D-carbon nitrides for solar cell fabrication. 7(3), 763-768, 2023.
33. Muhammad Z., Wang Y., Zhang Y., Vallobra P., Peng S., Yu S., Lv Z., Cheng H., Zhao W. J. A. M. T. Radiation-Tolerant Electronic Devices Using Wide Bandgap Semiconductors. 8(2), 2200539, 2023.
34. Lozhkina O. A., Murashkina A. A., Shilovskikh V. V., Kapitonov Y. V., Ryabchuk V. K., Emeline A. V., Miyasaka T. J. T. j. o. p. c. I. Invalidation of band-gap engineering concept for Bi³⁺ heterovalent doping in CsPbBr₃ halide perovskite. 9(18), 5408-5411, 2018.
35. Kang S., Lee D., Kim J., Capasso A., Kang H. S., Park J.-W., Lee C.-H., Lee G.-H. J. D. M. 2D semiconducting materials for electronic and optoelectronic applications: potential and challenge. 7(2), 022003, 2020.
36. Liang C., Wang S., Sha S., Lv S., Wang G., Wang B., Li Q., Yu J., Xu X., Zhang L. J. J. o. M. C. C. Novel semiconductor materials for advanced supercapacitors. 11(13), 4288-4317, 2023.
37. Hooper R. W., Sarkar D., Michaelis V. K. J. C. O. i. C., Science I. Bulk and nanoscale semiconducting materials: structural advances using solid-state NMR spectroscopy. 101631, 2022.

38. Ibrahim I., Seo D. H., McDonagh A. M., Shon H. K., Tijing L. J. D. Semiconductor photothermal materials enabling efficient solar steam generation toward desalination and wastewater treatment. 500 114853, 2021.
39. Chu Y., Hu Y., Xiao Z. J. T. J. o. P. C. C. First-principles insights into the stability difference between ABX₃ halide perovskites and their A₂BX₆ variants. 125(18), 9688-9694, 2021.
40. Díaz-Acosta C. M., Martínez-Luévanos A., Estrada-Flores S., Cano-Salazar L. F., Aguilera-González E. N., Ibarra-Alonso M. C. J. M. ABX₃ inorganic halide perovskites for solar cells: chemical and crystal structure stability. 26 e13116, 2022.
41. Anaya M., Lozano G., Calvo M. E., Míguez H. J. J. ABX₃ perovskites for tandem solar cells. 1(4), 769-793, 2017.
42. Ben Sadok R., Plugaru N., Birsan A., Kuncser V., Hammoutène D. J. I. J. o. Q. C. Effect of chemical nature of atoms on the electronic, dielectric, and dynamical properties of ABX₃ halide perovskite. 120(10), e26172, 2020.
43. Jeong M., Choi I. W., Go E. M., Cho Y., Kim M., Lee B., Jeong S., Jo Y., Choi H. W., Lee J. J. S. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss. 369(6511), 1615-1620, 2020.
44. Jeong J., Kim M., Seo J., Lu H., Ahlawat P., Mishra A., Yang Y., Hope M. A., Eickemeyer F. T., Kim M. J. N. Pseudo-halide anion engineering for α -FAPbI₃ perovskite solar cells. 592(7854), 381-385, 2021.
45. Min H., Lee D. Y., Kim J., Kim G., Lee K. S., Kim J., Paik M. J., Kim Y. K., Kim K. S., Kim M. G. J. N. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes. 598(7881), 444-450, 2021.
46. Sanchez-Diaz J., Sánchez R. S., Masi S., Krečmarová M., Alvarez A. O., Barea E. M., Rodríguez-Romero J., Chirvony V. S., Sánchez-Royo J. F., Martínez-Pastor J. P. J. J. Tin perovskite solar cells with > 1,300 h of operational stability in N₂ through a synergistic chemical engineering approach. 6(4), 861-883, 2022.
47. Zhu Y., Hu X., Zheng G., Wei X., He J., Wang J., Lin B., Yao D., Tian N., Mo S. J. J. o. E. M. Lead-Free Bismuth-Based Organic-Inorganic Hybrid Material (2-4py) BiI₄ Solar Cell with High Damp-Heat Stability. 1-10, 2023.
48. Yang Z., Jiang Z., Liu X., Zhou X., Zhang J., Li W. J. A. O. M. Bright Blue Light-Emitting Doped Cesium Bromide Nanocrystals: Alternatives of Lead-Free Perovskite Nanocrystals for White LEDs. 7(10), 1900108, 2019.
49. Li J., Xu L., Wang T., Song J., Chen J., Xue J., Dong Y., Cai B., Shan Q., Han B. J. A. m. 50-Fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr₃ QLEDs via surface ligand density control. 29(5), 1603885, 2017.
50. Li G., Huang J., Zhu H., Li Y., Tang J.-X., Jiang Y. J. C. o. M. Surface ligand engineering for near-unity quantum yield inorganic halide perovskite QDs and high-performance QLEDs. 30(17), 6099-6107, 2018.
51. Yu Y., Tang Y., Wang B., Zhang K., Tang J. X., Li Y. Q. J. L. Reviews P. Red Perovskite Light-Emitting Diodes: Recent Advances and Perspectives. 17(2), 2200608, 2023.
52. Chen W., Huang Z., Yao H., Liu Y., Zhang Y., Li Z., Zhou H., Xiao P., Chen T., Sun H. J. N. P. Highly bright and stable single-crystal perovskite light-emitting diodes. 17(5), 401-407, 2023.
53. Zhao Y., Yin X., Li P., Ren Z., Gu Z., Zhang Y., Song Y. J. N.-M. L. Multifunctional Perovskite Photodetectors: From Molecular-Scale Crystal Structure Design to Micro/Nano-scale Morphology Manipulation. 15(1), 187, 2023.
54. Zhang X., Liu X., Huang Y., Sun B., Liu Z., Liao G., Shi T. J. F. o. M. E. Review on flexible perovskite photodetector: processing and applications. 18(2), 33, 2023.
55. Moseley O. D., Roose B., Zelewski S. J., Stranks S. D. J. A. A. E. M. Identification and Mitigation of Transient Phenomena That Complicate the Characterization of Halide Perovskite Photodetectors. 6(20), 10233-10242, 2023.
56. He L., Hu G., Jiang J., Wei W., Xue X., Fan K., Huang H., Shen L. J. A. M. Highly Sensitive Tin-Lead Perovskite Photodetectors with Over 450 Days Stability Enabled by Synergistic Engineering for Pulse Oximetry System. 35(10), 2210016, 2023.
57. Cao X., Xing S., Lai R., Lian Y., Wang Y., Xu J., Zou C., Zhao B., Di D. J. A. F. M. Low-Threshold, External-Cavity-Free Flexible Perovskite Lasers. 33(19), 2211841, 2023.
58. Zhang J., Qin J., Cai W., Tang Y., Zhang H., Wang T., Bakulin A., Hu B., Liu X. K., Gao F. J. A. M. Transport layer engineering towards lower threshold for perovskite lasers. 2300922, 2023.
59. He C., Liu X. J. L. S., Applications. The rise of halide perovskite semiconductors. 12(1), 15, 2023.
60. Pérez-Martínez J. C., Berruet M., Gonzales C., Salehpour S., Bahari A., Arredondo B., Guerrero A. J. A. F. M. Role of Metal Contacts on Halide Perovskite Memristors. 33(47), 2305211, 2023.
61. Bisquert J., Guerrero A. J. T. J. o. P. C. L. Dynamic instability and time domain response of a model halide perovskite memristor for artificial neurons. 13(17), 3789-3795, 2022.
62. Han S., Ma T., Li H., Wu J., Liu R., Cao R., Li F., Li H., Chen C. J. A. F. M. Photoferroelectric Perovskite Synapses for Neuromorphic Computing. 2309910, 2023.
63. John R. A., Yantara N., Ng Y. F., Narasimhan G., Mosconi E., Meggiolaro D., Kulkarni M. R., Gopalakrishnan P. K., Nguyen C. A., De Angelis F. J. A. M. Ionotronic halide perovskite drift-diffusive synapses for low-power neuromorphic computation. 30(51), 1805454, 2018.
64. Choi J., Han J. S., Hong K., Kim S. Y., Jang H. W. J. A. m. Organic-inorganic hybrid halide perovskites for memories, transistors, and artificial synapses. 30(42), 1704002, 2018.
65. Wang F., Duan D., Singh M., Sutter-Fella C. M., Lin H., Li L., Naumov P., Hu H. J. E., Materials E. Ionic liquid engineering in perovskite photovoltaics. 6(5), e12435, 2023.
66. De Bastiani M., Larini V., Montecucco R., Grancini G. J. E., Science E. The leveled cost of electricity from perovskite photovoltaics. 16(2), 421-429, 2023.
67. Masumoto Y., Takagahara T. Semiconductor quantum dots: physics, spectroscopy and applications. 2013.
68. Igarashi H., Yamauchi M., Masuo S. J. T. J. o. P. C. L. Correlation between single-photon emission and size of cesium lead bromide perovskite nanocrystals. 14(9), 2441-2447, 2023.
69. Peng L., Tang A., Yang C., Teng F. J. J. o. A., Compounds. Size-controlled synthesis of highly luminescent organometal halide perovskite quantum dots. 687 506-513, 2016.
70. Wang Y., Li X., Song J., Xiao L., Zeng H., Sun H. J. A. m. All-inorganic colloidal perovskite quantum dots: a new class of lasing materials with favorable characteristics. 27(44), 7101-7108, 2015.
71. Rubino A., Lozano G., Calvo M. E., Míguez H. J. N. Determination of the optical constants of ligand-free organic lead halide perovskite quantum dots. 15(6), 2553-2560, 2023.

72. Bai Y., Hao M., Ding S., Chen P., Wang L. J. A. M. Surface chemistry engineering of perovskite quantum dots: strategies, applications, and perspectives. 34(4), 2105958, 2022.
73. Wang X., Bao Z., Chang Y.-C., Liu R.-S. J. A. E. L. Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes. 5(11), 3374-3396, 2020.
74. Li Y.-F., Feng J., Sun H.-B. J. N. Perovskite quantum dots for light-emitting devices. 11(41), 19119-19139, 2019.
75. Chen D., Chen X. J. J. o. M. C. C. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. 7(6), 1413-1446, 2019.
76. Wan Q., Zheng W., Zou C., Carulli F., Zhang C., Song H., Liu M., Zhang Q., Lin L. Y., Kong L. J. A. E. L. Ultrathin Light-Emitting Diodes with External Efficiency over 26% Based on Resurfaced Perovskite Nanocrystals. 8(2), 927-934, 2023.
77. Carey G. H., Abdelhady A. L., Ning Z., Thon S. M., Bakr O. M., Sargent E. H. J. C. r. Colloidal quantum dot solar cells. 115(23), 12732-12763, 2015.
78. Kagan C. R., Lifshitz E., Sargent E. H., Talapin D. V. J. S. Building devices from colloidal quantum dots. 353(6302), aac5523, 2016.
79. Zhou C., Lin H., Worku M., Neu J., Zhou Y., Tian Y., Lee S., Djurovich P., Siegrist T., Ma B. J. J. o. t. A. C. S. Blue emitting single crystalline assembly of metal halide clusters. 140(41), 13181-13184, 2018.
80. Vickers E. T., Chen Z., Cherrette V., Smart T., Zhang P., Ping Y., Zhang J. Z. J. R. Interplay between perovskite magic-sized clusters and amino lead halide molecular clusters. 2021.
81. Liu L., Pan K., Xu K., Peng X., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Synthesis and Optical Properties of Mn²⁺-Doped Amino Lead Halide Molecular Clusters Assisted by Chloride Ion. 12(31), 7497-7503, 2021.
82. Win A. A., Chou K.-C., Zeitz D. C., Todd C., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Origin of the near 400 nm absorption and emission band in the synthesis of cesium lead bromide nanostructures: metal halide molecular clusters rather than perovskite magic-sized clusters. 14(1), 116-121, 2022.
83. Todd C. F., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Novel Chiral CsPbBr₃ Metal Halide Perovskite Magic-Sized Clusters and Metal Halide Molecular Clusters with Achiral Ligands. 14 10630-10633, 2023.
84. Vickers E. T., Xu K., Dreskin B. W., Graham T. A., Li X., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. C. Ligand dependent growth and optical properties of hybrid organo-metal halide perovskite magic sized clusters. 123(30), 18746-18752, 2019.
85. Xu K., Allen A. L. C., Luo B., Vickers E. T., Wang Q., Hollingsworth W. R., Ayzner A. L., Li X., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Tuning from quantum dots to magic sized clusters of CsPbBr₃ using novel planar ligands based on the trivalent nitrate coordination complex. 10(15), 4409-4416, 2019.
86. Peng L., Dutta A., Xie R., Yang W., Pradhan N. J. A. E. L. Dot-wire-platelet-cube: step growth and structural transformations in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. 3(8), 2014-2020, 2018.
87. Xu Y., Zhang Q., Lv L., Han W., Wu G., Yang D., Dong A. J. N. Synthesis of ultrasmall CsPbBr₃ nanoclusters and their transformation to highly deep-blue-emitting nanoribbons at room temperature. 9(44), 17248-17253, 2017.
88. Xu K., Vickers E. T., Luo B., Wang Q., A' Lester C. A., Wang H., Cherrette V., Li X., Zhang J. Z. J. S. E. M., Cells S. Room temperature synthesis of cesium lead bromide perovskite magic sized clusters with controlled ratio of carboxylic acid and benzylamine capping ligands. 208 110341, 2020.
89. Nguyen T. P., Ozturk A., Park J., Sohn W., Lee T. H., Jang H. W., Kim S. Y. J. S., Materials T. o. a. Facile synthesis of CsPbBr₃/PbSe composite clusters. 19(1), 10-17, 2018.
90. Win A. A., Chou K.-C., Zeitz D. C., Todd C., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Origin of the near 400 nm Absorption and Emission Band in the Synthesis of Cesium Lead Bromide Nanostructures: Metal Halide Molecular Clusters Rather Than Perovskite Magic-Sized Clusters. 14 116-121, 2022.
91. Liu L., Xu K., Vickers E. T., Allen A. L., Li X., Peng L., Zhang J. Z. J. A. N. M. Varying the concentration of organic acid and amine ligands allows tuning between quantum dots and magic-sized clusters of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite: Implications for photonics and energy conversion. 3(12), 12379-12387, 2020.
92. Xu K., Chen K., Xue D. J. N. M. Hybrid metal halide perovskite magic-sized clusters, what's next? , 1(3), 100030, 2023.
93. Zeitz D. C., Win A. A., Zhang J. Z. J. J. o. t. C. C. S. Distinguishing metal halide molecular clusters from perovskite magic sized clusters in the synthesis of metal halide perovskite nanostructures. 2023.
94. Zhang H., Vickers E. T., Erickson S., Guarino-Hotz M., Barnett J. L., Ghosh S., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. L. Synthesis and Properties of Stable Amino Metal Halide Molecular Clusters in the Solid State. 13(45), 10543-10549, 2022.
95. Ma X., Yang L., Lei K., Zheng S., Chen C., Song H. J. N. E. Doping in inorganic perovskite for photovoltaic application. 78 105354, 2020.
96. Xie Y., Peng B., Bravić I., Yu Y., Dong Y., Liang R., Ou Q., Monserrat B., Zhang S. J. A. S. Highly efficient blue-emitting CsPbBr₃ perovskite nanocrystals through neodymium doping. 7(20), 2001698, 2020.
97. Xu L., Yuan S., Zeng H., Song J. J. M. T. N. A comprehensive review of doping in perovskite nanocrystals/quantum dots: evolution of structure, electronics, optics, and light-emitting diodes. 6 100036, 2019.
98. Zheng Y., Yuan X., Yang J., Li Q., Yang X., Fan Y., Li H., Liu H., Zhao J. J. J. o. L. Cu doping-enhanced emission efficiency of Mn²⁺ in cesium lead halide perovskite nanocrystals for efficient white light-emitting diodes. 227 117586, 2020.
99. Deng J., Xun J., Shen W., Li M., He R. J. M. R. B. Sb³⁺-Doped dual-phase perovskite nanocrystals with strong green luminescence and excellent water and thermal stability. 140 111296, 2021.
100. Bi C., Wang S., Li Q., Kershaw S. V., Tian J., Rogach A. L. J. T. J. o. P. C. I. Thermally stable copper (II)-doped cesium lead halide perovskite quantum dots with strong blue emission. 10(5), 943-952, 2019.
101. Wang Q., Wang X., Yang Z., Zhou N., Deng Y., Zhao J., Xiao X., Rudd P., Moran A., Yan Y. J. N. c. Efficient sky-blue perovskite light-emitting diodes via photoluminescence enhancement. 10(1), 5633, 2019.
102. Luo X., Ding T., Liu X., Liu Y., Wu K. J. N. I. Quantum-cutting luminescent solar concentrators using ytterbium-doped perovskite nanocrystals. 19(1), 338-341, 2018.
103. Ma J.-P., Chen Y.-M., Zhang L.-M., Guo S.-Q., Liu J.-D., Li H., Ye B.-J., Li Z.-Y., Zhou Y., Zhang B.-B. J. J. o. M. C. C. Insights into the local structure of dopants, doping efficiency, and luminescence properties of lanthanide-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals. 7(10), 3037-3048, 2019.

104. Lesage A., van der Laan M., Gomez L., Gregorkiewicz T. J. T. J. o. P. C. C. Substitutional Doping of Yb³⁺ in CsPbBr_xCl_{3-x} Nanocrystals. 124(11), 6413-6417, 2020.
105. Pan G., Bai X., Xu W., Chen X., Zhou D., Zhu J., Shao H., Zhai Y., Dong B., Xu L. J. A. a. m., interfaces. Impurity ions codoped cesium lead halide perovskite nanocrystals with bright white light emission toward ultraviolet–white light-emitting diode. 10(45), 39040-39048, 2018.
106. Zhou D., Sun R., Xu W., Ding N., Li D., Chen X., Pan G., Bai X., Song H. J. N. I. Impact of host composition, codoping, or tridoping on quantum-cutting emission of ytterbium in halide perovskite quantum dots and solar cell applications. 19(10), 6904-6913, 2019.
107. Jose V., Jose V., Kuruvilla E., Arunkumar M., Deepi A. S., Srikanth G., Nesaraj A. S. J. I. C. C. Facile chemical synthesis of Mg-doped NiMnO₃ perovskite based nano-structured materials: Application in photocatalysis and supercapacitors. 156 111205, 2023.
108. Das Adhikari S., Gualdrón-Reyes A. F., Mora-Seró I. J. H. P. S. S., Characterization, Properties, Phenomena. Halide Perovskite Nanocrystals. 49-77, 2024.
109. Yang Y., Yan X., Liu J., Liu F., Li Y. J. P. o. t. C. I. Reaction mechanism and microkinetics of CO catalytic combustion over Ni-doped LaCoO₃ perovskite. 39(4), 5621-5635, 2023.
110. Singh B., Singh P., Siddiqui S., Singh D., Gupta M. J. J. o. R. E. Wastewater treatment using Fe-doped perovskite manganites by photocatalytic degradation of methyl orange, crystal violet and indigo carmine dyes in tungsten bulb/sunlight. 41(9), 1311-1322, 2023.
111. Zhou D., Liu D., Pan G., Chen X., Li D., Xu W., Bai X., Song H. J. A. M. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells. 29(42), 1704149, 2017.
112. Pan G., Bai X., Yang D., Chen X., Jing P., Qu S., Zhang L., Zhou D., Zhu J., Xu W. J. N. I. Doping lanthanide into perovskite nanocrystals: highly improved and expanded optical properties. 17(12), 8005-8011, 2017.
113. Milstein T. J., Kroupa D. M., Gamelin D. R. J. N. I. Picosecond quantum cutting generates photoluminescence quantum yields over 100% in ytterbium-doped CsPbCl₃ nanocrystals. 18(6), 3792-3799, 2018.
114. Mir W. J., Sheikh T., Arfin H., Xia Z., Nag A. J. N. A. M. Lanthanide doping in metal halide perovskite nanocrystals: spectral shifting, quantum cutting and optoelectronic applications. 12(1), 1-9, 2020.
115. Baran A., Mahlik S., Grinberg M., Cai P., Kim S., Seo H. J. J. o. P. C. M. Luminescence properties of different Eu sites in LiMgPO₄: Eu²⁺, Eu³⁺. 26(38), 385401, 2014.
116. Yu R., Wang J., Zhao Z., Li M., Huo S., Li J., Wang J. J. M. L. Structure and tunable blue-white-red luminescence of Eu²⁺/Eu³⁺-doped Na₅Al(PO₄)₂F₂ single-phase phosphor. 160 294-297, 2015.
117. Xu F., Zhang M., Li Z., Yang X., Zhu R. J. A. E. M. Challenges and Perspectives toward Future Wide-Bandgap Mixed-Halide Perovskite Photovoltaics. 13(13), 2203911, 2023.
118. Hamed M. S., Mola G. T. J. C. R. i. S. S., Sciences M. Mixed halide perovskite solar cells: progress and challenges. 45(2), 85-112, 2020.
119. Kamat P. V., Kuno M. J. A. o. C. R. Halide ion migration in perovskite nanocrystals and nanostructures. 54(3), 520-531, 2021.
120. Tang X., van den Berg M., Gu E., Horneber A., Matt G. J., Osvet A., Meixner A. J., Zhang D., Brabec C. J. J. N. I. Local observation of phase segregation in mixed-halide perovskite. 18(3), 2172-2178, 2018.
121. Xu K., Vickers E. T., Luo B., Allen A. L. C., Chen E., Roseman G., Wang Q., Kliger D. S., Millhauser G. L., Yang W. J. T. j. o. p. c. i. First synthesis of Mn-doped cesium lead bromide perovskite magic sized clusters at room temperature. 11(3), 1162-1169, 2020.
122. You Y., Tong X., Channa A. I., Zhi H., Cai M., Zhao H., Xia L., Liu G., Zhao H., Wang Z. J. C. E. J. High-efficiency luminescent solar concentrators based on Composition-tunable Eco-friendly Core/shell quantum dots. 452 139490, 2023.
123. Lisi F., Sawayama J., Gautam S., Rubanov S., Duan X., Kirkwood N. J. A. A. N. M. Re-Examination of the Polymer Encapsulation of Quantum Dots for Biological Applications. 6(5), 4046-4055, 2023.
124. Chen L.-C., Wei Y.-S., Zhang M. J. J. o. P. D. A. P. Double buffer of MAPbBr₃ QDs using a bulk crystal source by the LARP method and MABr modifier for CsPbBr₃ perovskite light-emitting diodes. 56(46), 465102, 2023.
125. Zhao B., Guo J., Zhao C., Zhang X., Huang H., Tang Z., Frolova L. A., Troshin P. A., Ma W., Yuan J. J. A. F. M. Design and Synthesis of Fluorinated Quantum Dots for Efficient and Stable OD/3D Perovskite Solar Cells. 33(44), 2304161, 2023.
126. Protesescu L., Calbo J., Williams K., Tisdale W., Walsh A., Dincă M. J. C. s. Colloidal nano-MOFs nucleate and stabilize ultra-small quantum dots of lead bromide perovskites. 12(17), 6129-6135, 2021.
127. Huang C.-Y., Li H., Wu Y., Lin C.-H., Guan X., Hu L., Kim J., Zhu X., Zeng H., Wu T. J. N.-M. L. Inorganic halide perovskite quantum dots: A versatile nanomaterial platform for electronic applications. 15(1), 16, 2023.
128. Liu G., Jiang X., Feng W., Yang G., Chen X., Ning Z., Wu W. Q. J. A. C. I. E. Synergic Electron and Defect Compensation Minimizes Voltage Loss in Lead-Free Perovskite Solar Cells. 62(39), e202305551, 2023.
129. Yuan C., He M., Liao X., Liu M., Zhang Q., Wan Q., Qu Z., Kong L., Li L. J. C. S. Interface defects repair of core/shell quantum dots through halide ion penetration. 14(45), 13119-13125, 2023.
130. Sheng P., Xie Y., Han S., Li Y., Li W. J. J. o. A., Compounds. Synthesis of near-infrared zinc-induced manganese-doped Cu-In-Se quantum dots and their photoluminescence mechanism. 947 169642, 2023.
131. Mittal M., Garg R., Jana A. J. D. T. Recent progress in stabilization of low band-gap black-phase iodide perovskite solar cells. 2023.
132. Carpenella V., Ripanti F., Stellino E., Fasolato C., Nucara A., Petrillo C., Malavasi L., Postorino P. J. T. J. o. P. C. C. High-Pressure Behavior of δ -Phase of Formamidinium Lead Iodide by Optical Spectroscopies. 127(5), 2440-2447, 2023.
133. Bouich A., Torres J. C., Khattak Y. H., Baig F., Marí-Guaita J., Soucase B. M., Mendez-Blas A., Palacios P. J. S., Interfaces. Bright future by controlling α/δ phase junction of formamidinium lead iodide doped by imidazolium for solar cells: Insight from experimental, DFT calculations and SCAPS simulation. 40 103159, 2023.
134. Chen T., Xie J., Wen B., Yin Q., Lin R., Zhu S., Gao P. J. N. C. Inhibition of defect-induced α -to- δ phase transition for efficient and stable formamidinium perovskite solar cells. 14(1), 6125, 2023.
135. 최지원. Structure and Phase Studies of Methylammonium Lead Iodide (MAPbI₃), Formamidinium Lead Iodide (FAPbI₃), and Formamidinium Tin Iodide (FASnI₃) Perovskites using Spatially and Temperature-resolved Photoluminescence and Raman Spectroscopy. 부경대학교. 2023.
136. Li X., Ding C., Yin L., Zhang L., Yang Y., Yan L., Ma C.-Q. J. C. E. J. Stabilizing formamidinium lead triiodide α -phase with diamine cations for perovskite solar cells. 472 145024, 2023.

137. Duijnste E. A., Gallant B. M., Holzhey P., Kubicki D. J., Collavini S., Sturza B. K., Sansom H. C., Smith J., Gutmann M. J., Saha S. J. J. o. t. A. C. S. Understanding the degradation of methylenediammonium and its role in phase-stabilizing formamidinium lead triiodide. 145(18), 10275-10284, 2023.
138. Tabassum M., Zia Q., Ye H., Neal W. G., Aslam S., Zhang J., Su L. J. A. A. E. M. Fabrication of Potassium-and Rubidium-Doped Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals for Surface Defect Passivation and Improved Photoluminescence Stability. 2024.
139. Zhao J., Furer S. O., McMeekin D. P., Lin Q., Lv P., Ma J., Tan W. L., Wang C., Tan B., Chesman A. S. J. E., Science E. Efficient and stable formamidinium-caesium perovskite solar cells and modules from lead acetate-based precursors. 16(1), 138-147, 2023.
140. Cimrová V., Guesmi M., Eom S., Kang Y., Výprachtický D. J. M. Formamidinium Lead Iodide Perovskite Thin Films Formed by Two-Step Sequential Method: Solvent-Morphology Relationship. 16(3), 1049, 2023.
141. Solís O. E., Fernández-Saiz C., Rivas J. M., Esparza D., Turren-Cruz S.-H., Julián-López B., Boix P. P., Mora-Seró I. J. E. A. α -FAPbI₃ powder presynthesized by microwave irradiation for photovoltaic applications. 439 141701, 2023.
142. Zhu H., Kick M., Ginterseder M., Krajewska C. J., Šverko T., Li R., Lu Y., Shih M. C., Van Voorhis T., Bawendi M. G. J. A. M. Synthesis of Zwitterionic CsPbBr₃ Nanocrystals with Controlled Anisotropy using Surface-Selective Ligand Pairs. 35(39), 2304069, 2023.
143. Liu S., Guo Z., Wu X., Liu X., Huang Z., Li L., Zhang J., Zhou H., Sun L. D., Yan C. H. J. A. M. Zwitterions Narrow Distribution of Perovskite Quantum Wells for Blue Light-Emitting Diodes with Efficiency Exceeding 15%. 35(3), 2208078, 2023.
144. Noh S. H., Jeong W., Lee K. H., Yang H. S., Suh E. H., Jung J., Park S. C., Lee D., Jung I. H., Jeong Y. J. J. A. F. M. Photocrosslinkable Zwitterionic Ligands for Perovskite Nanocrystals: Self-Assembly and High-Resolution Direct Patterning. 2304004, 2023.
145. Munz D., Meyer K. J. N. R. C. Charge frustration in ligand design and functional group transfer. 5(6), 422-439, 2021.
146. Grisorio R., Fasulo F., Muñoz-García A. B., Pavone M., Conelli D., Fanizza E., Striccoli M., Allegretta I., Terzano R., Margiotta N. J. N. L. In situ formation of zwitterionic ligands: changing the passivation paradigms of CsPbBr₃ nanocrystals. 22(11), 4437-4444, 2022.
147. Wang C., Liu H., Lin H., Zhong R., Li H., Liu J., Luo X., Tian M. J. J. o. M. C. B. Effect of zwitterionic sulfobetaine incorporation on blood behaviours, phagocytosis, and in vivo biodistribution of pH-responsive micelles with positive charges. 2024.
148. Lee A.-y., Kim J., Lee D., Song M. H. J. A. A. E. M. Efficient and Stable Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes with Sulfobetaine-Based Ligand Treatment. 2023.
149. Li P., Tian Y., Huang F., Lei L., Cai M., Xu S., Zhang J. J. J. o. t. E. C. S. Highly efficient photostimulated luminescence of Pb²⁺ doped SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ borate glass for long-term stable optical information storage. 42(12), 5065-5073, 2022.
150. Wang Y., Bai S., Liang H., Li C., Tan T., Yang G., Wang J. J. J. o. A., Compounds. Lanthanide ions doped rare earth-based double perovskite single crystals for light-emitting diodes. 934 167952, 2023.
151. Ji F., Boschloo G., Wang F., Gao F. J. S. R. Challenges and Progress in Lead-Free Halide Double Perovskite Solar Cells. 7(6), 2201112, 2023.
152. Kent G. T., Morgan E., Albanese K. R., Kallistova A., Brumberg A., Kautzsch L., Wu G., Vishnoi P., Seshadri R., Cheetham A. K. J. A. C. Elusive Double Perovskite Iodides: Structural, Optical, and Magnetic Properties. 135(32), e202306000, 2023.
153. Yadav S., Kumar D., Yadav R. S., Singh A. K. J. P. i. S. S. C. Recent progress on optical properties of double perovskite phosphors. 100391, 2023.
154. Tailor N. K., Listorti A., Colella S., Satapathi S. J. A. M. T. Lead-Free Halide Double Perovskites: Fundamentals, Challenges, and Photovoltaics Applications. 8(1), 2200442, 2023.
155. Sun T., Ma Z., Yao M., Wei J., Liu Y., Ming X. J. M. T. C. Direct band-gap iodide double perovskite solar cell materials by doping strategy: First-principles predictions. 37 107055, 2023.
156. Grandhi G. K., Matuhina A., Liu M., Annurakshita S., Ali-Löyty H., Bautista G., Vivo P. J. N. Lead-free cesium titanium bromide double perovskite nanocrystals. 11(6), 1458, 2021.
157. Macdonald T. J., Lanzetta L., Liang X., Ding D., Haque S. A. J. A. M. Engineering stable lead-free tin halide perovskite solar cells: lessons from materials chemistry. 35(25), 2206684, 2023.
158. Wang A., Zuo C., Niu X., Ding L., Ding J., Hao F. J. C. E. J. Recent promise of lead-free halide perovskites in optoelectronic applications. 451 138926, 2023.
159. Ferhati H., AbdelMalek F., Djeflal F. J. S. E. Improved PCE in stable lead-free perovskite solar cells based on band engineering of ETL and absorber. 262 111805, 2023.
160. Kupfer C., Elia J., Kato M., Osvet A., Brabec C. J. J. C. R., Technology. Mechanochemical Synthesis of Cesium Titanium Halide Perovskites Cs₂TiBr_{6-x} (x = 0, 2, 4, 6). 58(1), 2200150, 2023.
161. Khan M. A. K., Urmi S. S., Ferdous T. T., Azam S., Alim M. A. J. S., Microstructures. Highly efficient Cesium Titanium (IV) Bromide perovskite solar cell and its point defect investigation: A computational study. 156 106946, 2021.
162. Beegum K. B., Sasi S., Mathew A., Asha A., Reshmi R. J. P. S. Nano fibers of lead free perovskite Cesium Titanium Bromide (CsTiBr₃) thin films by in-house deposition technique. 96(5), 055707, 2021.
163. Kong D., Cheng D., Wang X., Zhang K., Wang H., Liu K., Li H., Sheng X., Yin L. J. J. o. M. C. C. Solution processed lead-free cesium titanium halide perovskites and their structural, thermal and optical characteristics. 8(5), 1591-1597, 2020.
- 164.
165. Chen M., Ju M.-G., Carl A. D., Zong Y., Grimm R. L., Gu J., Zeng X. C., Zhou Y., Padture N. P. J. J. Cesium titanium (IV) bromide thin films based stable lead-free perovskite solar cells. 2(3), 558-570, 2018.
- 166.
167. He Y., Guo X., Zheng H., Xv L., Li S. J. J. o. M. C. C. Stability investigation of the titanium-based eco-friendly perovskite-like antiferrofluorite Cs₂TiBr₆. 10(24), 9301-9309, 2022.
168. Moiz S. A., Albadwani S. A., Alshaiikh M. S. J. N. Towards Highly Efficient Cesium Titanium Halide Based Lead-Free Double Perovskites Solar Cell by Optimizing the Interface Layers. 12(19), 3435, 2022.
169. Raj A., Kumar M., Anshul A. J. p. s. s. Recent Progress in Cesium-Based Lead-Free Halide Double Perovskite Materials for Photovoltaic Applications. 219(22), 2200425, 2022.
170. Zhenfeng B., Hexing L. Solvothermal alcoholysis preparation of TiO₂ with tailored structures and enhanced activity in environmental and energy photocatalysis. En: Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials. 107-126. 2020.

171. Naboulsi I., Lebeau B., Michelin L., Carteret C., Bonne M., Blin J.-L. J. M., Materials M. Influence of crystallization conditions and of gaseous ammonia treatment on mesoporous TiO₂ properties. 262 1-12, 2018.
172. Mendes J. L., Gao W., Martin J. L., Carl A. D., Deskins N. A., Granados-Focil S., Grimm R. L. J. T. J. o. P. C. C. Interfacial states, energetics, and atmospheric stability of large-grain antiperovskite Cs₂TiBr₆. 124(44), 24289-24297, 2020.
173. Euvrard J., Wang X., Li T., Yan Y., Mitzi D. B. J. J. o. M. C. A. Is Cs₂TiBr₆ a promising Pb-free perovskite for solar energy applications? , 8(7), 4049-4054, 2020.
174. Grandhi G. K., Jagadamma L. K., Sugathan V., Al-Anesi B., Manna D., Vivo P. J. C. C. Lead-free perovskite-inspired semiconductors for indoor light-harvesting—the present and the future. 2023.
175. Liga S. M., Konstantatos G. J. J. o. M. C. C. Colloidal synthesis of lead-free Cs₂TiBr₆-xI_x perovskite nanocrystals. 9(34), 11098-11103, 2021.
176. Lara-Cerón J. A., Vidyasagar C., Muñoz-Flores B. M., Pérez V. M. J. J. H. o. G. S. o. N., Compounds. Recent advances in microwave assisted syntheses of organometallic and coordination compounds. 543-584, 2021.
177. Morsali A., Hashemi L. Nanoscale coordination polymers: Preparation, function and application. En: Advances in Inorganic Chemistry. 33-72. 2020.
178. Lagunas-Chavarría A., Navarro-Rojero M. G., Salvador M. D., Benavente R., Catalá-Civera J. M., Borrell A. J. M. Effect of microwave-assisted synthesis and sintering of lead-free KNL-NTS ceramics. 15(11), 3773, 2022.
179. Bhumla P., Jain M., Sheoran S., Bhattacharya S. J. T. J. o. P. C. L. Vacancy-Ordered Double Perovskites Cs₂Bi₆ (B= Pt, Pd, Te, Sn): An Emerging Class of Thermoelectric Materials. 13(50), 11655-11662, 2022.
180. Kavanagh S. R., Savory C. N., Liga S. M., Konstantatos G., Walsh A., Scanlon D. O. J. T. J. o. P. C. L. Frenkel excitons in vacancy-ordered titanium halide perovskites (Cs₂TiX₆). 13(47), 10965-10975, 2022.
181. Cucco B., Boudier G., Pedesseau L., Katan C., Even J., Kepenekian M., Volonakis G. J. A. P. L. Electronic structure and stability of Cs₂TiX₆ and Cs₂ZrX₆ (X= Br, I) vacancy ordered double perovskites. 119(18), 2021.
182. Zhang F., Gao W., Cruz G. J., Sun Y.-y., Zhang P., Zhao J. J. P. R. B. Giant excitonic effects in vacancy-ordered double perovskites. 107(23), 235119, 2023.
183. Biega R.-I., Chen Y., Filip M. R., Leppert L. J. a. p. a. Chemical Mapping of Excitons in Halide Double Perovskites. 2023.
184. Bhat A. A., Khandy S. A., Ali A. M., Tomar R. J. T. J. o. P. C. L. Photoluminescence Emission Studies on a Lanthanum-Doped Lead Free Double Halide Perovskite, La: Cs₂SnCl₆. 14 5004-5012, 2023.
185. Abfalterer A., Shamsi J., Kubicki D. J., Savory C. N., Xiao J., Divitini G., Li W., Macpherson S., Gałkowski K., MacManus-Driscoll J. L. J. A. m. I. Colloidal synthesis and optical properties of perovskite-inspired cesium zirconium halide nanocrystals. 2(12), 1644-1652, 2020.
186. Folgueras M. C., Jiang Y., Jin J., Yang P. J. N. High-entropy halide perovskite single crystals stabilized by mild chemistry. 621(7978), 282-288, 2023.
187. Liga S., Kavanagh S. R., Walsh A., Scanlon D. O., Konstantatos G. Mixed titanium/tin vacancy-ordered double perovskites (Cs₂Ti_{1-x}Sn_xX₆; X= I, Br). 2023.
188. Ju M.-G., Chen M., Zhou Y., Garces H. F., Dai J., Ma L., Padture N. P., Zeng X. C. J. A. E. L. Earth-abundant nontoxic titanium (IV)-based vacancy-ordered double perovskite halides with tunable 1.0 to 1.8 eV bandgaps for photovoltaic applications. 3(2), 297-304, 2018.
189. Ouyang R. J. C. o. M. Exploiting ionic radii for rational design of halide perovskites. 32(1), 595-604, 2019.
190. Mohammad A., Mahjabeen F. J. J. I. d. H. From Silicon to Sunlight: Exploring the Evolution of Solar Cell Materials. 1(2), 316-330, 2023.
191. Mohammad A., Mahjabeen F. J. B. J. M. I. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells: A Comprehensive Review. 2(5), 1147-1157, 2023.
192. Saliba M., Etgar L. J. A. E. L. Current density mismatch in perovskite solar cells. 5(9), 2886-2888, 2020.
193. Guo Z., Jena A. K., Kim G. M., Miyasaka T. J. E., Science E. The high open-circuit voltage of perovskite solar cells: a review. 2022.
194. Ryu S., Noh J. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Yang W. S., Seo J., Seok S. I. J. E., Science E. Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. 7(8), 2614-2618, 2014.
195. Harrell S. M., McBride J. R., Rosenthal S. J. J. C. o. M. Synthesis of ultrasmall and magic-sized CdSe nanocrystals. 25(8), 1199-1210, 2013.
196. Guarino-Hotz M., Barnett J. L., Pham L. B., Win A. A., Cherrette V. L., Zhang J. Z. J. T. J. o. P. C. C. Tuning between Methylammonium Lead Bromide Perovskite Magic-Sized Clusters and Quantum Dots through Ligand Assisted Re-precipitation at Elevated Temperatures. 126(32), 13854-13862, 2022.
197. Shinde A., Gahlaut R., Mahamuni S. J. T. J. o. P. C. C. Low-temperature photoluminescence studies of CsPbBr₃ quantum dots. 121(27), 14872-14878, 2017.
198. Norris D. J., Efron A. L., Erwin S. C. J. S. Doped nanocrystals. 319(5871), 1776-1779, 2008.
199. Morad V., Stelmakh A., Svyrydenko M., Feld L. G., Boehme S. C., Aebli M., Affolter J., Kaul C. J., Schrenker N. J., Bals S. J. N. Designer phospholipid capping ligands for soft metal halide nanocrystals. 1-3, 2023.
200. Chen Q., Yang X., Zhang J., Fu J., Jiang Z., Song B., Xu P., Zhou Y. J. S. E. M., Cells S. Defect passivation by a betaine-based zwitterionic molecule for high-performance pin methylammonium-based perovskite solar cells. 264 112615, 2024.
201. Pasha A., Pramanik P., George J. K., Dhiman N., Zhang H., Sidhik S., Mandani F., Ranjan S., Nagaraja A. T., Umashy S. J. A. E. L. Cationic and Anionic Vacancy Healing for Suppressed Halide Exchange and Phase Segregation in Perovskite Solar Cells. 8 3081-3087, 2023.
202. Elton L., Jackson D. F. J. A. J. o. P. X-ray diffraction and the Bragg law. 34(11), 1036-1038, 1966.
203. Wu X., Zhang X., Yu W., Zhou Y., Wong W., He W., Loh K. P., Jiang X.-F., Xu Q.-H. J. J. o. M. C. A. Indirect-to-direct bandgap transition in layered metal halide perovskite—CsPb₂Br₅. 11(8), 4292-4301, 2023.
204. Reyes-Francis E., Echeverría-Arrondo C., Esparza D., López-Luke T., Soto-Montero T., Morales-Masis M., Turren-Cruz S.-H., Mora-Seró I., Julián-López B. J. C. o. M. Microwave-Mediated Synthesis of Lead-Free Cesium Titanium Bromide Double Perovskite: A Sustainable Approach.