



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Perovskitas $CsPbCl_3$ dopadas con Yb^{3+}
depositadas vía AA-CVD.**

Tesis que presenta

Jorge Hernández Hernández

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis:

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Ciudad de México

Diciembre, 2021

Agradecimientos

Quiero agradecer principalmente al café, y a la música que me dan los ánimos necesarios para poder trabajar

A mi papá por el apoyo incondicional

A mi director de Tesis por las valiosas contribuciones a el análisis de resultados y por el apoyo en general

A los sinodales, el Dr. Carlos Vázquez López y al Dr. Agustín Conde Gallardo, por sus valiosas contribuciones a este trabajo de tesis.

A el Dr. Jesús Uriel Balderas Aguilar por las invaluable enseñanzas y discusión de los resultados

A el MSc. Luis Alberto Landeros y a la UNAM por las mediciones SEM

A la Dra. Míriam Téllez Cruz por las mediciones XRD

A el ING. Zacarías Rivera Álvarez por las mediciones de Perfilometría.

A mis amigos y especial agradecimiento a Sitka Belinda de los Ríos Ruíz, sin ella no hubiera llegado tan lejos

A el CONACYT y al CINVESTAV por proporcionar los recursos necesarios para llevar a cabo este trabajo de Tesis

Recientemente, las perovskitas $CsPbCl_3$ dopadas con Yb^{3+} han sido objeto de una intensa investigación, debido a la posibilidad de incorporar estos materiales en celdas solares de silicio, aumentando la eficiencia de estos dispositivos hasta un 15 % (relativo). La principal característica de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, es su absorción de fotones azules ($\lambda \sim 410 \text{ nm}$) seguido de una fuerte emisión de fotones en el infrarrojo cercano ($\lambda \sim 984 \text{ nm}$), además con rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia $\sim 200\%$, este comportamiento es atribuido a un fenómeno bastante raro en la naturaleza, el *Quantum Cutting*.

En particular, las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ en forma de película, son la opción más atractiva para aplicaciones de celdas solares, desafortunadamente, actualmente, los métodos de depósito de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ no son escalables industrialmente hablando, lo que limita seriamente su posible aplicación en aplicaciones a gran escala y aumenta considerablemente los costes. En este sentido, en este trabajo de tesis, se propone y demuestra la síntesis de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ mediante la deposición química de vapor asistida por aerosol. Esta técnica introduce varias ventajas, como son: a) el hecho de poder depositar las películas a partir de una solución en agua, algo que no se podría hacer con otras técnicas de depósito, debido a la baja solubilidad de las sales precursoras en disolventes comunes, b) es posible incorporar un antisolvente como asiente en la síntesis de las películas, resultando en aumentos $\sim 100\%$ en el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia c) el bajo costo de la técnica y d) una alta tasa de crecimiento vertical (espesor) $\sim 330 \text{ nm}/\text{min}$.

Abstract

Recently, $CsPbCl_3$ perovskites doped with Yb^{3+} have been the subject of intense research, due to the possibility of incorporating these materials in silicon solar cells, increasing the efficiency of these devices by up to 15 % (relative). The main characteristic of the perovskites $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, is their absorption of blue photons ($\lambda \sim 410 \text{ nm}$) followed by a strong emission of photons in the near infrared ($\lambda \sim 984 \text{ nm}$), in addition to photoluminescence quantum yields $\sim 200 \%$, this behavior is attributed to a quite rare phenomenon in nature, *Quantum Cutting*.

In particular, the $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ perovskites in film form are the most attractive option for solar cell applications, unfortunately, currently, the $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ film deposit methods are not industrially scalable, which seriously limits their possible application in large-scale applications and significantly increases costs. In this sense, in this thesis work, the synthesis of $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ films is proposed and demonstrated by aerosol-assisted chemical vapor deposition. This technique introduces several advantages, such as: a) the fact of being able to deposit the films from a solution in water, something that could not be done with other depositing techniques, due to the low solubility of the precursor salts in common solvents, b) it is possible to incorporate an antisolvent as a subsidiary in the synthesis of the films, resulting in $\sim 100 \%$ increases in the photoluminescence quantum yield c) the low cost of the technique and d) a high vertical growth rate (thickness) $\sim 330 \text{ nm}/\text{min}$.



Índice general

Resumen	V
Abstract	VII
Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIII
1 Introducción	1
1.1 Quantum Cutting (QC)	4
1.1.1 Iterbio trivalente (Yb^{3+})	5
1.1.2 Perovskitas $CsPbX_3$	6
1.2 El compuesto $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$	8
1.3 Vacancia de plomo inducida por compensación de carga	8
1.4 Mecanismo de QC	9
1.5 Saturación de la PL	10
1.5.1 Incorporación practica en dispositivos	12
2 Planteamiento del problema y objetivos	16
3 Sección experimental	19
3.1 Técnica AA-CVD	19
3.1.1 Dispositivo Multi-Fuente	20
3.1.2 Influencia de los parámetro de síntesis	22

3.2	Solución precursora	26
3.3	Limpieza de Sustratos	28
3.4	Caracterización	29
3.4.1	Fotoluminiscencia (PL)	29
3.4.2	Difracción de rayos X (XRD)	30
3.4.3	Morfología y ancho de las películas	31
4	Resultados, discusión y análisis	33
4.1	Parámetros de depósito	36
4.1.1	Downshifting (<i>DS</i>)	37
4.1.2	Sustratos	39
4.1.3	Temperatura	39
4.1.4	Flujo central	42
4.2	Parámetros químicos	43
4.2.1	Degradación de las perovskitas	44
4.2.2	NIR-PL de las perovskitas en función de su estructura	45
4.2.3	Cristalización por antisolvente	48
4.2.4	Eliminación de la fase Cs_4PbCl_6	54
4.2.5	Óptimo	56
5	Conclusiones y Trabajo a futuro	58
	Apéndices	61
A	Estándar AM1.5G y eficiencia	62
B	Tablas de PLQY	64
C	Ecuación de Scherrer	66
C.0.1	Límite inferior	67
	Bibliografía	74
	Acrónimos	86



Índice de figuras

1.1	Cambio climático	1
1.2	Espectro $AM1.5G$, procesos de conversión de longitud de onda y LSC	4
1.3	Luminiscencia en los lantánidos trivalentes así como del Yb^{3+}	5
1.4	Estructura y composición de la perovskitas	6
1.5	Perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ con un band gap $E_g \geq 2.5302 eV$	7
1.6	Compensación de carga en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$	8
1.7	Defecto $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$	9
1.8	Mecanismos de QC en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$	10
1.9	Saturación de la PL con el aumento del flujo de fotones de excitación	11
1.10	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia como función del espectro solar $AM1.5G$	12
1.11	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia como función del espectro solar en <i>Seattle, WA (USA)</i>	13
1.12	Acoplamiento óptico de un capa QC incorporada en una C-SSC	14
1.13	Dispositivos fabricados a partir de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$	15
2.1	Estado del arte de las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$	17
3.1	Diferentes técnicas de deposición química.	19
3.2	Equipo AA-CVD multi-fuente usado en este trabajo de tesis	20
3.3	Principales procesos que tiene lugar en la formación de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ sintetizadas vía AA-CVD.	21
3.4	Ilustraciones fotográficas del equipo AA-CVD multi-fuente	22
3.5	Nebulizador y proceso de transporte de aerosol	24
3.6	Proceso de descomposición de las gotas precursoras como función de la temperatura del sustrato	24
3.7	Solubilidades de los precursores $CsCl$ y $PbCl_2$ como función de la temperatura $t(^{\circ}C)$.	26
3.8	Linealidad en una báscula.	28

3.9	Espectro electromagnético.	29
3.10	Representación esquemática de la luminiscencia	29
3.11	Representación de un espectrofluorímetro.	30
3.12	Representación esquemática de la difracción de rayos X , en los planos cristalográficos de una estructura periódica	31
3.13	Configuración esquemática de un dispositivo <i>SEM</i>	32
3.14	Esquema del funcionamiento de un Perfilómetro de aguja.	32
4.1	Ilustración esquemática de las regiones primarias y secundarias de solvatación de un catión monovalente.	34
4.2	Fotoluminiscencia de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$	37
4.3	Espectro <i>XRD</i> de las perovskitas $CsPbCl_3$ sin Yb^{3+} fabricadas con una temperatura del sustrato igual a $250^\circ C$	38
4.4	Compensación de carga en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$	38
4.5	Fotoluminiscencia en sustratos CORNING.	39
4.6	Fotoluminiscencia <i>NIR</i> integrada en función de la temperatura del sustrato.	40
4.7	Estructura de la perovskita Cs_4PbCl_6	41
4.8	Influencia del flujo central en la <i>NIR-PL</i> de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$	42
4.9	Películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas vía <i>AA-CVD</i> y mecanismo de desactivación no radiativa	43
4.10	Degradación de películas al disminuir γ por abajo de 1.	45
4.11	<i>NIR-PL</i> y <i>XRD</i> de las películas de perovskita $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ con las estequiometrías de las Tablas 4.5, 4.6.	46
4.12	Diferentes estructuras de perovskita	47
4.13	Imágenes <i>SEM</i> de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con solo agua como solvente.	49
4.14	Velocidad de nucleación	50
4.15	Crecimiento de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ asistido por antisolventes usando la combinación <i>C</i> de precursores	51
4.16	Imágenes <i>SEM</i> de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente e isopropanol como antisolvente	52
4.17	Imágenes <i>SEM</i> de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente y Metanol como antisolvente.	52
4.18	Imágenes <i>SEM</i> de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente y Acetona como antisolvente.	52
4.19	Espectros <i>XRD</i> de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ crecidas con asistencia de Metanol y crecidas usando solo agua.	53
4.20	Eliminación de la Fase Cs_4PbCl_6 mediante cristalización por antisolventes en la combinación <i>A</i> de precursores.	55
4.21	Comparación de tamaños de grano y <i>NIR-PL</i> de las muestras <i>A</i> y <i>C</i>	56
A.1	Límite de <i>Shockley-Queisser</i> como función del band gap de la celda solar.	63
C.1	Tamaño de grado la muestra <i>A</i>	68
C.2	Tamaño de grado la muestra <i>A</i> asistida por Cloroformo.	68
C.3	Tamaño de grado la muestra <i>A</i> asistida por Isopropanol.	69
C.4	Tamaño de grado la muestra <i>B</i>	69
C.5	Tamaño de grado la muestra <i>C</i>	70
C.6	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por Acetona.	70
C.7	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por Isopropanol.	71
C.8	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por 1,2-Dicloroetano.	71

C.9	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por Metanol	72
C.10	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por Tolueno.	72
C.11	Tamaño de grado la muestra <i>C</i> asistida por Clorobenceno.	73



Índice de tablas

1.1	Emisiones de las perovskitas $CsPbX_3$	7
1.2	Mejora en el <i>PCE</i> de celdas solares de silicio y de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ al recubrirlas con un $QC-CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ de 230 nm	15
3.1	Ventajas y desventajas de los distintos tipos de atomizadores	23
4.1	Parámetros de depósito, razones molares nominales.	36
4.2	Parámetros de depósito, valores nominales porcentuales.	36
4.3	Degradación de las perovskitas, razones molares nominales.	44
4.4	Degradación de las perovskitas, valores nominales porcentuales.	44
4.5	<i>NIR-PL</i> de las perovskitas en función de su estructura, razones molares nominales.	45
4.6	<i>NIR-PL</i> de las perovskitas en función de su estructura, valores nominales porcentuales.	45
4.7	Diferentes estructuras según el factor de tolerancia de Goldschmidt t ..	47
4.8	Radios iónicos (de Shannon) y factor de Tolerancia de Goldschmidt para las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$	47
4.9	Diferentes antisolventes usados	50
4.10	Variación del $CsCl$ respecto a la estequiometría C	57
4.11	Variación del $CsCl$ respecto a la estequiometría C , valores porcentuales nominales.	57
B.1	<i>PLQY</i> 's optimizados para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ fabricadas hasta la fecha	64
B.2	<i>PLQY</i> 's optimizados para todas las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas hasta la fecha.	65
B.3	<i>PLQY</i> 's optimizados para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ co-dopadas con otros lantánidos hasta la fecha	65

1. Introducción

Después de más de un siglo y medio de industrialización, deforestación y agricultura a gran escala, las cantidades de gases de efecto invernadero en la atmósfera se han incrementado a niveles nunca vistos en tres millones de años. A medida que la población, las economías y el nivel de vida crecen, también lo hace el nivel acumulado de emisiones de ese tipo de gases. Esta es la gran paradoja de la crisis climática: los combustibles que crearon el mundo moderno son los mismos que están destruyéndolo. La Organización de las Naciones Unidas dijo que, en un escenario habitual, se podrían esperar millones de muertes prematuras debido a la contaminación del aire, la extinción masiva de especies y a los contaminantes en el agua dulce, estas serían las principales causas de muerte en 2050 [1]. Previeron que la contaminación global por Dióxido de carbono tendría que reducirse en un 45 %, para 2030 con respecto a los niveles de 2010 y reducirse a cero para 2050, esto para evitar las peores consecuencias del cambio climático. Por tanto, se requiere una revisión casi total del modelo de economía global basada en combustibles fósiles, y se debería dar una rápida transición a combustibles más limpios como el viento, la energía solar y la energía nuclear.



Figura 1.1: El cambio climático es real y las actividades humanas son sus principales causantes. Quinto informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [2].

En este escenario, las tecnologías de energía solar representan una de las formas de generación de electricidad más limpias ¹. La energía solar no produce emisiones mientras se genera y los estudios han demostrado claramente que la huella de carbono durante su ciclo de vida es inferior a la de los combustibles fósiles [3, 4], por tanto, es necesario que las tecnologías de energía solar posean: (a) Procesos de fabricación baratos y adecuados para la producción a gran escala, (b) Materiales de bajo costo y (c) Una alta eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica, este conjunto de características, se pueden englobar en un solo concepto, el *LCOE* ² [5, 6]. En donde, minimizar el *LCOE* es un requisito fundamental para que las tecnologías de energía solar alcancen su principal objetivo, lograr la *grid parity*. La *grid parity* se da cuando una fuente de energía renovable genera energía con un *LCOE* menor que el valor correspondiente para la producción de electricidad convencional, sin ningún tipo de subsidios ya sean privados o gubernamentales.

LCOE

El *LCOE* es un concepto de costo del ciclo de vida que representa todos los activos y recursos físicos necesarios para generar una unidad de producción de electricidad:

$$LCOE (\$/kWh) = \frac{\text{Costo total del ciclo de vida (\$)}}{\text{Producción total de energía (kWh)}} \quad (1.1)$$

desarrollando cada termino, llegamos a

$$LCOE = \left(\text{Costos de inversión} + \sum_{n=1}^N \frac{(\text{Costos Anuales})_n}{(1+r)^n} \right) \times \left(\sum_{n=1}^N \frac{E_n}{(1+r)^n} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

donde: r es la tasa de descuento^a, N es la vida útil del sistema en años, mientras que los *costos anuales* incluyen los gastos de operación así como de mantenimiento en el año n y E_n es la energía generada en el año n . En general, el *LCOE* de una tecnología renovable depende significativamente de inversiones específicas, condiciones locales, costos operativos, vida operativa de la planta de energía y condiciones de financiación.

^aLa tasa de descuento es el coste de capital que se aplica para determinar el valor presente de un pago futuro.

Dentro de las tecnologías de energía solar, la tecnología fotovoltaica es la que posee el menor *LCOE* [5], esto, debido principalmente a las celdas solares de silicio cristalino (*C-SSC*³) [7, 8], con altas eficiencias de conversión y una larga vida útil, alcanzando un $> 90\%$ del mercado [9]. Sin embargo, las *C-SSC* aún tiene eficiencias relativamente bajas, con un límite teórico ⁴ de 31% bajo iluminación *AM1.5G* (Apéndice A) y una eficiencia aún menor del 26.1% en dispositivos reales [10, 11]. En consecuencia se han buscado alternativas más eficientes [como son las celdas solares *tándem*, con una eficiencia récord del 39.2% bajo iluminación *AM1.5G* [12, 11]], desafortunadamente, los costos de procesamiento sin comprometer la eficiencia aún son superiores a los de las *C-SSC* convencionales [13, 14, 15, 16], haciéndolas inadecuadas para la recolección de energía solar a gran escala, por tanto, se espera que este tipo de celdas solares ingresen al mercado en aplicaciones donde la eficiencia es de vital importancia, incluidos tejados y aplicaciones en fotovoltaica integrada para vehículos, en donde existen limitaciones de espacio [14]. De esta manera, las *C-SSC* son la mejor opción eficiencia-precio para recolección de energía solar en aplicaciones a gran escala [16], de ahí que, surge la idea de aprovechar la tecnología fotovoltaica ya bien establecida del silicio y simplemente acoplar un *dispositivo* alrededor de la celda, con el propósito de aumentar la eficiencia de la *C-SSC*. como resultado, para una potencia de salida

¹Las tecnologías de energía solar, incluyen a la energía fotovoltaica (conversión directa de la luz solar a electricidad, *PV*), la energía solar de concentración (la luz solar concentrada es convertida en calor y luego el calor es convertido en electricidad, *CSP*) y la energía térmica solar (la energía solar es captada y transformada directamente en energía térmica, aumentando la temperatura de algún *fluido de trabajo*, *STE*).

²Levelized Cost of Electricity

³Crystalline Silicon Solar Cell

⁴Límite de *Shockley-Queisser*.

determinada, una mayor eficiencia de las celdas se traduce directamente en un sistema fotovoltaico más pequeño y, por lo tanto, menos costoso, lo que reduce directamente el *LCOE*, haciendo que las *C-SSC* alcancen la *grid parity* en un número mayor de regiones geográficas [5]. La manera más barata y sencilla de aumentar la eficiencia de una *C-SSC*, es solucionando sus limitaciones físicas, estas son, el *desajuste espectral* y la *intensidad de radiación solar* [17]:

I El *desajuste espectral* refiere a la cantidad de irradiancia solar que puede absorber la *C-SSC*, para un espectro solar *AM1.5G*, el desajuste espectral representa pérdidas del 50% respecto a la energía solar total disponible (ver Figura 1.2A).

II La *intensidad de radiación solar* es el valor que resulta de integrar la irradiancia solar, usando la irradiancia solar del estándar *AM1.5G* (Figura 1.2A), obtenemos una intensidad de radiación solar, $H=1 \text{ sol}=1 \text{ kW}/\text{m}^2$, este valor representa la cantidad de energía por unidad de área por unidad de tiempo que llega a la superficie de la tierra, por tanto, en general, cualquier celda solar (no solo las *C-SSC*) está limitada a absorber energía solar con una razón de 1 sol.

Para tratar con el *desajuste espectral*, se utilizan los dispositivos de conversión de longitud de onda, esta clase de dispositivos tienen la función de absorber los fotones que no puede absorber la *C-SSC* (regiones Azul y Roja en Figura 1.2A), y remitirlos en la región de absorción de la *C-SSC* (región verde en Figura 1.2A). Los dispositivos de conversión de longitud de onda funcionan de acuerdo con tres mecanismos principales (Figura 1.2B): *DS*⁵ [absorción de un fotón de energía E seguido de la emisión de un fotón de energía menor], *QC*⁶ [absorción de un fotón de energía E seguido de la emisión de dos fotones con energía $\sim E/2$] y *UC*⁷ [absorción de dos fotones de energía E seguido de la emisión de un fotón con energía $\sim 2E$]. Idealmente lo que se busca en los materiales de conversión de longitud de onda, es que emitan luz con una longitud de onda lo más cercana posible a $\lambda = 1117 \text{ nm}$, i.e. la longitud de onda asociada al band gap de la *C-SSC* ($E_g=1.11 \text{ eV}$), esto para minimizar las pérdidas por termalización de fotones [17].

Respecto al problema de la *intensidad de radiación solar*, la solución más eficiente es usar un *concentrador solar luminescente* (*LSC*⁸, ver Figura 1.2C) [18, 19]. Este dispositivo consiste de una guía de onda [típicamente PMMA] que es dopada con materiales luminescentes [ya sea un tinte orgánico, QD⁹ o lantánido], la luz solar atraviesa la superficie de la guía de onda, inmediatamente esta luz es absorbida por el material luminescente que reemite la luz hacia la guía de onda, finalmente mediante reflexión total interna las superficies laterales de la guía de onda emiten luz con intensidades de radiación de hasta 100 soles [20, 17], ahí es en donde se instalan las *C-SSC*; sin embargo, en la práctica, nunca se llega a los 100 soles [21], una de las razones fundamentales de esta discrepancia, es la pérdida de fotones debido a reabsorción por parte de los materiales luminescentes [22, 23, 24, 25], para solucionar este problema, se deben buscar materiales luminescentes con una gran diferencia entre la longitud de onda de emisión y de absorción. Adicionalmente, se espera que los materiales luminescentes tengan: un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia [26, 27, 25] y que la longitud de onda de emisión sea similar a la longitud de onda de absorción de la celda solar ($\lambda = 1117 \text{ nm}$ para una *C-SSC*).

⁵Down Shifting

⁶Quantum Cutting

⁷Up Conversion

⁸Luminescent Solar Concentrator

⁹Quantum Dot

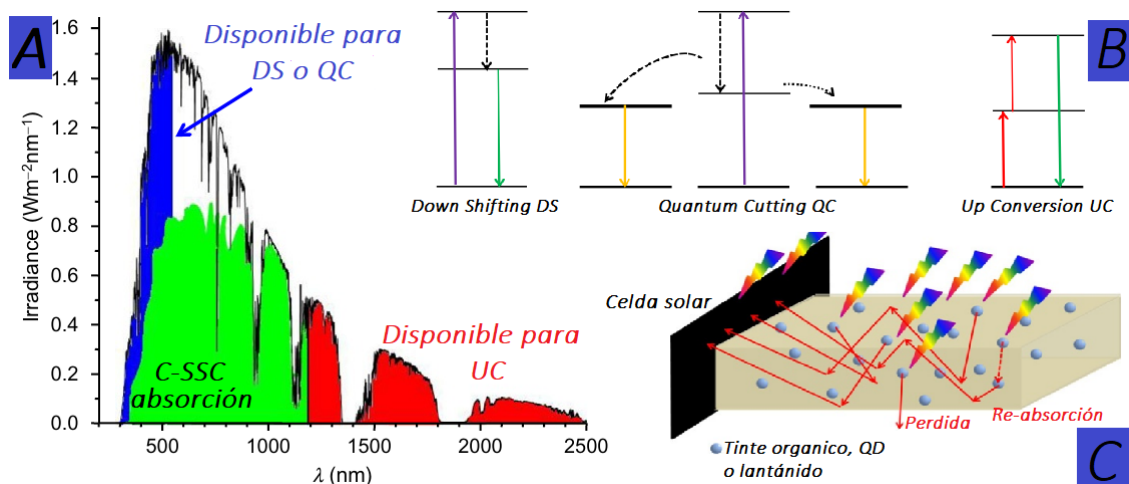


Figura 1.2: A En negro el espectro de irradiancia solar AM1.5 G, en color verde la fracción absorbida por una oblea de silicio (~ 48%), en color azul (región UV) la fracción del espectro solar disponible para ser recolectada vía DS o QC (~ 16% hasta 500 nm), en color rojo (región NIR) la fracción del espectro solar disponible para ser recolectada vía UC (~ 17%, en el rango de 1.2 a 2.5 μm). B Representación esquemática de los mecanismos principales de conversión de longitud de onda C Principio de funcionamiento de un LSC.

1.1 Quantum Cutting (QC)

En resumen, para hacer más competitivas económicamente a las C-SSC respecto a las fuentes de energía basadas en combustibles fósiles, se necesitan dispositivos que aumenten la eficiencia de la celda solar, y, las mejores opciones son los dispositivos de conversión de longitud de onda así como los LSC; para la construcción de estos dispositivos, se necesitan materiales luminiscentes con ciertas características, afortunadamente, existe un cierto tipo de material luminiscente que cumple los requisitos de ambos dispositivos a la vez, los materiales basados en el mecanismo de *Quantum Cutting* (QC) o también conocido como conversión descendente (DC¹⁰).

QC

El *Quantum Cutting*, fue sugerido teóricamente por primera vez en 1957 por D. L. DEXTER [28]; y se demostró experimentalmente por primera vez en 1974, al dopar una matriz de *Yttrium(III) fluoride* (YF₃) con el ión lantánido praseodimio Pr³⁺ [29, 30]. Este mecanismo sucede en varios materiales luminiscentes y estos los denominaremos como un QC^a [al usar el acrónimo QC, nos estaremos refiriendo ya sea al mecanismo de *Quantum Cutting* o al material *Quantum Cuttter*, según el contexto en el que se use]. Dicho esto, podemos definir a un *Quantum Cuttter* ideal como aquel que absorbe un fotón con energía $E_g = 2 \times E + \delta$, tal que:

- Si $\delta \geq 0$, entonces el *Quantum Cutting* tiene lugar y se emiten dos fotones con energía E .
- Si $\delta < 0$, entonces el *Quantum Cutting* no es propicio y ningún fotón es emitido.

como consecuencia, en un *Quantum Cuttter*

- La diferencia (Δ) entre la longitud de onda de absorción y la longitud de onda de emisión, es muy grande, y vale $\Delta = E_g - E = E + \delta$. En la literatura, el valor absoluto de Δ , $|\Delta|$, es conocido como *Stokes-shift*.
- Un alto rendimiento cuántico de fotoluminiscencia [$PLQY(\%)^b$]. El $PLQY(\%)$ de cualquier material se define como $PLQY(\%) = (\text{fotones emitidos}/\text{fotones incidentes}) \times 100\%$, y para un *Quantum Cuttter*, tenemos que los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia son muy altos, con valores ~ 200%.

aunque de manera general describimos al mecanismo de QC, el proceso físico exacto es más complicado que lo descrito aquí y en general depende de cada material.

^aQuantum Cuttter

^bPhotoluminescence Quantum Yield

¹⁰Down Conversion

1.1 Quantum Cutting (QC)

1.1.1 Iterbio trivalente (Yb^{3+})

Por tanto, un *QC* es un buen candidato para aumentar el rendimiento de las celdas solares en general, en este sentido, tenemos a los iones trivalentes de tierras raras, Ln^{3+} , que, poseen una gran cantidad de niveles electrónicos particularmente adecuados para actuar como materiales de conversión de longitud de onda [31, 32, 33]. Todos los iones Ln^{3+} (con la excepción de La^{3+} y Lu^{3+}) son luminiscentes y sus líneas de emisión $f-f$ cubren todo el espectro desde el UV (Gd^{3+}) hasta visible (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , etc) y el infrarrojo cercano o NIR¹¹ (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , etc) [32]. En particular para las C-SSC, es necesario que el ion Ln^{3+} emita en una longitud de onda, $\lambda \sim 1117 \text{ nm}$, además, si el lantánido tiene un solo pico de emisión, la eficiencia de la celda solar se puede aumentar aún más (*The Monochromatic Cell* [34]). Esto nos deja con un solo candidato, el ion Yb^{3+} , con transiciones ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ y fotoluminiscencia (PL¹²) en el rango de 950 nm a 1150 nm, generalmente con un pico alrededor de 980 nm ($E_{Yb} = 1.2651 \text{ eV}$). Esta emisión es ideal porque es solo un poco más energética que el *band gap* de la C-SSC, lo que minimiza las pérdidas térmicas.

Iones trivalentes de tierras raras

Las tierras raras (o lantánidos), son una serie de elementos caracterizados por llenar la subcapa electrónica $4f$, en referencia a su lugar en la tabla periódica, existen variaciones, una de ellas es definir a las tierras raras como los 15 elementos metálicos desde el lantano ($Z = 57$) hasta el lutecio ($Z = 71$), sin embargo, el lantano metálico no tiene ningún electrón $4f$ en el estado fundamental, además, el iterbio ($Z = 70$) es el primer metal para el que la subcapa $4f$ está llena y por tanto, generalmente se considera como el último miembro de la serie. En el sólido, las tierras raras se vuelven trivalentes (Ln^{3+}), con una configuración electrónica $[Xe]4f^{m-1}(5d6s)^3$, con algunas excepciones en la que los iones pasan a un estado divalente con configuraciones $[Xe]4f^m(5d6s)^2$, y elementos como el cerio y el terbio que son tetravalentes en algunos compuestos; sin embargo pueden volverse trivalentes al formar compuestos con otros elementos. Los electrones de la capa $4f$ parcialmente ocupada tienen una pequeña extensión radial en comparación con los electrones $5d$ y $6s$, por lo que se dice que están *blindados* i.e. están rodeados por los electrones $5d$ y $6s$, como consecuencia, los electrones $4f$ casi no interactúan con los otros electrones de valencia de las tierras raras, haciendo solo una pequeña contribución en los enlaces químicos y la mayoría de los electrones $4f$ pueden considerarse que no forman este tipo de enlaces. Así mismo, dado que la capa $4f$ se encuentra dentro de las capas externas de los electrones $5d$ y $6s$, esta los protege del núcleo, reduciendo así la energía de enlace de los electrones $5d$ y $6s$ con el núcleo facilitando así su ionización (un valor típico para el potencial de ionización es 6 de eV), siendo estos los electrones que participan en la formación de los enlaces químicos. En conclusión, desde un punto de vista químico, los metales trivalentes de tierras raras son muy similares debido a que la configuración de los electrones de valencia es casi idéntica en todos los lantánidos ($5d$ y $6s$) y desde un punto de vista espectroscópico las propiedades ópticas de los Ln^{3+} son causadas por las transiciones electrónicas $4f-4f$ [31, 32]

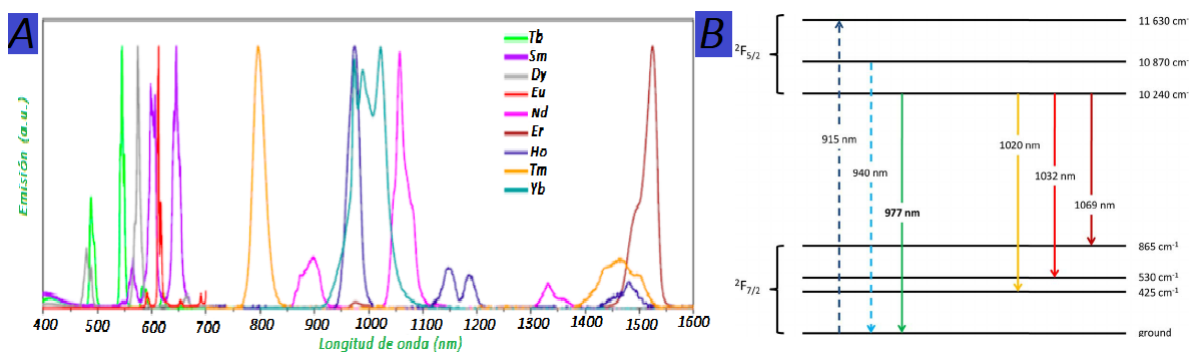


Figura 1.3: A Luminiscencia en los lantánidos trivalentes, desde el rango UV/Azul hasta el NIR. B Emisiones típicas del Yb^{3+} .

¹¹Near Infrared

¹²Photoluminescence

1.1.2 Perovskitas $CsPbX_3$

Pero, el Yb^{3+} no puede realizar por sí solo el mecanismo de QC , debido a que la excitación directa de los iones Ln^{3+} rara vez producen materiales altamente luminiscentes, por tanto, es necesario dopar una *Matriz* (o red anfitriona) con Yb^{3+} , de manera tal que, la luz solar sea absorbida por la matriz, siguiente, la energía se transfiere no-radiativamente al estado $^2F_{5/2}$ del ion lantánido, y finalmente, el ion Yb^{3+} emite luz al decaer a su estado base $^2F_{7/2}$ [35]. Por consiguiente, parece razonable que la matriz sea un semiconductor o un aislante, y dicha matriz deberá cumplir una serie de requisitos:

- Como primer requisito, para poder sostener el proceso de QC , la matriz deberá absorber en un nivel de energía $E_g = 2 \times E + \delta$, con $\delta \geq 0$ y $E = E_{Yb} = 1.2651 \text{ eV}$. Es decir, la matriz debe de absorber luz con energías $E_g \geq 2.5302 \text{ eV}$ o con longitudes de onda $\lambda_g \leq 490 \text{ nm}$.
- Segundo, el Yb^{3+} entrará en la matriz sustituyendo a algún catión, este catión deberá tener un número de oxidación 3+, para evitar vacancias debidas a compensación de carga.
- El radio iónico de Shannon del catión mencionado en el punto anterior deberá ser mayor al del Yb^{3+} ($r_{Yb} = 0.868 \text{ \AA}$). Si el radio iónico de Shannon del catión fuera más pequeño que el del Yb^{3+} , el iterbio trivalente no podría entrar en un espacio tan pequeño.
- Por último, todos los iones Ln^{3+} incluyendo al iterbio trivalente prefieren redes anfitrionas con números de coordinación $N_c \geq 6$ [36, 37]

No obstante, encontrar una matriz que cumpla todos los requisitos resulta difícil, debido a que los semiconductores tradicionales, como $CdSe$, CdS , Si , $GaAs$ e InP , ofrecen un entorno de coordinación tetraédrico ($N_c = 4$) [37] y los aislantes, con números de coordinación adecuados $N_c = 8$ o 9 , absorben luz con energías $> 4.1327 \text{ eV}$ ¹³ (esta es la energía máxima de los fotones solares en la superficie terrestre) lo que los hace inadecuados para la recolección de luz solar.

Radio iónico de Shannon

Los radios iónicos de Shannon o radios iónicos efectivos, están basados en una evaluación empírica de las distancias interatómicas en casi 1000 compuestos, y son la opción típica para los radios iónicos porque proporcionan el radio iónico en función del ion, el estado de oxidación y el número de coordinación para la mayoría de los elementos, por tanto, generalmente se acepta que corresponden más estrechamente a los tamaños físicos reales de los iones en un cristal [39].

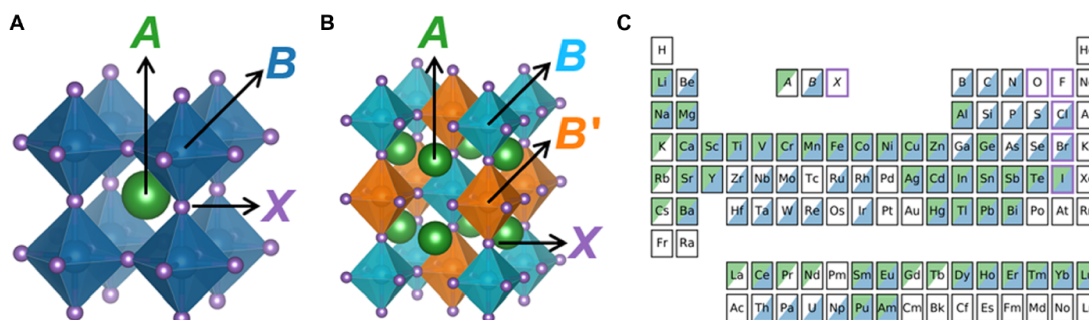


Figura 1.4: Estructura y composición de la perovskita. **A** ABX_3 ; estructura cúbica de perovskita ($Pm\bar{3}m$). **B** $A_2BB'X_6$; estructura de perovskita doble de sal de roca ($Fm\bar{3}m$). **C** Mapa de los elementos que ocupan los sitios A , B y X dentro de los 576 compuestos caracterizados experimentalmente como perovskita o no perovskita en condiciones ambientales y reportados en [40, 41, 42]. El sitio B está rodeado por 6 iones X , por tanto, tiene un número de coordinación igual a seis.

¹³Dependiendo el autor, el band gap límite puede cambiar, una definición reciente establece que los aislantes tienen band gaps $> 5 \text{ eV}$ [38].

1.1 Quantum Cutting (QC)

Afortunadamente, existe un grupo de semiconductores que cumple estos requerimientos, las perovskitas $CsPbX_3$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$). Estas tienen un número de coordinación ideal ($N_c = 6$ para el plomo), un radio iónico de Shannon solo un poco mayor que el del iterbio ($r = 1.19 \text{ \AA}$ para el plomo) y un band gap ajustable en el espectro visible (Tabla 1.1). Como primera aproximación, se predice que el plomo será reemplazado por el iterbio, debido a que los demás iones poseen radios iónicos de Shannon $> 1.8 \text{ \AA}$, que son mucho mayores que el del Yb^{3+} . De la Figura 1.5, notamos que las perovskitas que cumplen con la condición $E_g \geq 2.5302 \text{ eV}$ son las del tipo $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3$ ($0 \leq \chi \leq 0.74$). Por lo tanto, este tipo de perovskitas son huéspedes casi-ideales para el dopaje con iones Yb^{3+} , la única limitante es el ion al que el iterbio va a reemplazar, el Pb^{2+} , con un número de oxidación diferente a $3+$, por tanto, al introducir el iterbio trivalente en la matriz de perovskita, se crearan vacancias debido a compensación de carga, lo que podría resultar en pérdida de cristalinidad y recombinación no radiativa asistida por defectos. Sin embargo, las perovskitas poseen una propiedad llamada *tolerancia a los defectos*, que les permite conservar sus propiedades ópticas incluso con una gran cantidad de defectos [43, 44]. Por tanto, las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$ son los candidatos ideales para la a creación de *Quantum Cutters* que aumenten la eficiencia de las C-SSC.

Perovskitas

Las perovskitas, con fórmula química ABX_3 , fueron reportadas por primera vez en 1958 por Møller [45] y se definen como cualquier compuesto ABX_3 con una red de octaedros BX_6 que comparten esquinas rodeando un catión A , el radio iónico de Shannon del catión A debe ser mayor al del catión B . Los cationes, A y B , tienen números de coordinación 12 y 6 respectivamente (representando básicamente el número de iones X que son primeros vecinos), y estos pueden extenderse por toda la tabla periódica mientras que el anión X , es típicamente un calcógeno o halógeno (Figura 1.4C) [46]. En la fórmula ABX_3 , la entidad A decide predominantemente la estabilidad estructural y la centrosimetricidad, mientras que B y X , gobiernan las propiedades electrónicas de estos compuestos [47]. La *perovskita ideal* o perovskita cubica (Figura 1.4A), se define como aquella perovskita en la que todos los ángulos formados por la unión $X - B - X$ sean ángulos rectos o de 180° . Del modelo de *perovskita ideal* se observa que los iones A , B , X son compartidos por 8, 1, 2 celdas unitarias respectivamente, por tanto en la celda unitaria hay $8 \times (1/8)A$ iones, $1 \times (1/1)B$ iones y $6 \times (1/2)X$ iones, resultando en la fórmula química característica de las perovskitas, ABX_3 . Las perovskitas totalmente inorgánicas del tipo $CsPbX_3$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$) o *HaPs*, son un grupo de semiconductores de band gap directo con aplicaciones en diversas áreas: fabricación en leds cubriendo todo el espectro visible [48, 49, 50], láseres [51] y fotodetectores [52], todo esto debido a sus excepcionales propiedades ópticas [53]. Además, en el área fotovoltaica han tenido un crecimiento más rápido que cualquier otra tecnología [11] (NREL 2021), han pasado de una eficiencia del 3-4% [54] a actualmente un 25.5% [55] y un 30% en configuraciones híbridas *Perovskita/Si* [56, 57, 58, 59].

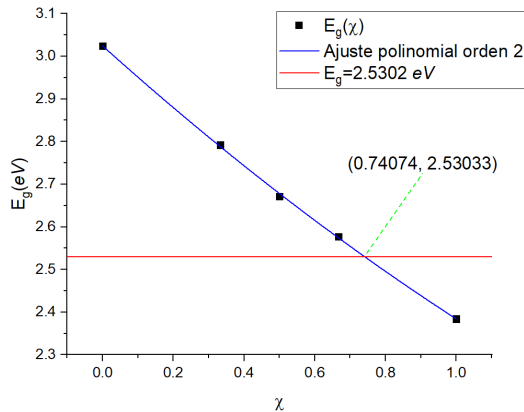


Figura 1.5: Valores de $\chi \in [0, \sim 0.74]$ para los cuales la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3$ tiene un band gap $E_g \geq 2.5302 \text{ eV}$. Datos en color negro tomados de la Tabla 1.1.

Muestras	$\lambda_g (nm)$	$E_g (eV)$
$CsPbCl_3$	410	3.0239
$CsPbCl_2Br_1$	444	2.7923
$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$	464	2.6720
$CsPbCl_1Br_2$	481	2.5775
$CsPbBr_3$	520	2.3842
$CsPbBr_2I_1$	587	2.1121
$CsPbBr_{1.5}I_{1.5}$	631	1.9648
$CsPbBr_1I_2$	660	1.8785
$CsPbI_3$	700	1.7711

Tabla 1.1: Primer pico de emisión λ_g y band gap E_g asociado de perovskitas $CsPbX_3$ tras la excitación con luz UV a 360 nm . Valores tomados de [60].

1.2 El compuesto $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$

Debido a que la investigación de las perovskitas $CsPbX_3$ se ha intensificado en los últimos años (producto de su gran variedad de aplicaciones); solo recientemente, las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ ($0 \leq \chi \leq 0.74$) se han dopado con Yb^{3+} , mostrando una absorción de luz ajustable en el rango de 3.02 eV a 2.53 eV debido a la matriz $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ y una fotoluminiscencia en el infrarrojo cercano (NIR-PL)¹⁴ centrada en 980 nm (1.2651 eV) propia del Yb^{3+} , además con $PLQYs \sim 200\%$ debido a un *Quantum Cutting* altamente eficiente. Combinado estas características con la gran sección transversal de absorción que poseen las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ en la región azul-UV del espectro solar [61]¹⁵, hacen del compuesto $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ el candidato ideal para la fabricación de *QCs* y *LSCs*. Interesante, el mecanismo de *QC* en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ ha sido observado en Nanocristales (*NCs*)¹⁶, puntos cuánticos (*QDs*)¹⁷ [62, 63, 64, 62, 61, 65], *QDs* [66, 67], polvos [68], películas [69, 70, 71] y en cristales individuales [72], por tanto, desde una perspectiva fundamental, el mecanismo de *quantum cutting* en esta clase de materiales no es un efecto mediado por características exclusivas de los *NCs* y *QDs*, mostrando en cambio que es una propiedad intrínseca del material en sí.

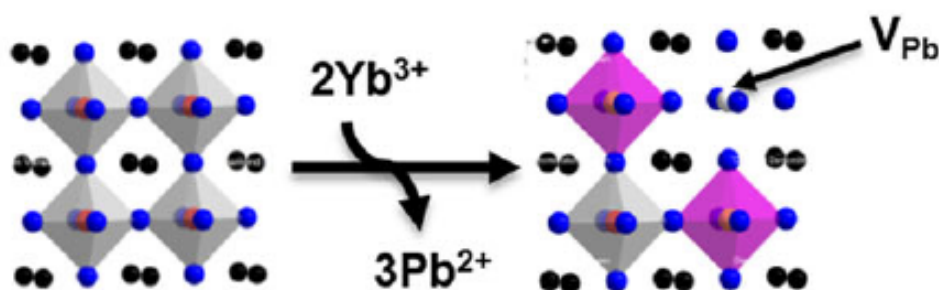


Figura 1.6: Compensación de carga en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ [61].

1.3 Vacancia de plomo inducida por compensación de carga

Al crear las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, la primera interrogante es por cual ion va a entrar el Yb^{3+} , mirando los radios iónicos de Shannon de la Tabla 4.8 nos damos cuenta que el Pb^{2+} es el mejor candidato, pero, esta sustitución vendría acompañada de vacancias de plomo V_{Pb} . Específicamente, las vacancias se crearían al sustituir tres iones Pb^{2+} por dos iones Yb^{3+} , para garantizar la neutralidad de carga (Figura 1.6). Par validar esta hipótesis, Gencai Pan et al. [65] realizaron un estudio de primeros principios (enfocados en defectos) usando *DFT*¹⁸. Encontraron que la energía de formación de la vacancia de plomo V_{Pb} en función del nivel de Fermi es siempre la más baja en comparación otros tipos de defectos, independientemente de si las cantidades de *Pb* son altas o deficientes. Lo que indica que los iones lantánidos tenderían a ocupar el sitio Pb^{2+} . Otra interrogante no tan obvia, es cual es la configuración que va a tener el defecto $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ dentro de la red. En este sentido, Xiyu Li et al. [73] compararon las energías de cinco configuraciones aleatorias para este defecto y encontraron que la configuración *RA* (Figura 1.7b) era la más estable de todas debido a que distorsionaba la menor cantidad de octaedros posibles, a saber, nueve octaedros distorsionados en comparación con los diez octaedros que distorsionaba la configuración lineal de la Figura 1.7c.

¹⁴Photoluminescence-Near Infrared

¹⁵p.e. $\sigma = 4.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ para *NCs* de perovskita $CsPbCl_3$

¹⁶Nanocrystals

¹⁷Quantum Dots

¹⁸Density Dunctional Theory

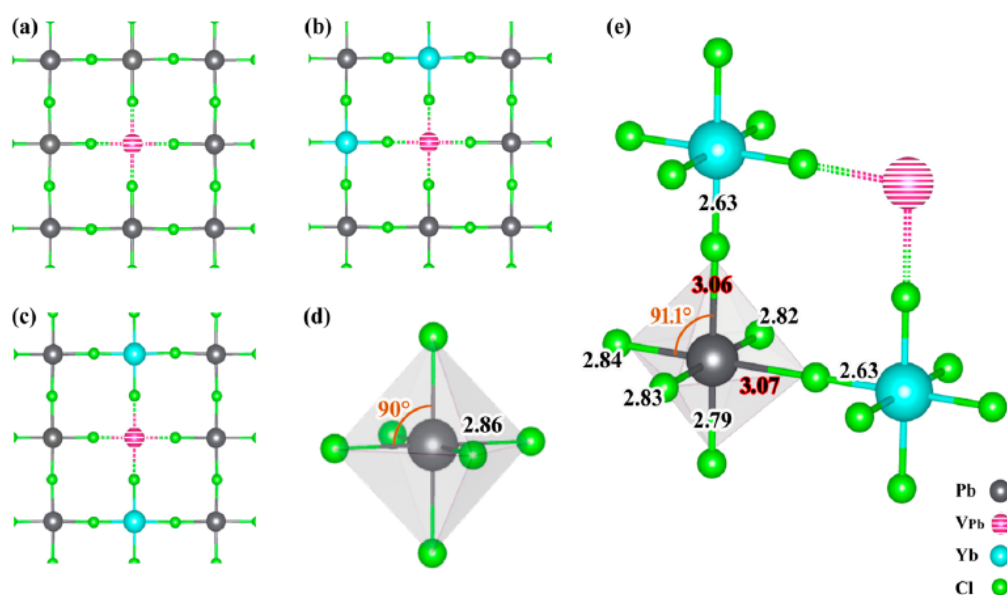


Figura 1.7: **a** Vacancia de plomo rodeada de solo iones de plomo. **b** Vacancia de plomo en la configuración de ángulo recto (RA) $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$. **c** Vacancia de plomo en la configuración lineal $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$. **d** Esquema atómico del octaedro de $PbCl_6$ en la perovskita $CsPbCl_3$ sin dopar. **e** Esquema atómico de la configuración RA en la perovskita $CsPbCl_3$ dopada con Yb^{3+} . Para más claridad, se omiten los átomos de Cs [73].

1.4 Mecanismo de QC

En base al defecto " $RA Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ ", se han propuesto dos mecanismos para explicar el fenómeno de QC: el primer modelo es un mecanismo de transferencia de energía escalonada [65], tal mecanismo involucra un estado trampa profundo inducido por el defecto, posicionado exactamente en la mitad del band gap, el segundo modelo implica un estado trampa poco profundo también inducido por el defecto (Figura 1.8). La evidencia teórica tanto como experimental sugieren que el segundo modelo es el correcto [72, 61, 73] y se da en varios pasos consecutivos:

1. Primero, el defecto crea un estado trampa poco profundo bien posicionado enérgicamente justo debajo de el mínimo de la banda de conducción (CBM ¹⁹). Después, la foto-excitación de la matriz $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ (flecha negra hacia arriba), crea un excitón, seguido, el estado trampa captura la energía del excitón en la escala de los picosegundos. Esta es la causa del fenómeno de QC altamente eficiente, ya que los demás procesos de desactivación excitónica (radiativos y no radiativos) se dan en la escala de los nanosegundos, por tanto no pueden competir con el proceso de corte cuántico [70]. Adicionalmente, se ha sugerido que la proximidad del ion Pb^{2+} al defecto $RA Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ (Figura 1.7e) así como su gran densidad de electrones, son los responsables del buen posicionamiento energético de el estado trampa debajo del CBM [73].
2. El estado trampa inducido por el defecto actúa como *donor* y transfiere su energía a los dos iones Yb^{3+} acoplados al defecto en la escala de los nanosegundos [72]. Esta transferencia se da de manera simultánea a los dos iones Yb^{3+} debido a su proximidad en el defecto. Seguido, se da una intensa luminiscencia en el NIR debido a la transición ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ en los iones lantánidos Yb^{3+} (flechas rojas hacia abajo).

¹⁹Conduction Band Minimum

Por tanto, idealmente, tras la excitación de la matriz $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ con un fotón de energía $3.02\text{ eV}-2.53\text{ eV}$, el defecto $RA\ Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ emite simultáneamente dos fotones en $\sim 980\text{ nm}$. Adicionalmente, existen otros procesos de QC considerados como convencionales, que también involucran a la matriz $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ y necesitan de otros iones lantánidos [74, 66, 67]. Por ejemplo, con iones Ce^{3+} que actúan como donantes de energía y los iones Yb^{3+} actuando como aceptores de energía. Pero los detalles de estos tipos de QC adicionales, quedan fuera del alcance de este trabajo, aunque, se podrían considerar para trabajo futuro.

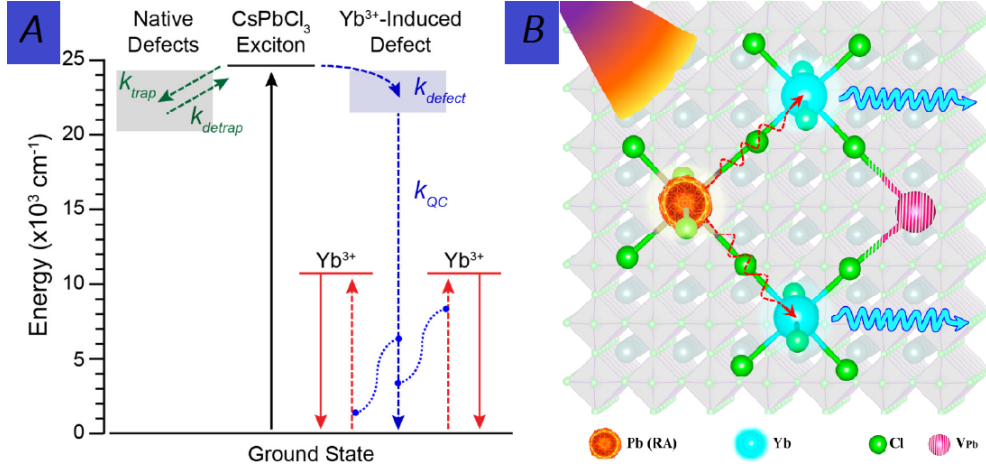


Figura 1.8: **A** Niveles de energía involucrados en el mecanismo de QC para las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ [61]. Las flechas continuas indican procesos radiativos y las flechas discontinuas indican procesos no radiativos. $1/k_{defect} \sim 10\text{ ps}$ es el tiempo de desactivación no radiativa desde el estado excitado al estado trampa [61], $1/k_{QC} \sim 7\text{ ns}$ es el tiempo de desactivación no radiativa desde el estado trampa a los dos iones Yb^{3+} [72], y, adicionalmente tenemos el tiempo de desactivación radiativa de los iones lantánidos $\sim 2\text{ ms}$ [61]. **B** Ilustración del mecanismo de QC para las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ [73].

1.5 Saturación de la PL

La combinación de la gran sección transversal de absorción de la matriz $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ y el largo tiempo de vida del estado excitado (del orden de 2 ms) en el Yb^{3+} generan una saturación en la fotoluminiscencia conforme aumenta el flujo de fotones de excitación [63, 75, 70], lo que viene acompañado de una reducción en el $PLQY$ a grandes flujos de fotones de excitación (Figura 1.9A). Además, este efecto de saturación se observa tanto en películas [70] como en NCs, QDs [61], por tanto, así como el mecanismo de QC , la saturación de PL es una propiedad intrínseca de la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, lo que sugiere que el mecanismo de saturación está involucrado en algún proceso de transferencia de energía propio del QC altamente eficiente. En particular, para el flujo de fotones en la región UV-Azul ($280-490\text{ nm}$) del espectro solar $AM1.5G$ [$\sim 3.4 \times 10^{16}\text{ fotones} \times s^{-1} \times cm^{-2}$] el $PLQY$ de una película $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ se reduce de 193% (medido al flujo de fotones más bajo en la Figura 1.9A) a solo un 30% [70]. En este escenario, Christian S. Erickson et al. realizaron un estudio bastante completo acerca de la saturación de la PL en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ [63]. Determinaron el efecto de varias variables, como son concentración de Yb^{3+} y el valor de χ en $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$. Para realizar su estudio usaron una variable más general que el flujo de fotones, utilizaron la razón de fotones absorbidos en la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$, k_{ex} , en unidades de fotones/segundo:

$$k_{ex} = \sigma(\chi) \times f \quad (1.3)$$

1.5 Saturación de la PL

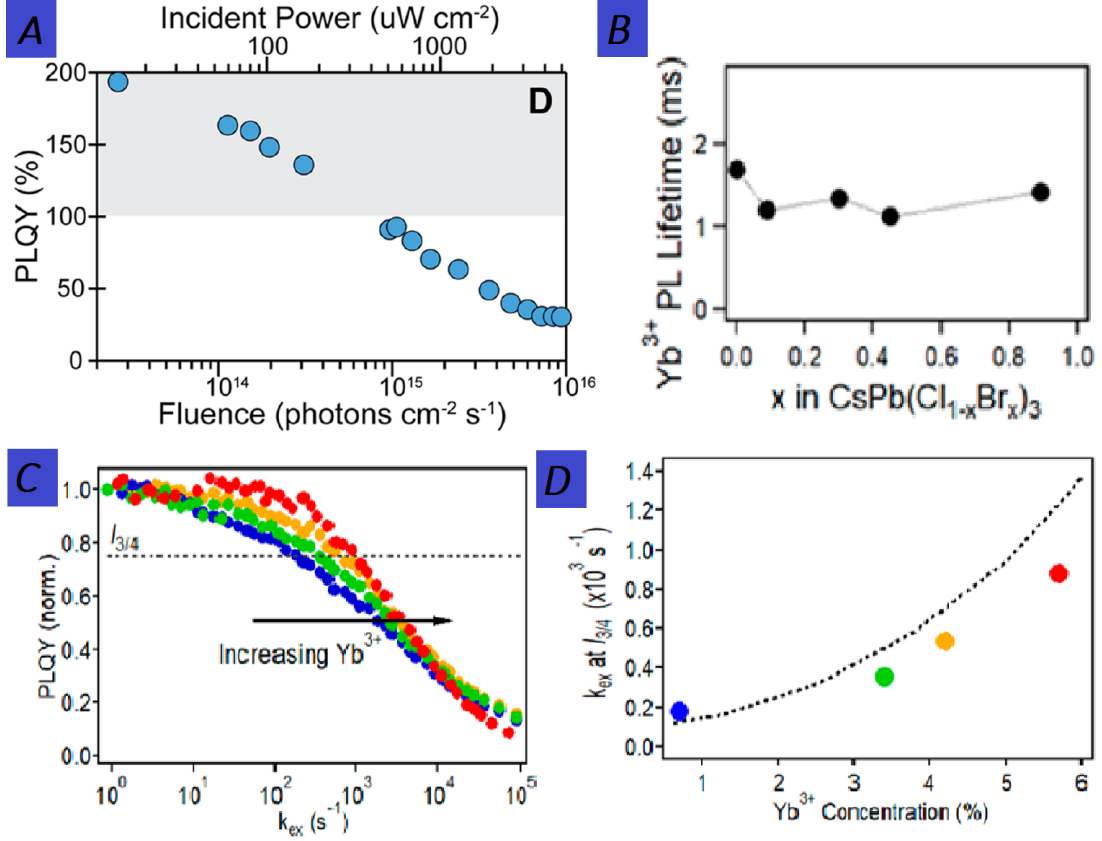


Figura 1.9: **A** Saturación de la PL con el aumento del flujo de fotones de excitación, lo que resulta en una disminución del PLQY [70]. **B** Variación del tiempo de vida en la desactivación radiativa del Yb^{3+} como función de χ en $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ [63]. **C** PLQY vs k_{ex} para diferentes concentraciones de Yb: 0.7% (azul), 3.4% (verde), 4.2% (naranja) y 5.7% (rojo), todas normalizadas al PLQY medido en el valor más bajo de k_{ex} . La línea negra representa una reducción del 75% del PLQY inicial ($I_{3/4}$). **D** Grafica de k_{ex} a $I_{3/4}$ vs concentración de Yb^{3+} [63].

donde $\sigma(\chi)$ es la sección transversal de absorción en unidades de cm^2 que depende únicamente en el valor de χ de las perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ i.e. del band gap del material y f es el flujo de fotones incidentes sobre la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ a una cierta longitud de onda (en unidades de fotones $\times s^{-1} \times cm^{-2}$), además el $PLQY \propto I_{Yb}/k_{ex}$ (I_{Yb} es la PL-NIR integrada). El estudio revela que la saturación de la PL se debe a un proceso de desactivación no radiativa en la escala de los picosegundos. Tal proceso se da cuando se trata de excitar un ion Yb^{3+} previamente excitado, es decir, cuando el iterbio trivalente se encuentra en el estado excitado $^2F_{5/2}$, por tanto, el Yb^{3+} adquiere una energía $E_g + E_{5/2}$ y esta se pierde mediante un proceso de desactivación no radiativa. En conclusión, debido al gran tiempo de vida de la desactivación radiativa del ion Yb^{3+} , cuando la tasa de absorción de fotones (k_{ex}) crece demasiado, las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ se siguen excitando pero no tienen iones Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$ en su estado base) disponibles para realizar el QC por tanto transfieren su energía a los iones Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$ en su estado excitado) que finalmente se desexcitan no radiativamente. También encontraron que la saturación en la PL ocurre para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, debido a que el largo tiempo de vida del Yb^{3+} varía muy poco con el band gap (Figura 1.9B) y a que el nivel de energía asociado a la desactivación no radiativa se *ajusta* al band gap de la perovskita. Contrario a este último hecho, se descubrió que la saturación en la PL cambia según la concentración de Yb^{3+} , en concreto, a mayores concentraciones de Yb^{3+} la saturación en la PL es menor.

Para validar esa hipótesis, recolectaron datos de $PLQY$ vs k_{ex} para diferentes concentraciones de Yb^{3+} . Normalizando el $PLQY$ al valor más alto para cada concentración de Yb^{3+} , observaron los valores de k_{ex} necesarios para disminuir el $PLQY$ un 75% de su valor inicial ($I_{3/4}$). Y, se encontró que el valor de k_{ex} necesario para llegar a una saturación $I_{3/4}$ es más grande a mayores concentraciones de Yb^{3+} (Figura 1.9C,D). Por último, Christian S. Erickson et al. proponen un método para mitigar la saturación en la PL : disminuyendo la tasa de fotoexcitación por cada Yb^{3+} , esto se logra al apilar varias capas de perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ con diferentes valores de E_g , de manera que el flujo solar que golpea cualquier capa inferior dada es menor comparado con las capas superiores, reduciendo así la saturación.

1.5.1 Incorporación practica en dispositivos

Para fabricar ya sea un *Quantum Cutter* o un *LSC* en base a perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ es necesario tomar en cuenta la saturación de la PL que disminuye directamente el $PLQY$. Pero, esta saturación está en función de k_{ex} y de la concentración de Yb^{3+} , fijando este último parámetro, solo nos queda la dependencia en la cantidad de fotones que absorbe la matriz perovskita $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$. Por tanto, de acuerdo con la Ecuación 1.3, la saturación en la PL depende de la sección transversal de absorción $\sigma(\chi)$ y del flujo disponible f de fotones solares. La sección transversal de absorción varía ligeramente con χ de acuerdo con la Figura 1.10A; en donde se calculo k_{ex} con el mismo valor de σ para todas las muestras, por tanto, k_{ex} es proporcional al flujo y si hubiera algún cambio significativo en $\sigma(\chi)$ las curvas no se deberían de superponer. Con respecto a el flujo disponible de fotones solares, esta cantidad aumenta conforme el *band gap* de la perovskita disminuye, debido a que las perovskitas de menor *band gap* pueden absorber luz en un rango mayor de longitudes de onda. A modo de comparación se muestran los valores de k_{ex} para las perovskitas $CsPbCl_3$ y $CsPb(Cl_{0.25}Br_{0.75})_3$ en la Figura 1.10A como líneas horizontales en color negro. Sin embargo, el flujo de fotones en la superficie terrestre cambia demasiado dependiendo de la zona geográfica, día del año, hora del día, nubosidad, etc, por tanto, se necesitan estudios más puntuales usando espectros solares medidos en una determinada región y periodo de tiempo específico, a modo de calcular el nivel de saturación en la PL de una manera más precisa.

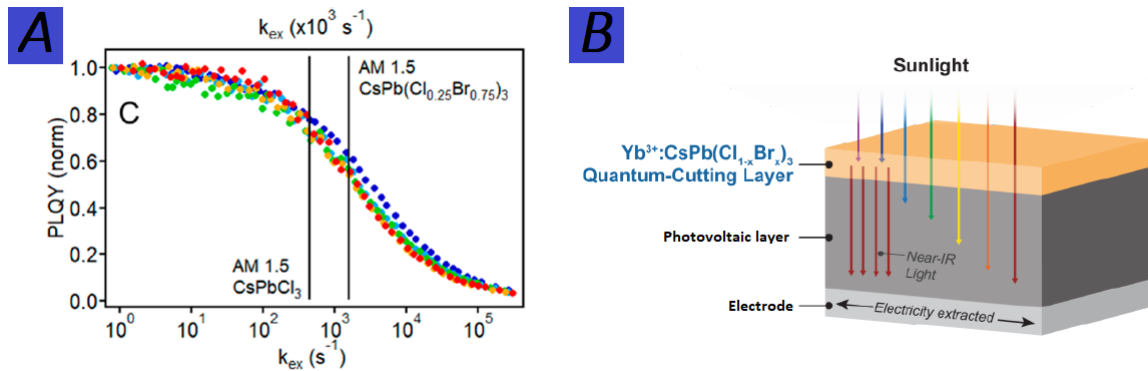


Figura 1.10: **A** Variación del $PLQY$ medido para muestras $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ con diferentes *band gap*, $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ en azul y $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ en los demás colores. Valores de k_{ex} estimados para el flujo disponible de fotones solares en las perovskitas $CsPbCl_3$ y $CsPb(Cl_{0.25}Br_{0.75})_3$ [63]. **B** Incorporación de un dispositivo *QC* del tipo $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ sobre en una celda solar [76].

Predicción teórica

Matthew J. Crane et al. realizaron un estudio de primeros principios para calcular la mejora en la eficiencia de una $C-SSC$ al acoplarle la perovskita como QC ($E_g = 2.53 \text{ eV}$) como en la Figura 1.10B [15]. Estudios similares ya se habían realizados en el pasado para QCs más generales [77], sin embargo, este estudio incorpora dos características novedosas: **1.** Usa un espectro solar medido en la ciudad de *Seattle, WA (USA)* obtenido vía la base de datos nacional de radiación solar (*NSRDB*) en *USA* [78] y **2.** Toma en cuenta la saturación por PL de acuerdo con lo previamente discutido sobre el trabajo de Christian S. Erickson et al [63]. Como resultado final, obtuvieron que el aumento anual en la eficiencia de la celda solar debido a la incorporación del $QC-CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$ es de un 15.0% (relativo). Lo que demuestra que la saturación de la PL no es un impedimento para el uso de las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$ como QCs bajo flujos de fotones del mundo real, aunque, enfatizan que aún se pueden lograr más ganancias en la eficiencia de la celda solar suprimiendo la saturación en la PL . En la Figura 1.11 se muestran los resultados obtenidos por Matthew J. Crane et al.

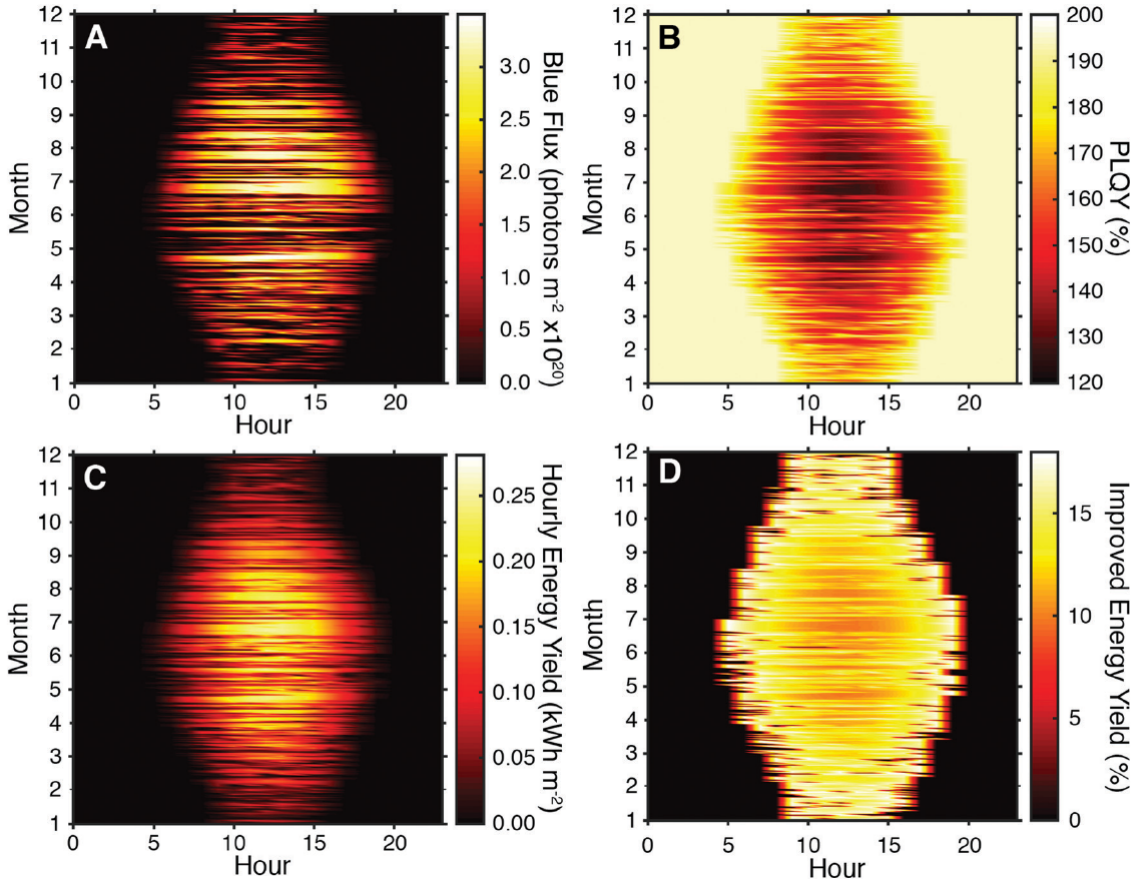


Figura 1.11: Flujo de fotones, f , tomado de la base de datos para el espectro solar de *Seattle, WA (USA)*. **A** Fotones solares absorbidos (k_{ex} de Ecuación 1.3) por hora en el material $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$ ($E_g = 2.53 \text{ eV}$) en el rango de 4.13 a 2.53 eV . **B** De acuerdo con los datos en A, se calcula el $PLQY$ de la perovskitas tomando en cuenta la saturación de la PL . **C** Energía entregada en $kWhm^{-2}$ (o en unidades de J/s) por la celda solar cuando está cubierta por un $QC-CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$. **D** Aumento relativo de la eficiencia energética de la celda solar con el $QC-CsPb(Cl_{1-\chi}Br_\chi)_3 : Yb^{3+}$ respecto a la celda solar sin el QC [15].

Dispositivos reales

Debido a que las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ tienen absorción en el UV-azul y emisión en el NIR con altos PLQYs, estas pueden encontrar aplicaciones en otro tipo de dispositivos diferentes a LSC y al QC. Por ejemplo, Ayumi Ishii y Tsutomu Miyasaka [71] construyeron un LED depositando una película $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, con emisiones en el NIR, un EQE de 5.9% y aplicaciones en dispositivos de visión nocturna, comunicación óptica, etc. En comparación con otros leds del mismo tipo, p.e. basados en QDs, este nuevo tipo de leds tiene una mayor recombinación radiativa debido a la tolerancia a defectos propia de las perovskitas (Figura 1.13A). Con respecto a las aplicaciones principales, Luo et al. [64] fabricaron el primer LSC basado en NCs $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ y encontraron que si este tipo de dispositivos se integran como ventanas de $1 m^2$ es posible generar una corriente cuatro veces más grande que el récord actual usando LSCs (Figura 1.13D). En cuanto a los Quantum Cutters (QCs), el grupo de Donglei Zhou et al. han realizado dos estudios en este campo, uno en 2017 [66] y otro en 2019 [67], ambos co-dopando la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ con varios lantánidos, pero siempre con la mayor contribución en el PLQY debido a la emisión NIR del Yb^{3+} . En los dos trabajos, recubrieron celdas solares (como venían de fabrica) con una capa de $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Ln^{3+}$, encontraron que el ancho optimo del recubrimiento debe de ser igual a $230 nm$, lo que equilibra la alta absorción de luz UV ($< 490 nm$) y la transparencia en la región visible e infrarroja²⁰, con esto obtuvieron recubrimientos que absorben 60-80% de la luz solar UV y con una transmitancia del 90% en la región visible e infrarroja. Las mejoras relativas en la eficiencia de la celda solar (PCE²¹), Δ , se resumen en la Tabla 1.2. Adicionalmente, complementaron su estudio con cálculos teóricos muy similares a los descritos en la Sección 1.5.1, y encontraron que la mejora del PCE experimental es aproximadamente un 20-30% inferior a la predicción teórica, esto era de esperarse ya que los cálculos teóricos no tienen en cuenta el acoplamiento óptico (OC²²), η_{OC} :

$$\eta_{OC} = \frac{\text{Número total de fotones emitidos por el QC}}{\text{Número total de QC-fotones absorbidos por el material fotovoltaico}} \times 100\% \quad (1.4)$$

este valor representa el porcentaje de fotones que son emitidos por el QC y reabsorbidos por el material fotovoltaico, para dispositivos reales, η_{OC} es menor al 100%.

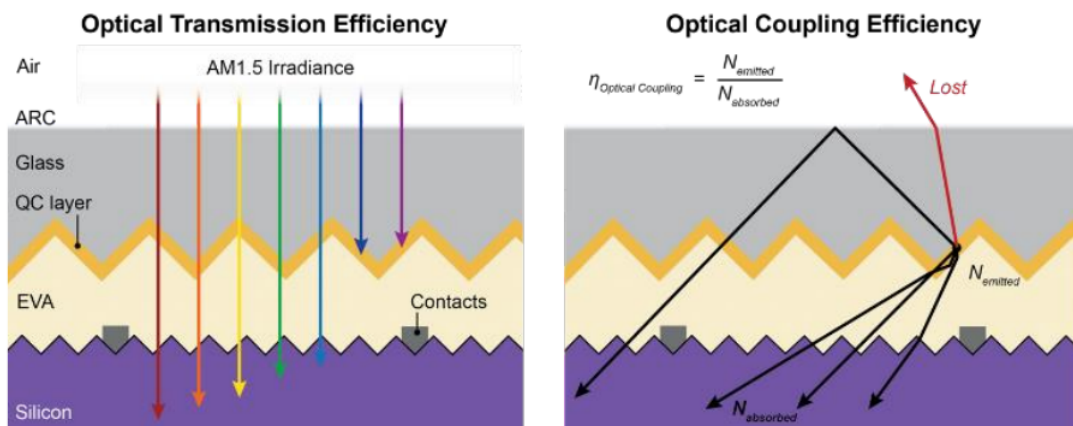


Figura 1.12: Acoplamiento óptico, η_{OC} , de un capa QC incorporada en una C-SSC [76].

²⁰Es necesario este balance ya que el recubrimiento de perovskita debe ser transparente a la luz con longitudes de onda que la celda solar absorbe.

²¹Power Conversion Efficiency

²²Optical Coupling

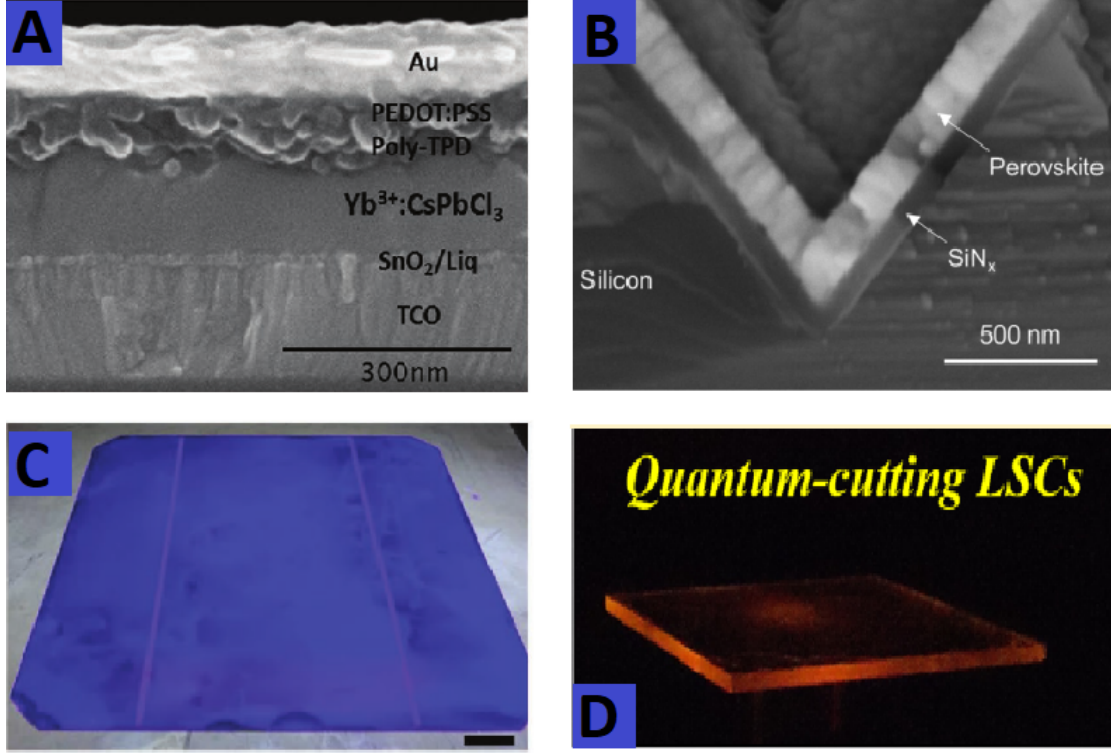


Figura 1.13: **A** LED-NIR fabricado a base de perovskitas cloradas dopadas con iterbio trivalente [71]. **B** Celda solar de silicio con una capa antirreflejante SiN_x , recubierta con un QC- $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ vía SSVD [69]. **C** Celda solar de silicio recubierta con un QC- $CsPbCl_{1.5}Br_{1.5} : Yb^{3+}(7.1\%)Ce^{3+}(2\%)$ [66]. Fotografía tomada mientras se irradiaba con luz AM1.5 G con un filtro de 400 nm. **D** LSC sensibilizado de 25 cm² fabricado a partir de NCS $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ dopados en una matriz de vidrio, con una eficiencia cuántica interna del 118% [64].

Perovskita	Celda	PCE Celda	PCE Celda-QC	Δ
$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5} : Yb^{3+}(7.1\%)Ce^{3+}(2\%)$	C-SSC	18.1%	21.5%	+ 16%
$CsPbCl_1Br_2 : Yb^{3+}(6\%)Pr^{3+}(4\%)Ce^{3+}(3\%)$	CIGS	15.9%	20.1%	+ 20.1%

Tabla 1.2: Mejora en el PCE de celdas solares de silicio (C-SSC) y de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (Copper-indium-gallium-selenide, CIGS) al recubrirlas con un QC de 230 nm. La ganancia porcentual en el PCE, Δ , se calcula $\Delta = [1 - (PCE \text{ Celda}) / (PCE \text{ Celda-QC})] \times 100\%$. El recubrimiento de la celda solar de silicio se muestra en la Figura 1.13C.

Un análisis Ray-Tracing independiente [76], para una C-SSC recubierta con un QC de perovskita $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ (Figura 1.12B), confirma valores de η_{OC} entre 70% y 80%, lo que concuerda reportado por Donglei Zhou et al. Por tanto, aumentar el valor de η_{OC} es deseable para obtener mejoras aún más grandes en el PCE de las C-SSC, una forma simple de hacer esto involucra el uso de dos capas antirreflejantes: una capa antirreflejante entre la C-SSC y el QC, la segunda capa antirreflejante entre el QC y el medio ambiente, esto en teoría tiene el efecto de que toda la luz que emita el QC sea absorbida por la C-SSC, i.e. un η_{OC} de 100% [17].



2. Planteamiento del problema y objetivos

Como ya se mencionó, el fenómeno de *QC* se ha observado en películas, *NCs*, *QDs*, polvos, y cristales individuales; de estos, no todos reportan sus datos de *PLQY* explícitamente y otros no lo hacen. Con respecto a esta situación, se han recolectado todos los datos de *PLQY* disponibles en la literatura para todas las variaciones del compuesto $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, algunos valores de *PLQY* fueron medidos vía digitalización por lo que se esperan ciertos errores en el valor real del *PLQY*. La Figura 2.1 muestra todos estos datos, discriminando de acuerdo con tres grupos

- El primer grupo, son las perovskitas $CsPbCl_3$ dopadas con Yb^{3+} .
- El segundo grupo, son las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3$ ($0 < \chi \leq 0.75$), en donde el valor máximo de χ difiere ligeramente de 0.74, que es lo que se había encontrado en el Capítulo 1.
- El tercer grupo son las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ que adicionalmente se dopan con otro ion (Cr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}) o combinaciones de estos.

Con respecto al tercer grupo de perovskitas, funcionan de acuerdo con mecanismos de *QC* distintos al descrito en la Sección 1.4, en la literatura es común encontrar a estos mecanismos de *QC* como *mecanismos QC convencionales*. Aunque los mecanismos de *QC* no son los mismos, la saturación de la *PL* también se observa en este grupo, debido a que este efecto es causado por los largos tiempos de vida del Yb^{3+} . Un caso interesante es el estudio de Nan Ding et al. [74] en la que las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ en forma de *QDs*, se co-doparon con Cr^{3+} y Ce^{3+} , encontraron que la intensidad de *PL* de los *QDs* $CsPbCl_3$ disminuía un 95 % de su valor original después de 250 días y para los *QDs* $CsPbCl_3 : Cr^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+}$ la *PL* disminuía solo un 2% de su valor original después de 300 días. Y aún más interesante, pasaron de un *NIR-PLQY*¹ = 75 % en las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ a un *NIR-PLQY* = 175 % en el compuesto $CsPbCl_3 : Cr^{3+}, Ce^{3+}, Yb^{3+}$. Similarmente, otro grupo encontró que el *PLQY* de las perovskitas $CsPbClBr_2 : Yb^{3+}$ aumenta de 137% a 173 % al co-doparlo con otros lantánidos (Pr^{3+} , Ce^{3+}) [67]. Por tanto la incorporación de otros iones (lantánidos o no lantánidos como el Cr^{3+}) puede hacer un *boost* en el *NIR-PLQY* de las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, lo que es deseable, sin embargo, trabajar con este grupo de perovskitas excede los objetivos fundamentales de este trabajo de Tesis, por lo que, solo se usará Yb^{3+} como elemento de dopaje.

¹Near-Infrared Photoluminescence Quantum Yield

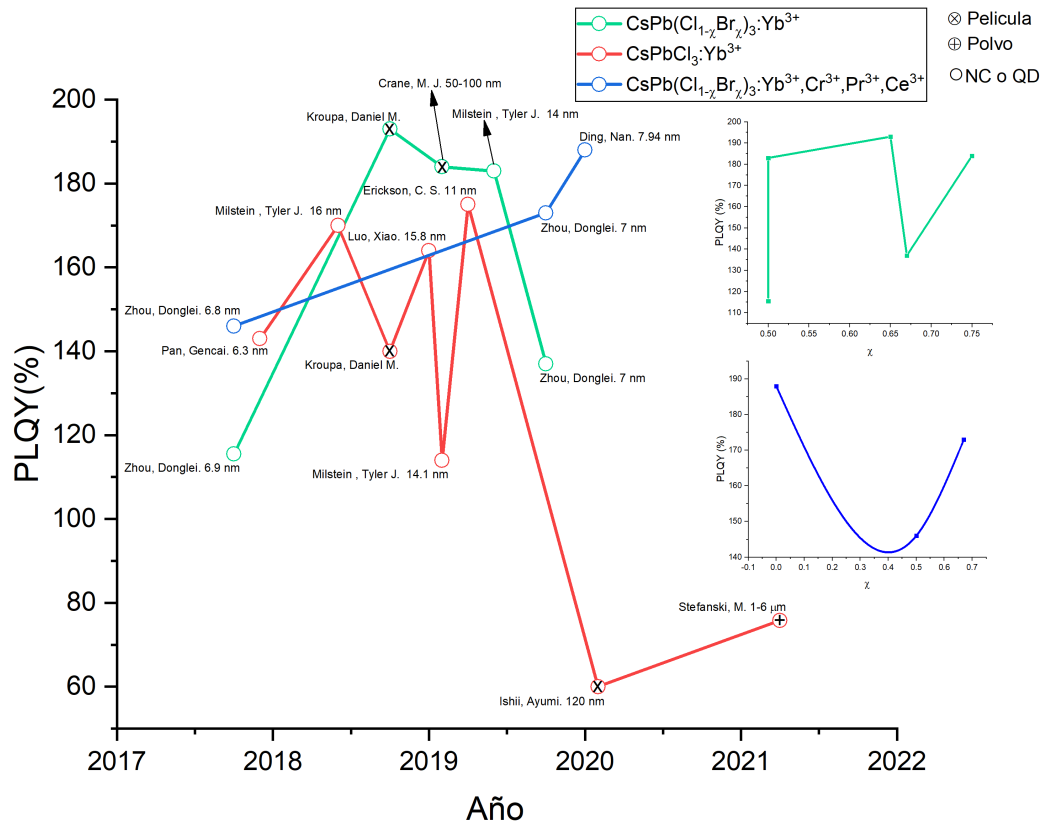


Figura 2.1: Distintas variaciones del compuesto $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3:Yb^{3+}$ así como sus respectivos $PLQYs$. Las graficas insertadas muestran el valor del rendimiento cuántico de PL en función de la cantidad del haluro Br^- respecto al Cl^- , χ , con un máximo de 0.75 para las perovskitas dopadas únicamente con Yb^{3+} y un 0.6666 para las perovskitas dopadas con más de un lantánido. Algunos $PLQYs$ son suma de las contribuciones en el NIR y el visible, otras se obtuvieron vía digitalización de las graficas, todos estos detalles se pueden encontrar en las tablas del Apéndice B.

Al mirar la Figura 2.1, notamos inmediatamente que la principal línea de investigación en este tipo de materiales está enfocada en NCs y QDs , a pesar de que los mayores $PLQYs$ se han alcanzado en películas delgadas, con valores de 183 % [69] y 193 % [70]. Además, hablando en un nivel práctico, en donde se necesitan recubrimientos (Figura 1.13), las películas son más fáciles de depositar que los NCs , debido a que los NCs se deben de preparar primero por *Hot-injection*², después los NCs $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3:Yb^{3+}$ sintetizados se deben someter a múltiples ciclos de lavado y dilución para eliminar impurezas, especies que no han reaccionado y el exceso de componentes orgánicos, lo que reduce su PL [61] (el proceso de limpieza como un todo), finalmente para crear los recubrimientos se ocupa alguna técnica inherente a el área de películas. En consecuencia, para aplicaciones, resulta más eficiente ocupar películas que nanocristales o quantum dots (que siguen el mismo proceso de depósito descrito para los NCs). En cuanto a los métodos de depósito de las películas, solo existen dos métodos reportados en la literatura, mediante un *spin-coating* de dos pasos [70] y por *SSVD*³ [69].

²En este método, típicamente un precursor de oleato de cesio ($CsOL$) se inyecta rápidamente en los precursores de Pb e Yb a temperaturas elevadas y la reacción se detiene después del tiempo de crecimiento deseado. Con este procedimiento, los iones de iterbio se integran en la red de perovskita durante la síntesis de los NCs . El método *Hot-injection* más popular en estos materiales es el descrito por Sidney E. Creutz e al. [79].

³Single-Source Vapor Deposition

Capítulo 2. Planteamiento del problema y objetivos

En el método *SSVD*, los precursores se muelen mecano-químicamente durante nueve horas para producir perovskitas en polvo que luego se evaporan para crear las películas, este proceso es simple y es escalable; sin embargo, este tipo de técnicas requiere de condiciones especiales, incluido el vacío y las altas temperaturas (para evaporar los precursores), lograr estas condiciones aumenta considerablemente los costes. En el proceso de *spin-coating*, primero se crea la capa de $PbCl_2$ por *spin-coating* y encima se recubre con las soluciones precursoras de Yb, Cs a manera de formar la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$. Una ventaja del método de dos pasos es que permite la deposición de películas delgadas de buena calidad, sin embargo, posee ciertas desventajas: un tiempo de reacción relativamente largo, solo el 2%-5% del material que se inyecta queda adherido al sustrato, y, a medida que aumenta el tamaño del sustrato, mantener las altas velocidades del giro del sustrato se vuelve más difícil, por tanto, el adelgazamiento de la película también se complica [80]. Esta última dificultad en el método *spin-coating* de dos pasos, en concreto es una desventaja para el recubrimiento de grandes áreas en las celdas solares y para el enfoque de recubrimiento de varias capas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ con diferentes valores de χ (último párrafo de sección 1.5).

En este sentido, se propone en este trabajo de tesis, la creación de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, vía la técnica de *AA-CVD*⁴ (ver Sección 3), técnica que supera todas las dificultades intrínsecas de los procesos de depósito de películas vía *spin-coating* y *SSVD*. Con esta técnica sobre la mesa, se establecen los siguientes objetivos del presente trabajo de Tesis:

Objetivo general.

Fabricar películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ de buena calidad vía la técnica *AA-CVD* así como optimizar las condiciones experimentales para obtener la películas con la mayor *PL-NIR* (980 nm) posible.

Objetivos específicos

Parámetros de depósito. Estudiar la *NIR-PL* de las películas, como función de los diferentes parámetros de depósito propios de la técnica *AACVD*, estos son: la temperatura del sustrato y el flujo de la solución precursora.

Parámetros químicos. Examinar la relación que existe entre las razones molares de los precursores y su efecto en la *NIR-PL* de las películas. También, investigar el uso de solventes distintos al agua como asistentes en el crecimiento de las películas y sus efectos en la morfología y *NIR-PL* de las mismas.

El uso del compuesto $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ en lugar del $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$, está justificado en el hecho de que, al usar la perovskita $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ dificultamos el estudio de los parámetros de depósito, debido a que aumenta el número de precursores y con esto la cantidad de interrelaciones existentes entre los componentes químicos y los parámetros de depósito. Trabajo futuro debería incluir el estudio de las perovskitas $CsPb(Cl_{1-\chi}Br_{\chi})_3 : Yb^{3+}$ para diferentes valores de χ y el co-dopaje con Ce^{3+} , Pr^{3+} y Ce^{3+} , así como, un estudio centrado en el *NIR-PLQY* más que en la *NIR-PL*, aunque, como sugiere Erickson, Christian S. et al. (Sección 1.5), la *NIR-PL* integrada deberá ser proporcional al *NIR-PLQY*, por tanto, el estudio de la *NIR-PL* integrada nos da información cualitativa y cuantitativa relativa del *NIR-PLQY*.

⁴Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition

3. Sección experimental

En este capítulo, las secciones describen los siguiente:

- Sección 3.1. Describe la técnica de AA-CVD utilizada para la fabricación de las películas.
- Sección 3.2. Especifica la forma de preparar las soluciones precursoras.
- Sección 3.3. Explica el lavado de sustratos.
- Sección 3.4. Detalla las técnicas experimentales utilizadas en esta investigación para caracterizar a las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, en términos de fotoluminiscencia y estructura.

3.1 Técnica AA-CVD

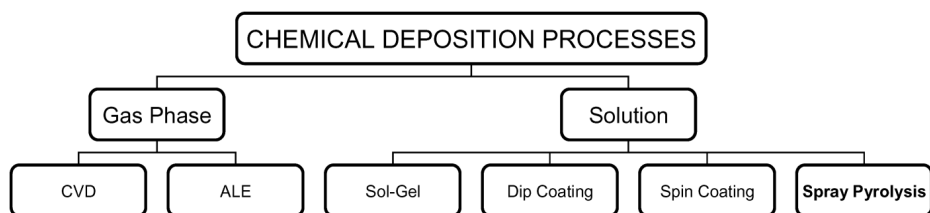


Figura 3.1: Diferentes técnicas de deposición química.

Los métodos empleados para la deposición de películas se pueden dividir en dos grupos, en función de la naturaleza del proceso de deposición, es decir, físico o químico. Los métodos físicos incluyen la deposición física de vapor (PVD ¹, $SSVD$), la ablación con láser, la epitaxia de haz molecular y sputtering. Los métodos químicos comprenden métodos de deposición en fase gaseosa y técnicas de solución. Los métodos en fase gaseosa son la deposición química en fase de vapor (CVD ²) y la epitaxia de capa atómica (ALE ³), mientras que los métodos de rocío pirolítico, sol-gel, spin y dip-coating emplean soluciones precursoras [81].

¹Physical Vapor Deposition

²Chemical Vapor Deposition

³Atomic Layer Epitaxy

En este trabajo, como ya se planteó en los objetivos, ocuparemos un método de depósito químico a base de soluciones, el *AA-CVD*. Este es un método de síntesis de materiales particularmente barata, altamente escalable, a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica [82]. Esta técnica surge como una hibridación de los métodos de depósito *CVD* y rocío pirolítico, para eliminar las desventajas del método *CVD*, como son: el transporte de los precursores químicos, la falta de precursores volátiles adecuados⁴, y la dificultad para controlar la estequiometría del producto final [83]. Debido a estas desventajas, no ha sido posible fabricar películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ por *CVD*.

3.1.1 Dispositivo Multi-Fuente

Específicamente lo que se ocupó fue la técnica *AA-CVD* multi-fuente (dos fuentes en este caso), que hablando muy generalmente, consiste en la atomización de dos soluciones que se transportan mediante un flujo de gas hacia un sustrato caliente en donde se lleva a cabo la formación de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. Si solo se atomiza y transporta una sola solución, el sistema de depósito se considera *AA-CVD* convencional, como es el caso de la Sección 4.1, en donde lo que se deposita sobre el sustrato es la solución precursora asociada a la perovskita $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. Cuando usamos dos soluciones, como en el caso de la Sección 4.2.3, en donde, se usan las dos esferas de la Figura 3.2, una con solución precursora y la otra con un antisolvente, el método de depósito es formalmente el *AA-CVD* multi-fuente. En el sistema *AA-CVD* que se usó en esta investigación, la atomización es del tipo ultrasónica y el gas de transporte es nitrógeno inerte. Tal sistema *AA-CVD* está compuesto por seis componentes principales (inherentes a la técnica *AA-CVD*) más dos sistemas de control (*CNC*⁶ y *PID*⁷) como se muestra en la Figura 3.2, todos los componentes están involucrados en el proceso de fabricación de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, y dicho proceso se puede dividir en tres pasos principales de acuerdo con la Figura 3.3.

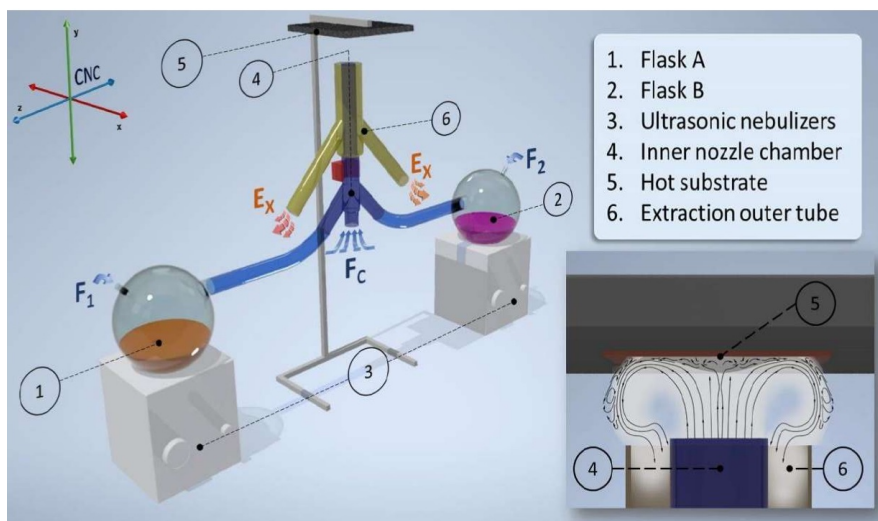


Figura 3.2: Equipo *AA-CVD* multi-fuente usado en este trabajo de tesis. La imagen insertada ilustra como el flujo nitrógeno/nebulizado impacta en el sustrato caliente, así como, la extracción de los materiales residuales vía el tubo exterior [Componente (6)].

⁴A una temperatura y presión determinadas, es más probable que una sustancia con alta volatilidad exista en forma de vapor, mientras que una sustancia con baja volatilidad es más probable que sea líquida o sólida.

⁵La atomización es el proceso de generar pequeñas gotas suspendidas en un gas, la combinación gotas/gas se conoce como spray, aerosol o nebulizado (debido a sus similitudes con la niebla convencional) [84].

⁶Computer Numerical Control

⁷Proportional Integral Derivative

3.1 Técnica AA-CVD

El nebulizado involucra solo a los componentes (1),(2) y (3), en donde (1), (2) son esferas de vidrio huecas y delgadas con una capacidad $\sim 1/2 L$ en donde se lleva a cabo el nebulizado (Figura 3.4A). En el componente (1) se deposita la solución precursora según lo descrito en la Sección 3.2 y el componente (2) se deja vacío o se le agrega algún solvente extra con propósitos específicos. El componente (3) refiere a un contenedor de agua a una temperatura T ⁸ constante, en donde se sumerge por completo el nebulizador ultrasónico⁹, las esferas están en contacto con el contenedor de agua de manera que la temperatura y frecuencia del nebulizador se transfieran a todo líquido que este dentro de las esferas. El componente (4) o tubo interior está conectado a las esferas mediante mangueras de plástico flexibles del tipo gusano, de manera que al inyectar flujos de nitrógeno inerte F_1 y F_2 dentro de las esferas, el nebulizado se transfiera al tubo interior y con la ayuda de un flujo central adicional, F_c (también de nitrógeno inerte), el nebulizado viaja verticalmente sobre el tubo interior. Finalmente, a una distancia d de la parte superior del tubo interior se encuentra el sustrato caliente, de manera que el flujo nitrógeno/nebulizado impacta sobre la superficie del sustrato, dando lugar a la evaporación de los solventes y el crecimiento de la película a partir de los precursores. Adicionalmente, el componente (6) o tubo exterior, está conectado a un sistema de extracción que se encarga de extraer todos los residuos del proceso. Respecto a los sistemas de control, el sistema de control *PID* es el que se encarga de mantener el sustrato a una temperatura T constante en el tiempo. El sistema *CNC* se encarga de mover el tubo interior a una velocidad $v(t)$ constante sobre el eje Z , con el propósito de realizar una depósito uniforme sobre la superficie del sustrato (Figura 3.4B,C). Por tanto, el tiempo de depósito de una sola capa está determinado por $L/v(t)$, con L la dimensión del sustrato en el eje Z . Para el depósito de múltiples capas, simplemente el *CNC* se programa para realizar la rutina de depósito alternando entre las direcciones Z_+ y Z_- , con un tiempo de depósito total igual a $N_c \times L/v(t)$, con N_c el número de capas y se fija $N_c=6$ para este trabajo.

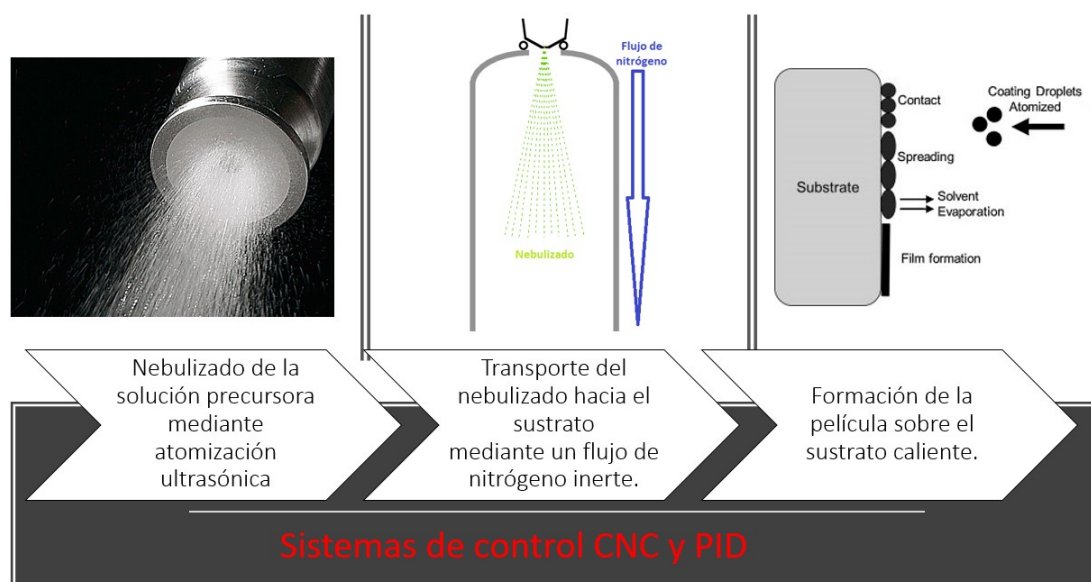


Figura 3.3: Principales procesos que tiene lugar en la formación de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ sintetizadas vía AA-CVD.

⁸esta temperatura es la misma a la que se preparan las soluciones según la sección 3.2.

⁹Los nebulizadores necesitan de agua para funcionar.

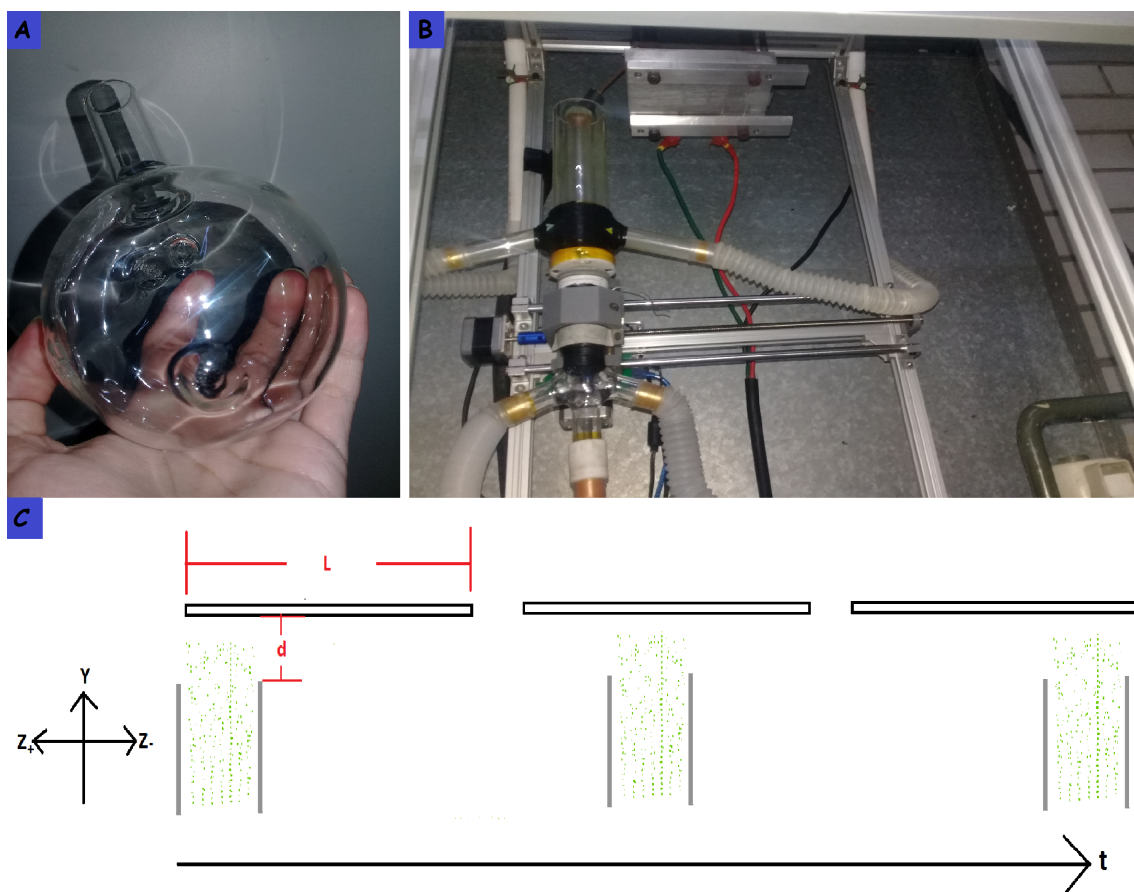


Figura 3.4: **A** Esferas de la Figura 3.2, el defecto esférico que posee la esfera tiene la función de estar en contacto con el atomizador ultrasónico y transmitir la vibración a toda la esfera. **B** Tubos interno y externo montados en el Sistema CNC así como plancha caliente (controlada por el sistema PID) en donde se monta el sustrato por presión mecánica. Los flujos F_1 , F_2 y F_c circulan por las tres mangueras de la parte inferior, y las mangueras de la parte superior están concentradas del tubo exterior al sistema de extracción. El tubo exterior está montado sobre el tubo interior, de manera que los dos se mueven juntos durante el depósito. **C** Deposición del spray sobre la superficie del sustrato como función del tiempo (t) y de la distancia d que hay entre el tubo interior y el sustrato. Los ejes Y, Z son los mismos que en la Figura 3.2.

Controlador PID y CNC

El CNC (control numérico por computadora) es un sistema que permite el control de la posición de una herramienta montada en el interior de una máquina mediante un software especialmente diseñado para ello. Su funcionamiento está basado en el posicionamiento sobre los ejes X, Y, Z. El controlador PID, es básicamente un termopar que regula la temperatura del sustrato, este controlador en particular es bastante preciso ya que auto-regula las variaciones de temperatura debidas al termopar compensando con variaciones en voltaje y/o corriente que se suministra al termopar. Este tipo de controladores de temperatura son utilizados en sistemas que trabajan con masas pequeñas, y que por ende son más susceptibles a los cambios de temperatura, por muy ligeras que sean.

3.1.2 Influencia de los parámetro de síntesis

Los parámetros de fabricación de películas vía AA-CVD se dividen en dos tipos, de depósito y químicos, que se podrían considerar independientes, pero, cuando se mide alguna propiedad física de las películas fabricadas (p.e. PL) estos se deben considerar como un conjunto de parámetros interrelacionados a los que les llamaremos parámetro de síntesis.

3.1 Técnica AA-CVD

Depósito

Los parámetros de depósito refieren a aquellos propios de la técnica AA-CVD multi-fuente independientemente del tipo de precursores que se usen. Estos son:

1. Los flujos de nitrógeno F_1 , F_2 y F_c .
2. La frecuencia del nebulizador ultrasónico (atomizador).
3. La temperatura del sustrato.
4. La distancia d que hay entre el tubo interior y el sustrato, la dimensión del sustrato en el eje z (L) y la velocidad del tubo interior en el eje z ($v(t)$).

En donde, la concentración de gotas que impactan al sustrato se controla variando las tasas de flujo de nitrógeno F_1 , F_2 y F_c . Es importante mencionar que lo que realmente se usa es dinitrógeno (N_2), la molécula N_2 no tiene electrones libres, por tanto, se comporta como un gas noble, en otras palabras es un-reactivo con los precursores y solventes. Además, debido a que la atmósfera terrestre está compuesta por un 78 % de nitrógeno N_2 , este gas es realmente el más barato de producir en comparación con los gases nobles que poseen las mismas propiedades. Con respecto al atomizador, por lo regular este es del tipo neumático, electrostática y ultrasónico. Pero, el atomizador ultrasónico es el generador de gotas a escala de laboratorio más conveniente. Las principales ventajas de la atomización ultrasónica en comparación con los otros tipos incluyen el bajo costo, la simplicidad en su construcción, y la distribución de tamaño uniforme de las gotas (Tabla 3.1). En este sentido, se optó por usar un atomizador ultrasónico (Figura 3.5).

Atomizador	d_p (μm)	Escalabilidad	Ventajas	Desventajas
Ultrasónico	1-100	0.1-100 kg/24 hrs	Bajo costo Alta estabilidad	Productividad relativamente baja y no puede tratar líquidos de alta viscosidad
Neumático	10-100	$> 5 \times 10^3$ kg/24 hrs	Alta productividad Alta adaptabilidad	Gotas grandes y distribución de tamaño no uniforme
Electrostático	0.1-10	< 1 kg/24 hrs	Altamente controlable Gotas pequeñas	Baja productividad y no se pueden tratar líquidos aislantes

Tabla 3.1: Ventajas y desventajas de los distintos tipos de atomizadores, tamaños de las gotas (d_p) en μm y escalabilidad en kg por día, descritas en [85, 86, 87, 88, 89].

El mecanismo de atomización ultrasónica aún no se comprende completamente, pero hay dos metodologías que pueden explicar parcialmente el fenómeno, el primero se basa en la teoría de la cavitación y el segundo se basa en la teoría de ondas capilares [90]. Basado en la teoría de ondas capilares, Richard L. Peskin y Roland J. Raco [91] propusieron una ecuación que describe el tamaño de las gotas en el nebulizado, d_p :

$$d_p = 0.34 \times \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

donde σ es la tensión superficial del líquido, ρ es la densidad del líquido y f es la frecuencia ultrasónica de vibración del atomizador. Sin embargo la ecuación 3.1 no tiene en cuenta el flujo volumétrico del líquido (en este caso debido al flujo de nitrógeno), la viscosidad del líquido, la amplitud de las vibraciones y la velocidad del sonido en el líquido, en este sentido, R. Rajan y A.B.Pandit expandieron la ecuación de Richard L. Peskin utilizando los parámetros faltantes [92]:

$$d_p = \left(\frac{\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \times [1 + v] \quad (3.2)$$

en donde v es función de todos los parámetros faltantes. En principio usar esta ecuación sería lo ideal, no obstante, modelar el tamaño de las gotas del sistema AA-CVD de la Figura 3.2 es un tanto

más complicado que la Ecuación 3.2 debido a que: las esferas actúan como intermediarios en la atomización, a los múltiples flujos de nitrógeno y a la densidad de las soluciones que dependen de la concentración de los precursores, así como de la temperatura. Entonces, para efectos de esta investigación, el tamaño de las gotas i.e. la frecuencia del atomizador ultrasónico, no será objeto de estudio, en cambio se asume que las gotas tienen un tamaño de $29.15 \mu m$ (ver Figura 3.5). Siguiendo, tenemos la temperatura del sustrato, que dependiendo de su valor, el proceso de deposición del spray sobre el sustrato cambia [81] de acuerdo con la Figura 3.6.

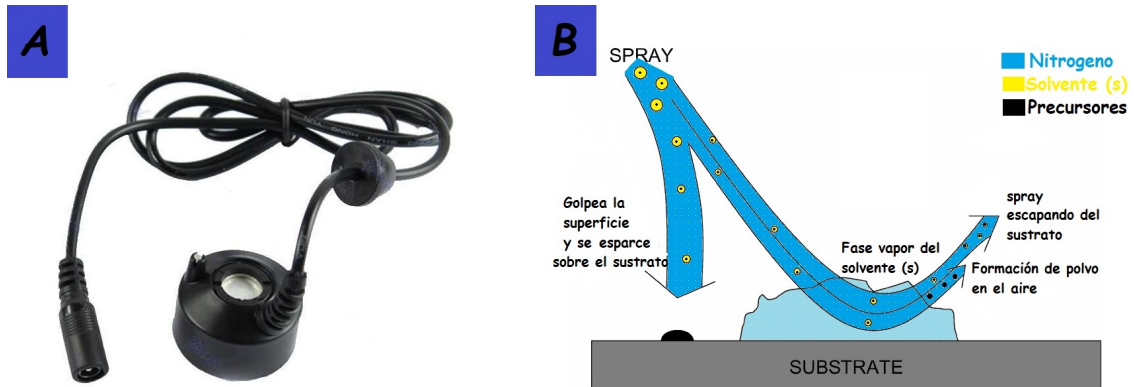


Figura 3.5: **A** Nebulizador utilizado en esta investigación. Dispositivo adquirido vía Amazon.com.mx como *Máquina de Niebla de Estanque de Fuente de Agua Mini*. El vendedor especifica que el dispositivo vibra en una frecuencia f de 1.7 Mhz , por tanto, usando la Ecuación 3.1 con $\rho = 1 \text{ Kg/m}^3$ y $\sigma = 72.75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (valores para el agua como solvente sin considerar los precursores) se obtiene $d_p = 29.15 \mu m$. **B** Deposición del aerosol sobre el sustrato de acuerdo con la Figura 3.6A [81].

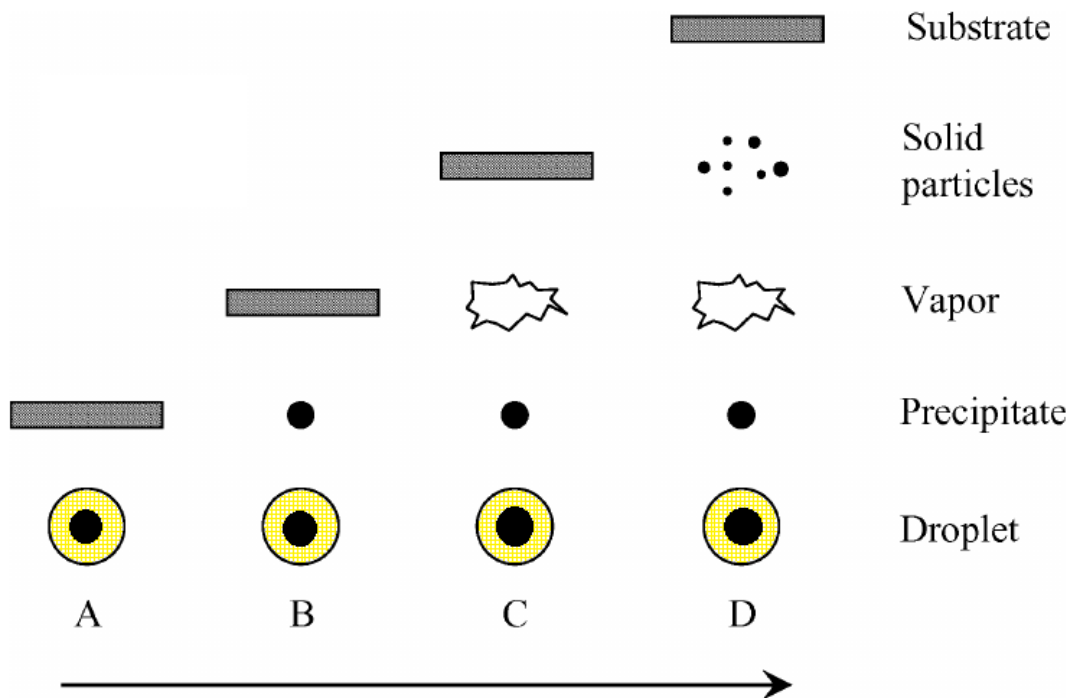


Figura 3.6: Proceso de descomposición de las gotas precursoras como función de la temperatura del sustrato.

3.1 Técnica AA-CVD

- En el régimen de temperatura más baja (proceso A), la gota salpica el sustrato y se descompone.
- A temperaturas más altas (proceso B), el solvente se evapora completamente durante el vuelo de la gota y la precipitación¹⁰ seca golpea el sustrato, donde ocurre la descomposición.
- A temperaturas aún más altas (proceso C), el disolvente también se evapora antes de que la gota alcance el sustrato. Luego, el precipitado sólido se derrite y se vaporiza sin descomposición y el vapor se difunde al sustrato para someterse a un proceso CVD.
- A las temperaturas más altas (proceso D) el precursor se evapora antes de llegar al sustrato y, en consecuencia, las partículas sólidas se forman después de la reacción química en la fase de vapor.

Los procesos C y D rara vez pueden ocurrir a las temperaturas de deposición utilizadas en este trabajo, debido a que son demasiado bajas para la vaporización de los precursores. Por tanto, se cree que los procesos A y B son los escenarios más probables de suceder. Finalmente, con respecto a los parámetros d , L y $v(t)$, se mantienen fijos con valores de 1 cm , 7.5 cm y 1 cm/s respectivamente. El valor pequeño de d , garantiza que la mayor cantidad de gotas golpeen el sustrato verticalmente, en cambio, si d fuera más grande, gran porción de las gotas no tocarían el sustrato debido a la gravedad. Con respecto a L y $v(t)$ estas dictan básicamente el tiempo de depósito, como ya se había mencionado; sin embargo, $v(t)$ cumple otra función, que es la deposición uniforme sobre el sustrato. Si $v(t)$ fuera muy grande, las gotas no tocarían el sustrato, debido a un efecto de tiro parabólico (en conjunto con las velocidades del eje Y asociada al flujo de nitrógeno). Por otro lado, si $v(t)$ es muy pequeño comparado con el flujo de nitrógeno sobre en el eje Y , las gotas se empezaran a acumular en el sustrato más rápido de lo que este las puede absorber. En este sentido, el valor de $v(t)$ definido, es el más adecuado para el rango de flujos de nitrógeno que se trabajan aquí.

Químicos

Las propiedades de las soluciones o solventes que se depositan en las esferas (1), (2), componen a los parámetros químicos. Las combinaciones del contenido esfera1/esfera2 son varias: 1. solución/solvente, 2. solvente/solvente, 3. solución/solución y las combinaciones con una esfera vacía (empty) y la otra con la solución o el solvente. En este trabajo se usarán únicamente las configuraciones solución/solvente y solución/empty, y como las soluciones están compuestas por solutos (precursores) y solventes, entonces en total tenemos tres parámetros químicos:

A. Solutos En principio, se puede utilizar cualquier sal como precursor, pero, las sales inorgánicas son los precursores más usados debido a su bajo costo y solubilidad acuosa.

B. Solventes Los disolventes utilizados deben poseer una presión de vapor, viscosidad y tensión superficial adecuadas y facilitar una alta solubilidad del soluto. Estas propiedades afectan directamente a la formación de las gotas y determinan la calidad de las películas. El agua es el solvente más comúnmente utilizado, al igual que con otros métodos tradicionales de fase líquida, debido a su seguridad, bajo costo, fácil manejo y amplia adaptabilidad a diversas sales metálicas solubles en agua. También tenemos a los solventes orgánicos como etanol, propanol, hexano, *DMSO*¹¹, *DMF*¹², etc. El papel de estos líquidos orgánicos suele ser como fuente de carbono o como un solvente doble junto con el agua, en un proceso que se conoce como cristalización por antisolvente.

¹⁰En química, el concepto de precipitado se refiere a un sólido formado desde una solución. El proceso del precipitado comienza a partir de una sustancia sólida que estaba disuelta y que se vuelve menos soluble. Los motivos por los que esto ocurre son variados, como por ejemplo, que la temperatura de la solución disminuya o agregar un agente anti-disolvente.

¹¹Dimetilsulfóxido

¹²Dimetilformamida,

3.2 Solución precursora

Los precursores usados en esta investigación son: $CsCl$, $PbCl_2$ y $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y tienen pesos moleculares (o masas molares) denotados por P_{CsCl} , P_{PbCl_2} , $P_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}$ en g/mol respectivamente:

- El $PbCl_2$ (Lead(II) chloride), se compro en forma de polvo con una pureza del 98 % vía sigmaaldrich.com y con un peso molecular $P_{PbCl_2} = 278.11$ g/mol.
- El $CsCl$ (Cesium chloride), se compro en forma de polvo con una pureza del 99.999 % vía sigmaaldrich.com y con un peso molecular $P_{CsCl} 168.36$ g/mol.
- El $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ytterbium(III) chloride hexahydrate), se compro en forma de polvo con una pureza del 99.9 % vía sigmaaldrich.com y con un peso molecular $P_{YbCl_3 \cdot 6H_2O} 387.49$ g/mol.

Todos los solutos se disolvieron en agua desionizada. Las solubilidades de los precursores por lt de agua dan a continuación:

A. Para el $CsCl$ [93]:

- 1.86 kg/litro @ 20° C
- 2.7 kg/litro @ 100°C
- 1.62 kg/litro @ 0° C

B. Para el $PbCl_2$ [94] [95]:

- 9.90 g/litro @ 20° C
- 33.4 g/litro @ 100°C
- 6.73 g/litro @ 0° C

C. Para el $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, el vendedor no especifica la solubilidad en agua, pero se sugiere que es altamente soluble en esta [96], está conclusión parece razonable debido a que el precursor es polar.

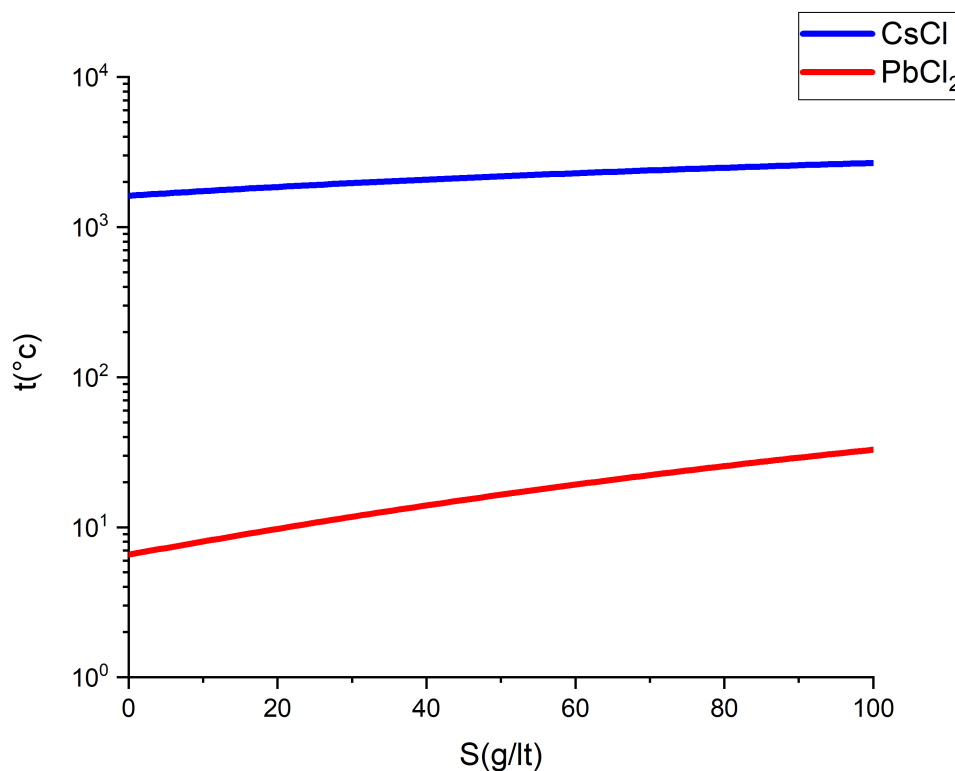


Figura 3.7: Solubilidades de los precursores $CsCl$ y $PbCl_2$ como función de la temperatura t (°C).

3.2 Solución precursora

La solubilidad del precursor $PbCl_2$ dada por el fabricante *Sigma-Aldrich* coincide a la perfección con los datos experimentales obtenidos por [97] que establecen que la solubilidad S en unidades de g de $PbCl_2$ sobre lt de agua a la temperatura $t(^{\circ}C)$ es

$$S_{PbCl_2}(g/lt) = 0.0013 \times t^2 + 0.133 \times t + 6.57 \quad (3.3)$$

La solubilidad del precursor $CsCl$ es estudiada por [98] como función de la temperatura y la presión, obteniendo

$$S_{CsCl} = 11 - 8.8 \times 10^{-3} \times p + 3.3 \times 10^{-6} p^2 + (0.0675 - 4.167 \times 10^{-5} \times p)(T - 293.15) - 0.81 \times 10^{-4} (T - 293.15)^2$$

en donde S_{CsCl} , p , T están mol/lt , Mpa y K , respectivamente. Usando $T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15K$, $p=0.101325 MPa$ ¹³ (solo los valores, no unidades), obtenemos

$$S_{CsCl} = 11 + 0.0675(t - 20) - 0.81 \times 10^{-4} (t - 20)^2 \quad (3.4)$$

pero aún en unidades de mol/lt multiplicando por el peso molecular del $CsCl$, $P_{CsCl} = 168.36 g/mol$, se obtiene

$$S_{CsCl}(g/lt) = 1619.219136 + 11.9097864 \times t - 0.01363716 \times t^2 \quad (3.5)$$

Esta última ecuación también está en excelente acuerdo con las solubilidades dadas por el fabricante *Sigma-Aldrich* para el $CsCl$. Sin embargo, no se encontró en la literatura un estudio de la solubilidad del $YbCl_3 \cdot 6H_2O$. Experimentalmente se encontró que $m_{PbCl_2}(g)=0.4 g$, $m_{CsCl}=0.346 g$ y $m_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}=0.159 g$, solubilizan bien en 65 ml de agua @ 75°C, agregar ~ 0.2 g de $PbCl_2$ o $CsCl$ resulta en una precipitación evidente. Si calculamos las solubilidades con los datos experimentales, tenemos $S=0.4/0.065 g/lt= 6.15 g/lt$ y $S=0.346/0.065 g/lt=5.32 g/lt$ para el $PbCl_2$ y $CsCl$ en solución acuosa @ 75°C respectivamente. Ahora, si usamos las ecuaciones 3.3 y 3.5 obtenemos solubilidades de 24 g/lt y 2436 g/lt @ 75°C para el $PbCl_2$ y $CsCl$ respectivamente. Con estas sencillas observaciones, es claro que el $PbCl_2$ está por abajo de su punto de solubilidad ideal, lo que nos indica que la solubilidad los precursores debe considerarse como un todo, y no cada uno por separado, pero debido a la baja solubilidad del $PbCl_2$ es conveniente preparar las soluciones siempre con 6.15 g/lt de $PbCl_2$ en agua desionizada @ 75°C indistintamente de la cantidad de los demás precursores. Por tanto, las soluciones se preparan de acuerdo con los siguientes pasos:

1. En un matraz de vidrio se mezclan 6.15 g/lt de $PbCl_2$ por lt de agua-desionizada, la solución se calienta a 75°C mientras se agita magnéticamente, esto por una hora aproximadamente, hasta que el $PbCl_2$ quede totalmente disuelto en el agua i.e. la solución se ve totalmente transparente.
2. Después, sin dejar enfriar la solución, se agrega el $CsCl$ y el $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, se mantiene la temperatura de la solución en los 75°C así como la agitación magnética, después de que estos precursores solubilizan (unos pocos minutos) la solución debe seguir luciendo transparente.

las masas fueron medidas con una báscula *Adventurer Pro AV53* que maneja una precisión de 0.001 g y una linealidad de $\pm 0.002 g$. Entonces, para un precursor dado, definimos que dos masas m_1 m_2 son con certeza distintas si:

$$\Delta m = |m_2 - m_1| \geq 0.004 g \quad (3.6)$$

en todas las soluciones se tiene en cuenta estar muy por arriba de Δm .

¹³Presión correspondiente a 1 atm

Precisión / repetibilidad y Linealidad

En las balanzas, existen dos términos que se usan frecuentemente para describir las variaciones en las mediciones: **Precisión / repetibilidad**: es la cantidad de variación que se verá durante mediciones repetidas de la misma masa independientemente del valor real, bajo las mismas condiciones. A menudo se expresa como una desviación estándar en varias mediciones. y **Linealidad**: es la capacidad de la balanza para seguir una relación lineal entre el peso aplicado y el valor mostrado. Una balanza perfecta seguiría una línea recta como se muestra en azul en la Figura 3.8. Sin embargo, para dispositivos reales, los valores medidos tendrán alguna forma de variación con respecto a la relación lineal (área sombreada de color beige).

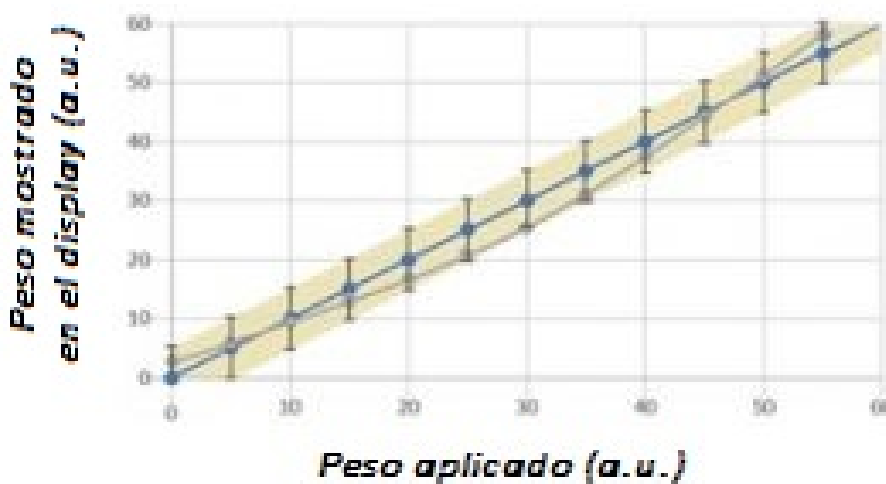


Figura 3.8: Linealidad en una báscula.

3.3 Limpieza de Sustratos

Para lograr que la superficie del sustrato sea hidrófila, i.e. que pueda atraer la mayor cantidad de solución precursora como le sea posible, se optó por un tratamiento químico a base de ácido crómico, que es el tratamiento químico que resulta en la mejor absorción de agua [99]. El proceso completo se describe a continuación:

1. Se toman sustratos nuevos y se apilan en un porta-sustratos, luego se sumergen en la solución crómica por 24 hrs, pasado ese tiempo, se sumerge el porta-sustratos (con los sustratos dentro) en un recipiente con agua destilada y se cambia el agua varias veces hasta que ya no exista rastro visible de solución crómica. Posterior se limpian los sustratos y el porta-sustratos con jabón líquido neutro y luego se vuelven a apilar los sustratos en el porta-sustratos.
2. Después, a modo de retirar el resto de ácido crómico que no es visible a simple vista, se sumerge el porta-sustratos en agua destilada y se lleva a cabo un proceso de limpieza ultrasónica por 20 min., el agua se cambia y el proceso se realiza en total tres veces.
3. Finalmente, se realiza la limpieza ultrasónica (20 min.) con acetona para garantizar la remoción del ácido crómico y luego limpieza ultrasónica (20 min.) con isopropanol para remover la acetona. El prota-sustratos, se deja dentro del isopropanol para el uso posterior de los sustratos, retirados los sustratos del isopropanol se secan inmediatamente con nitrógeno no reactivo, y se usan inmediatamente.

3.4 Caracterización

Primero, debemos recordarnos *¿Qué es la luz?*, la luz es básicamente radiación electromagnética y se clasifica de acuerdo con su energía $E(eV)$ o a su longitud de onda $\lambda(nm)$ relacionadas por

$$\lambda = \frac{1240}{E(eV)} \times 1nm \times 1eV \quad (3.7)$$

Las partes del espectro electromagnético se indican en la Figura 3.9; y se clasifican en: 1. rayos γ con longitudes de onda inferiores a $10^{-11} m$, 2. rayos X con longitudes de onda $\sim 1\text{\AA}$ ($10^{-10} m$), 3. la región ultravioleta C ($UV - C$, $\lambda = 230-280 nm$), 4. la región ultravioleta B ($UV - B$, $\lambda = 280-315 nm$), 5. la región ultravioleta A ($UV - A$, $\lambda = 315-400 nm$), 6. la región de luz visible ($\lambda = 400-700 nm$), 7. la región infrarroja cercana (NIR ; $\lambda = 700-2500 nm$) y 8. las regiones con $\lambda > 2500 nm$ que se ocupan principalmente para aplicaciones de comunicación [100].

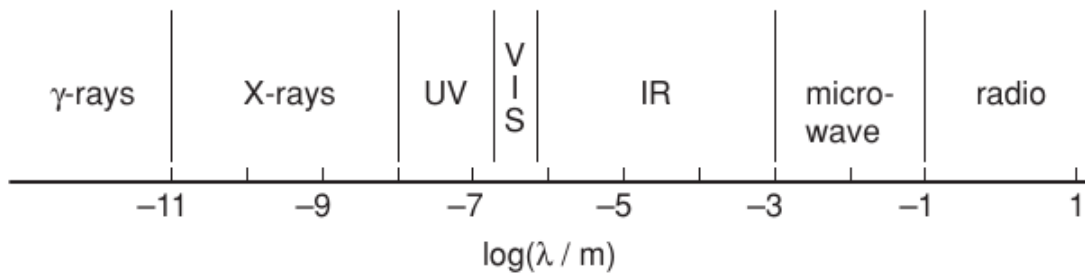


Figura 3.9: Espectro electromagnético.

3.4.1 Fotoluminiscencia (PL)

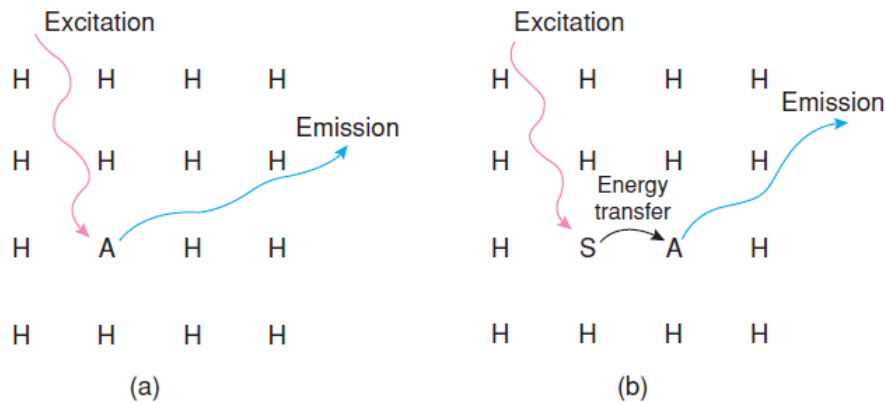


Figura 3.10: Representación esquemática de la luminiscencia que involucra **a** un activador, A , en una red anfitriona (host), H , y **b** tanto un sensibilizador, S , como un activador, A .

La *luminiscencia* es la emisión de luz de un material después de haber absorbido energía. Se pueden utilizar varios tipos de fuentes de excitación: la *fotoluminiscencia* utiliza fotones o luz, a menudo luz UV ; la *electroluminiscencia* utiliza una corriente eléctrica y la *catodoluminiscencia* utiliza rayos catódicos o electrones. Lo que nos interesa es la *fotoluminiscencia* (abreviada comúnmente como PL por su traducción al inglés) y se pueden distinguir dos tipos: la *fluorescencia*, que cesa tan pronto como se elimina la fuente de excitación y la *fosforescencia*, que puede continuar

emitiendo fotones mucho después de que se haya eliminado la fuente de excitación [101, 32]. Los materiales fotoluminiscentes generalmente requieren una estructura cristalina anfitriona (*host*), que está dopada con una pequeña cantidad de un *activador*, como un catión lantánido. A veces, se agrega un segundo dopante para actuar como *sensibilizante* [101] (Figura 3.10). Las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ presentan el fenómeno de fotoluminiscencia, y esta se induce tras excitar el material con luz UV de 370 nm . Después de la excitación, para medir la cantidad de luz que es emitida por fotoluminiscencia en las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, se ocupa un espectrofluorímetro como el de la Figura 3.11 que ocupa una computadora para establecer las longitudes de onda de excitación y de medición, además de que sirve como medio de almacenamiento para los datos recabados.

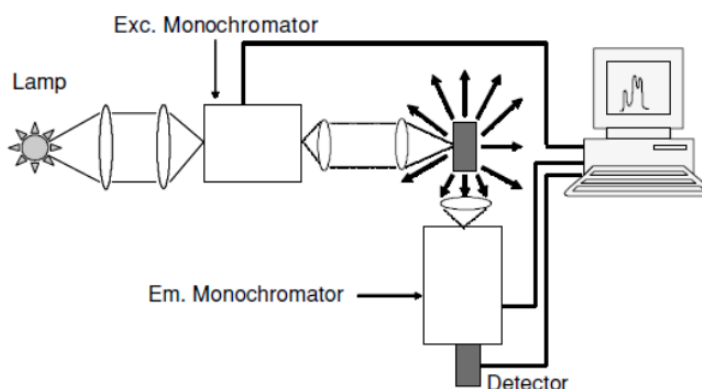


Figura 3.11: Representación de un espectrofluorímetro.

3.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para comprender el comportamiento de la *PL* de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, necesitamos tener una idea de la estructura cristalográfica de nuestro material, y las estructuras cristalinas generalmente se determinan mediante la técnica de difracción de rayos X (*XRD*¹⁴). En esta técnica, un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ ¹⁵, se incide sobre la superficie de un cristal, y este es reflejado, como se muestra en la Figura 3.12a, donde el cristal está representado por un conjunto de planos paralelos, correspondientes a los planos atómicos. El haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de estos planos, que actúan como espejos, y los rayos reflejados se recogen simultáneamente por un detector. Sin embargo, la reflexión tiene lugar solo cuando el ángulo de incidencia, θ , cumple la ecuación de Bragg [102]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2 \quad (3.8)$$

Usualmente se toma $n = 1$ por ser la contribución más intensa, d es la distancia entre planos que son equivalentes, así como el grupo de la Figura 3.12a. Para cada valor de d existe un solo valor de θ para el que el haz de rayos X es difractado, el ángulo e intensidad del haz difractado es determinado por un difractómetro que redibuja los datos en una forma más simple de interpretar, como el de la Figura 3.12b, en donde los índices ($h\ k\ l$) que se encuentra encima de cada pico, se conocen como los índices de Miller y nos ayudan a distinguir entre distintos grupos de planos cristalográficos.

¹⁴X-Ray Diffraction

¹⁵En este trabajo se utiliza una fuente de rayos X Copper $k - \alpha$ con una energía de 8.04 keV , que corresponde a una longitud de onda de 1.5406 \AA .

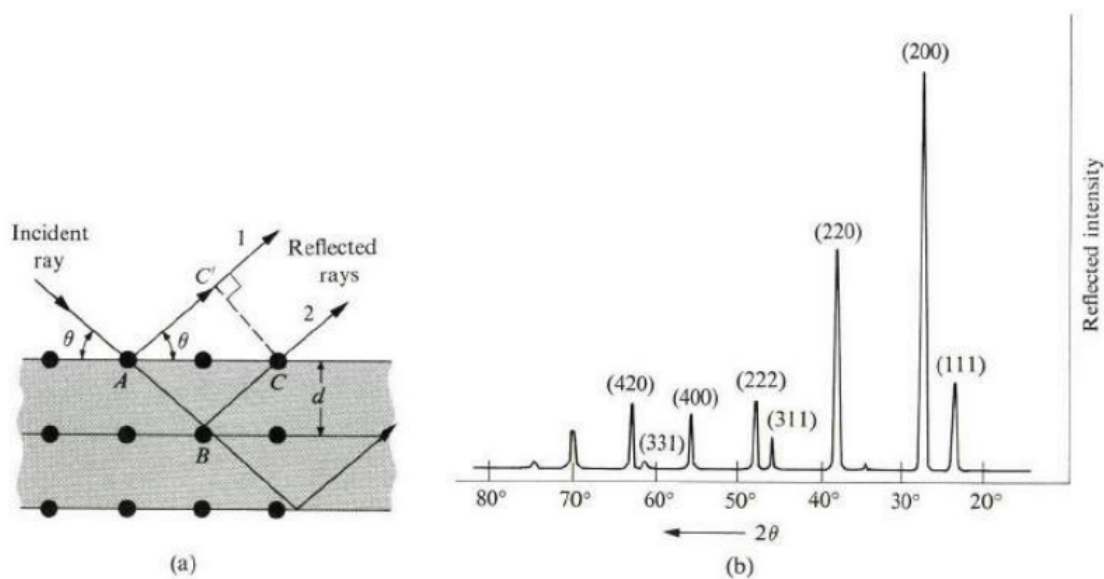


Figura 3.12: Representación esquemática de la difracción de rayos X, en los planos cristalográficos de una estructura periódica [102]

3.4.3 Morfología y ancho de las películas

Para caracterizar especialmente a las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, en términos de tamaño de grano, cobertura sobre la superficie y ancho de la película, se ocuparon las técnicas *SEM*¹⁶ y de Perfilometría de aguja.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica *SEM* pertenece al grupo de técnicas de escaneo (o de barrido) con la característica común de que una cierta cantidad física se mide con resolución espacial y se registra en función de su posición en la superficie de una cierta muestra. La caracterización de estructuras en una escala de hasta 10 Å es posible con los microscopios electrónicos de barrido (*SEM*¹⁷), esto los hace los candidatos ideales para medir tamaños de grano, que regularmente son del orden de nm o superiores. Un microscopio electrónico de barrido (Figura 3.13), se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones (electron gun), una columna y diferentes lentes electromagnéticas (magnetic lens). La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una energía en el rango 2-10 keV, el cual viaja a través de la columna (Vacío $\sim 10^{-4}$ Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan electrones dispersados y rayos x. Estas partículas son capturadas por distintos tipos de detectores, y, a partir de estos datos, la imagen de la muestra es reconstruida en la escala indicada [103].

¹⁶Scanning Electron Microscopy

¹⁷Scanning Electron Microscope

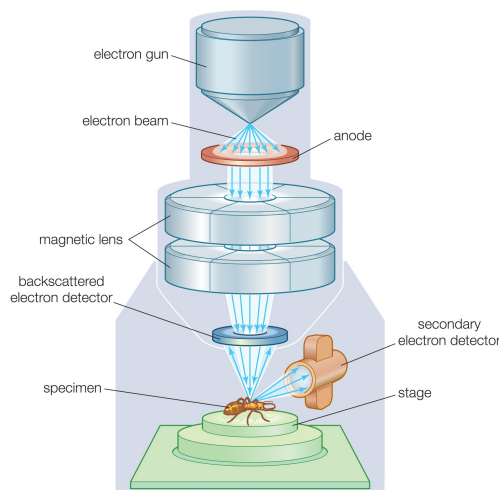


Figura 3.13: Configuración esquemática de un dispositivo SEM [104].

Perfilometría de aguja

Históricamente, el uso de películas en aplicaciones ópticas estimuló el desarrollo de técnicas capaces de medir espesores de películas con una alta precisión. En algunos dispositivos, el espesor real de la película no es particularmente crucial para su funcionamiento, pero en otras si, p.e en aplicaciones microelectrónicas donde se requieren espesores de película precisos y reproducibles [105]. Para el caso del de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, el grosor de la película se vuelve importante en recubrimientos de celdas solares, ya que la transmitancia de luz hacia la celda solar se puede ver seriamente disminuida para películas demasiado gruesas. En consecuencia, medir el grosor de la película es de vital importancia y esto se llevó a cabo mediante la técnica de perfilometría de aguja (*Stylus-Method Profilometry*). Esta técnica consiste en medir el movimiento mecánico de una aguja; la aguja realiza un recorrido suave sobre la superficie de la película de manera que cualquier defecto se puede mapear en función de su altura. Por tanto, si se crea un poso desde la superficie de la película hasta la interfaz película-sustrato, la aguja puede mapear este poso, cuya altura es igual al grosor de la película.

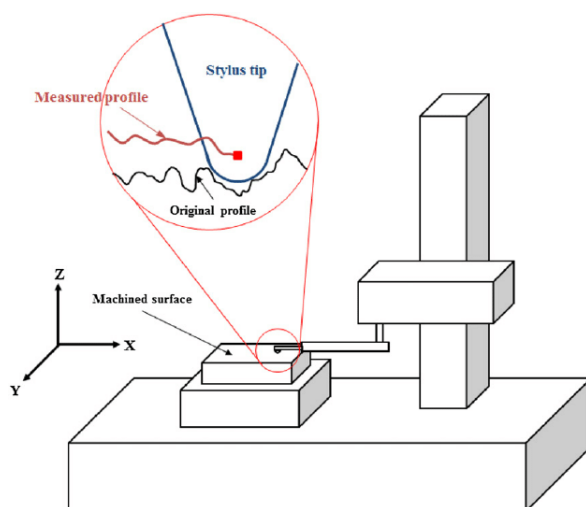


Figura 3.14: Esquema del funcionamiento de un Perfilómetro de aguja. En la ampliación, la curva negra representa el perfil real de la película, y la curva en rojo es el perfil medido.

4. Resultados, discusión y análisis

La materia está compuesta por un número finito de entidades elementales [que pueden ser átomos, moléculas, iones o electrones], N . Para la materia con la que nos encontramos en nuestra vida diaria, i.e. del orden de gramos, N es un valor muy grande, del orden de 10^{23} . En consecuencia, es común ocupar el número de Avogadro, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ ¹, para cuantificar la cantidad total de entidades elementales de interés, p.e. para mediciones de masas en compuestos químicos, las entidades elementales de interés son átomos, moléculas o iones. El número N se define como

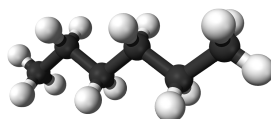
$$N = \sum_{j=1}^k N_j = N_A \times \sum_{j=1}^k n_j \quad (4.1)$$

donde k es el número de entidades elementales que son distintas entre sí, N_j es el número total de entidades elementales del tipo j y n_j representa el número total de moles de la entidad elemental del tipo j ². Por tanto, se tiene que

$$N_j = N_A \times n_j \quad (4.2)$$

Para una determinada cantidad de un compuesto químico formado por moléculas del tipo j , el número de moles n_j , la masa $m_j(g)$ y el peso molecular³ $P_j(g/mol)$, están relacionados por:

$$n_j(mol) = m_j(g)/P_j(g/mol) \quad (4.3)$$



¹El mol (símbolo: *mol*) es la unidad base de cantidad de sustancia en el Sistema Internacional de Unidades (SI). Se define exactamente como 6.022×10^{23} entidades elementales.

² N y N_j son cantidades adimensionales, n_j es la cantidad física real en unidades de mol.

³Cantidad medida experimentalmente.

En el caso particular de los precursores de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, i.e. los compuestos químicos formados por moléculas del tipo $PbCl_2$, $CsCl$ e $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, el número de moles de cada precursor vale:

$$\begin{aligned} n_{CsCl}(mol) &= \frac{m_{CsCl}(g)}{P_{CsCl}(g/mol)} \\ n_{PbCl_2}(mol) &= \frac{m_{PbCl_2}(g)}{P_{PbCl_2}(g/mol)} \\ n_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(mol) &= \frac{m_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(g)}{P_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(g/mol)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

estas cantidades se vuelven importantes cuando mezclamos los precursores de las perovskitas en agua, formando lo que se conoce una solución (o disolución).

Soluciones

Una solución, está formada por solventes (o disolventes) y solutos, en nuestro caso, los precursores son los solutos y el agua es el único solvente (por ahora). Cuando usamos pequeñas cantidades de sales iónicas [como los precursores de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$] y los disolvemos en agua, las sales se disocian en iones, esto es lo que se conoce como solvatación. Por tanto, la solución resultante consta de iones solvatados y moléculas de agua, de tal manera que los iones disociados adquieren una distribución espacio-temporal promedio en el volumen de la solución. La distancia entre los iones solvatados es grande y las interacciones ion-ion son insignificantes en la solución. El proceso de solvatación de iones es una consecuencia de las interacciones ion-dipolo, en el sentido que las moléculas de agua son dipolos eléctricos. Debido a estas interacciones, algunas de las moléculas de agua quedan atrapadas y orientadas a los iones. Las moléculas de agua inmóviles en la vecindad inmediata de los iones forman la *envoltura de solvatación primaria* (en inglés *primary solvation sheath*), pero en la región entre la envoltura de solvatación primaria y el resto de agua, hay una *región secundaria* de moléculas de agua débilmente unidas que influyen en el movimiento de la *envoltura de solvatación primaria* (ver Figura 4.1). Para describir el proceso de solvatación de iones en un solvente S , se puede aplicar el modelo de Born para interacciones Ion-Solvente. Siguiendo este modelo, se puede asumir que: (i) las moléculas del soluto [sales iónicas] se disocian en iones en forma de esferas rígidas de radio r_i y carga z_iq , donde q es la carga del electrón y z_i es la valencia del ion i , (ii) el disolvente es un continuo de constante dieléctrica ϵ_s y (iii) las interacciones entre el disolvente (agua) y los iones son completamente electrostáticas. Entonces, la energía libre de Gibbs (ΔG_{I-S}) de las interacciones Ion-Solvente por mol de iones viene dada por [106]:

$$\Delta G_{I-S} = -N_A k_0 \times \frac{(z_i q)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \quad (4.5)$$

donde $k_0 = 9 \times 10^9 Nm^2 C^{-2}$ es la constante de Coulomb.

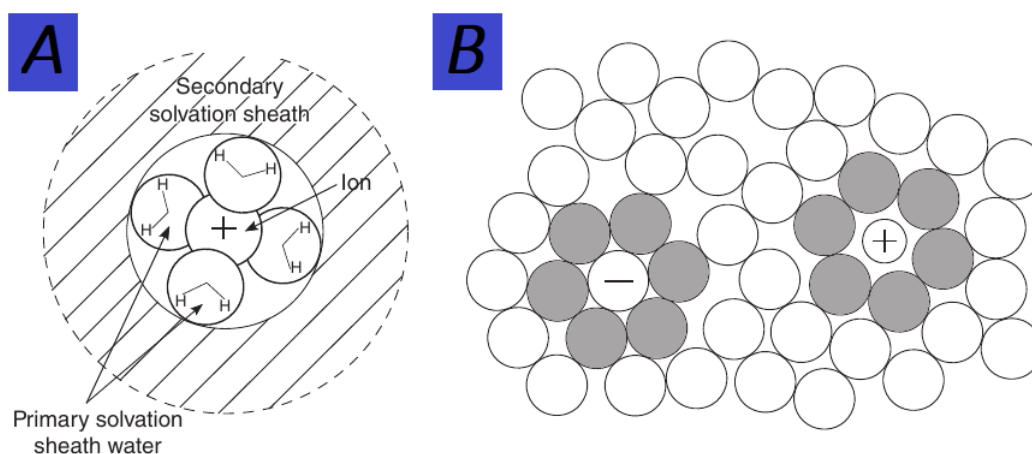
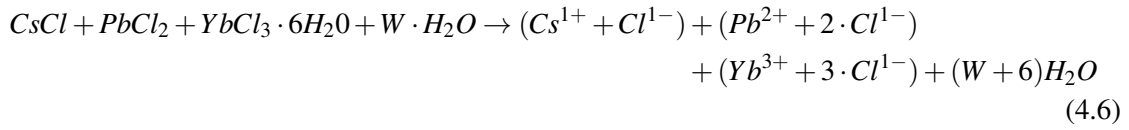


Figura 4.1: **A** Ilustración esquemática de las regiones primarias y secundarias de solvatación de un catión monovalente. **B** Agua libre y agua inmóvil en círculos abiertos y oscuros, respectivamente.

En consecuencia, al disolver una molécula de cada precursor en W moléculas de agua, se da la siguiente reacción química



por tanto, al disolver $n_{CsCl}(mol)$, $n_{PbCl_2}(mol)$ y $n_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(mol)$ moles en agua, tenemos que el número de iones solvatados $n_{Cs^{+1}}(mol)$, $n_{Pb^{+2}}(mol)$, $n_{Yb^{+3}}(mol)$ y $n_{Cl^{1-}}(mol)$, medidos en moles, son equivalentes a

$$\begin{aligned} n_{Cs^{+1}}(mol) &\equiv n_{CsCl}(mol) \\ n_{Pb^{+2}}(mol) &\equiv n_{PbCl_2}(mol) \\ n_{Yb^{+3}}(mol) &\equiv n_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(mol) \\ n_{Cl^{1-}}(mol) &\equiv n_{CsCl}(mol) + 2 \times n_{PbCl_2}(mol) + 3 \times n_{YbCl_3 \cdot 6H_2O}(mol) \end{aligned} \quad (4.7)$$

la notación de equivalente (\equiv) refiere al hecho de que en un caso son moles del tipo moléculas y en otro caso moles del tipo iones. Para más claridad, redefinimos a la Ecuación 4.7 como:

$$\begin{aligned} n_{Cs^{+1}}(mol) &\rightarrow Cs(mol) \\ n_{Pb^{+2}}(mol) &\rightarrow Pb(mol) \\ n_{Yb^{+3}}(mol) &\rightarrow Yb(mol) \\ n_{Cl^{1-}}(mol) &\rightarrow Cl(mol) \end{aligned} \quad (4.8)$$

y, el número total de iones solvatados, medido en moles, será:

$$n(mol) = Cs(mol) + Pb(mol) + Yb(mol) + Cl(mol) \quad (4.9)$$

antes de continuar, es necesario mencionar que las cantidades de las Ecuaciones 4.8 y 4.9, se les conoce como cantidades *Nominales*, en el sentido de que son cantidades medidas en la solución, y, a los equivalentes de las Ecuaciones 4.8 y 4.9, pero medidos en la película $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ se les conoce como cantidades *Analíticas*⁴; la distinción principal entre estos dos tipos de cantidades, radica en que en la técnica AA-CVD, las cantidades *Nominales* son parámetros químicos y las cantidades *Analíticas* son parámetros físicos. Esta distinción es importante, debido a que no se dispone de mediciones *Analíticas*, en cambio, se ocuparan las mediciones *Nominales* como parámetros en la fotoluminiscencia/estructura de las películas de perovskita $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. En el caso que, el proceso de fabricación de las películas no genere perdidas de iones solvatados o el mismo porcentaje de perdidas en todos los precursores, se tendrá que las cantidades *Analíticas* porcentuales son iguales a las *Nominales* porcentuales. Dicho esto, definimos las cantidades *Nominales* porcentuales:

$$\begin{aligned} \text{Nominal Cs (\%)} &= \frac{Cs}{n} \times 100 \% \\ \text{Nominal Pb (\%)} &= \frac{Pb}{n} \times 100 \% \\ \text{Nominal Yb (\%)} &= \frac{Yb}{n} \times 100 \% \\ \text{Nominal Cl (\%)} &= \frac{Cl}{n} \times 100 \% \end{aligned} \quad (4.10)$$

⁴Por ejemplo, la técnica de UV-VIS aplicada a las películas, nos da las cantidades analíticas.

que representan el porcentaje de iones de un tipo en particular, respecto al número total de iones solvatados $n(mol)$ y por supuesto, la suma da 100%. Sin embargo, las razones entre los valores de la Ecuación 4.10, resultan cantidades más útiles, ya que determinan la fórmula química así como las propiedades de las películas sintetizadas, p.e: para obtener las perovskitas $CsPbCl_3$ es necesario que tengamos la misma cantidad de iones Cs^{1+} que de Pb^{2+} , i.e. $Cs/Pb = 1$, con Cs y Pb los análogos analíticos de la Ecuación 4.8, esto maximiza la absorción de luz UV . Por tanto, definimos:

$$\begin{aligned} \text{Nominal Cs/Pb} &= \frac{\text{Nominal Cs (\%)}}{\text{Nominal Pb (\%)}} = Cs/Pb \\ \text{Nominal Pb/Yb} &= \frac{\text{Nominal Pb (\%)}}{\text{Nominal Yb (\%)}} = Pb/Yb \\ \text{Nominal Yb/Cs} &= \frac{\text{Nominal Yb (\%)}}{\text{Nominal Cs (\%)}} = Yb/Cs \end{aligned} \quad (4.11)$$

estas cantidades son conocidas como razones molares nominales. Al principio de las secciones siguientes, se especificaran las masas de los precursores usadas en esa sección, así como los valores de las Ecuaciones 4.10, 4.11, y, para poder distinguir entre diferentes combinaciones de precursores se le asigna a cada combinación un identificador (ID.) que solo será válido dentro de la Sección en la que está definido, por tanto, en este capítulo, se analizara la *NIR-PL* de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas vía *AA-CVD*, en función de los valores nominales de las Ecuaciones 4.10, 4.11 y en función de solventes diferentes al agua.

4.1 Parámetros de depósito

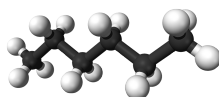
ID.	$CsCl(g)$	$PbCl_2(g)$	$YbCl_3 \cdot 6H_2O(g)$	Cs/Pb	Pb/Yb	Yb/Cs
0	0.149	0.2462	0	0.99971	–	0
1	0.1753	0.2462	0.0403	1.17617	8.51191	0.09989
2	0.2129	0.2462	0.098	1.42845	3.5003	0.2
3	0.2709	0.2462	0.1871	1.8176	1.8334	0.30008

Tabla 4.1: Parámetros de depósito, razones molares nominales.

ID.	Nominal Cs (%)	Nominal Pb (%)	Nominal Yb (%)	Nominal Cl (%)
0	19.99657	20.00229	0	60.00114
1	20.20127	17.17541	2.01781	60.60551
2	20.40743	14.28641	4.08148	61.22468
3	20.61488	11.34181	6.1862	61.85711

Tabla 4.2: Parámetros de depósito, valores nominales porcentuales.

Como ya se enfatizó en el Capítulo 3, los únicos parámetros de depósito que se estudiarán serán los flujos de nitrógeno y la temperatura del sustrato. Adicionalmente se hace un pequeño estudio de *PL* en dos sustratos diferentes.



4.1 Parámetros de depósito

4.1.1 Downshifting (DS)

Primero, es conveniente verificar el proceso de Downshifting reportado en la literatura, es decir, la conversión de un fotón con cierta energía a otro fotón con una energía menor, que, para el caso de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ implica una absorción en el azul seguido de una emisión en el infrarrojo cercano (NIR). El mecanismo de QC como tal no se confirma experimentalmente, y se deja como trabajo a futuro, sin embargo, de acuerdo con la literatura, todo apunta a que el mecanismo de Quantum Cutting (más que un proceso Downshifting) es el responsable de la absorción en el azul y emisión en el infrarrojo para las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. En este sentido, se fabricaron películas $CsPbCl_3$ dopadas con 0%, 2% y 4% de Yb^{3+} (ID. 0,1,2 en Tablas 4.1, 4.2) y se midió PL . Se usaron flujos de nitrógeno $F_1=F_2=F_C=5 LPM^5$ y una temperatura del sustrato igual a $250^\circ C$. Para la perovskita sin Yb^{3+} , se confirma que cristaliza en la fase cubica $CsPbCl_3$ al compararlo con la referencia de la base de datos <http://www.crystallography.net/cod/> (ver Figura 4.3). Como se muestra en la Figura 4.2, la película sin Yb^{3+} tiene una fuerte luminiscencia en el azul, pero al agregar desde 2% de Yb^{3+} , la PL -azul característica de la perovskita $CsPbCl_3$ desaparece totalmente y surge una pico de PL en la región NIR asociado a la emisión $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} . Un cosa que se nota inmediatamente es el hecho de que la emisión de la perovskita $CsPbCl_3$ tiene un pico en $418 nm$, cuando normalmente este pico está en $410 nm$, esto es evidencia de que la emisión de las perovskitas sin Yb^{3+} fabricadas aquí, es debida a lo que se conoce como un *Bound exciton* en lugar de una del tipo *band-to-band* [107, 108], este tipo de emisión se asocia directamente con un defecto por arriba de la banda de valencia o por debajo de la banda de conducción, si el defecto está por abajo de la CB , entonces la emisión del Yb^{3+} (dentro de la matriz $CsPbCl_3$) que también está mediada por un defecto por debajo de la banda de conducción, estaría compitiendo directamente con el defecto propio de la perovskita $CsPbCl_3$, aunque como se observa en la Figura 4.2, la captura de energía del defecto introducido por el Yb^{3+} resulta más eficiente.

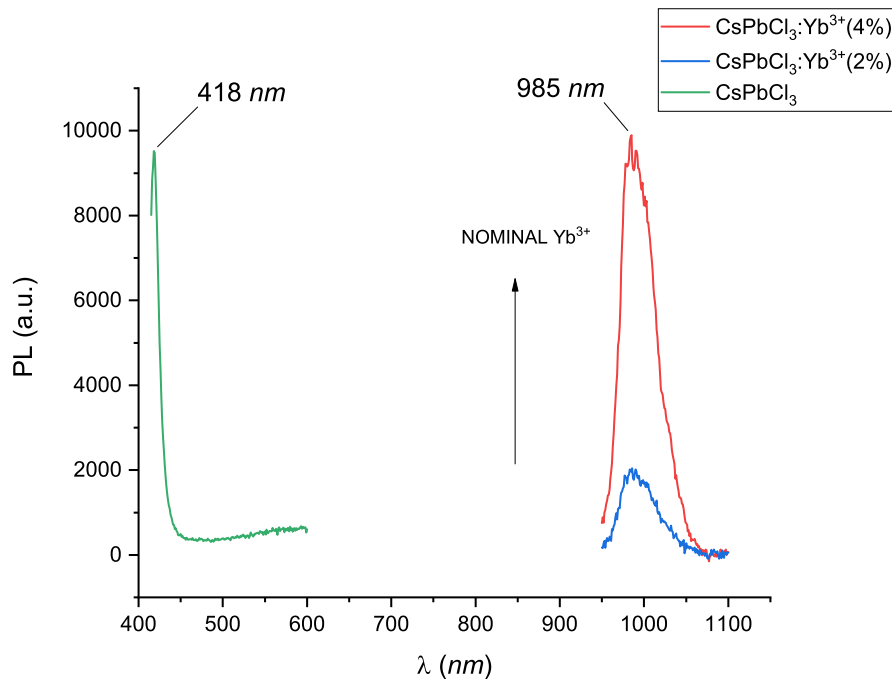


Figura 4.2: Fotoluminiscencia (PL) en el azul para las perovskitas $CsPbCl_3$ y NIR-PL (985 nm) para el compuesto $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. La excitación fue inducida por un láser con emisión en $370 nm$.

⁵Litros Por Minuto

Otro resultado interesante es que al aumentar la cantidad de Yb^{3+} al doble (2% a 4% en Figura 4.2), la *NIR-PL* no duplica su valor si no que lo quintuplica, este efecto no lineal es evidencia de la cercanía de los iones Yb^{3+} dentro de la matriz perovskita, en el sentido de que la *NIR-PL* está mediada por un defecto $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ (con V_{Pb} una vacancia de plomo asociada a compensación de carga), pero al aumentar la cantidad de iones Yb^{3+} se empiezan a formar defectos del tipo $Yb^{3+} - Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+} - Yb^{3+}$ o $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$, que utilizan menos Yb^{3+} pero con la misma eficiencia de *PL* que varios defectos del tipo $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$.

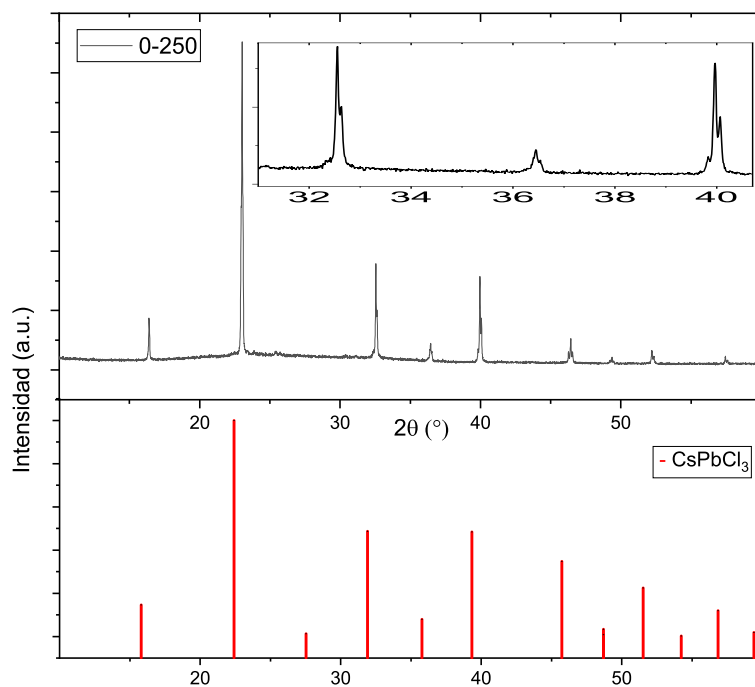


Figura 4.3: Espectro *XRD* de las perovskitas $CsPbCl_3$ sin Yb^{3+} fabricadas con una temperatura del sustrato igual a $250^\circ C$ (en negro) y referencia de la perovskita $CsPbCl_3$ en rojo. El Inserto muestra una ampliación de la zona $2\theta=32^\circ-40^\circ$ característica de las perovskitas $CsPbCl_3$ en la fase cubica o $\alpha - CsPbCl_3$ [68].

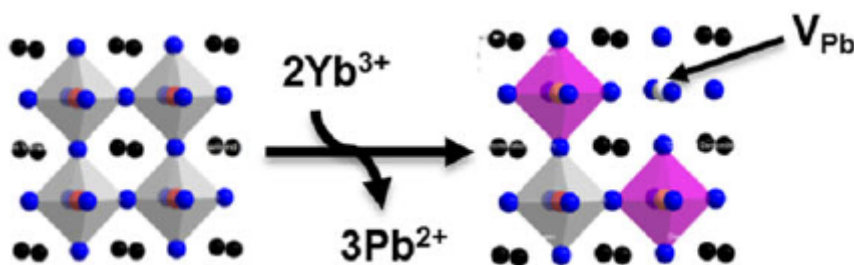


Figura 4.4: Compensación de carga en las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$. Octaedros con un plomo coordinado por 6 iones de cloro en gris y octaedro con un iterbio coordinado por 6 iones de cloro en rosa [61].

4.1 Parámetros de depósito

4.1.2 Sustratos

Segundo, se estudió la *PL* de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ en los dos sustratos disponibles, uno fabricado a base de silicato de sodio (vidrio común o NO-CORNING) y otro a base de silicato de boro (vidrio CORNING modelo 2947-75X25), como se muestra en la Figura 4.5A. La mejor *NIR-PL* nos la da el sustrato de vidrio CORNING, posiblemente debido a la excelente resistencia a deformaciones estructurales característica de los vidrios CORNING a altas temperaturas [109]. Las dimensiones del sustrato son de $75 \times 25 \text{ mm}$ con un grosor aproximado de 0.9 a 1.10 mm. Antes de usar los sustratos, estos se sometieron a un proceso de limpieza para garantizar que la solución preparada se adhiera de manera eficiente/uniforme sobre la superficie del vidrio (Sección 3.3).

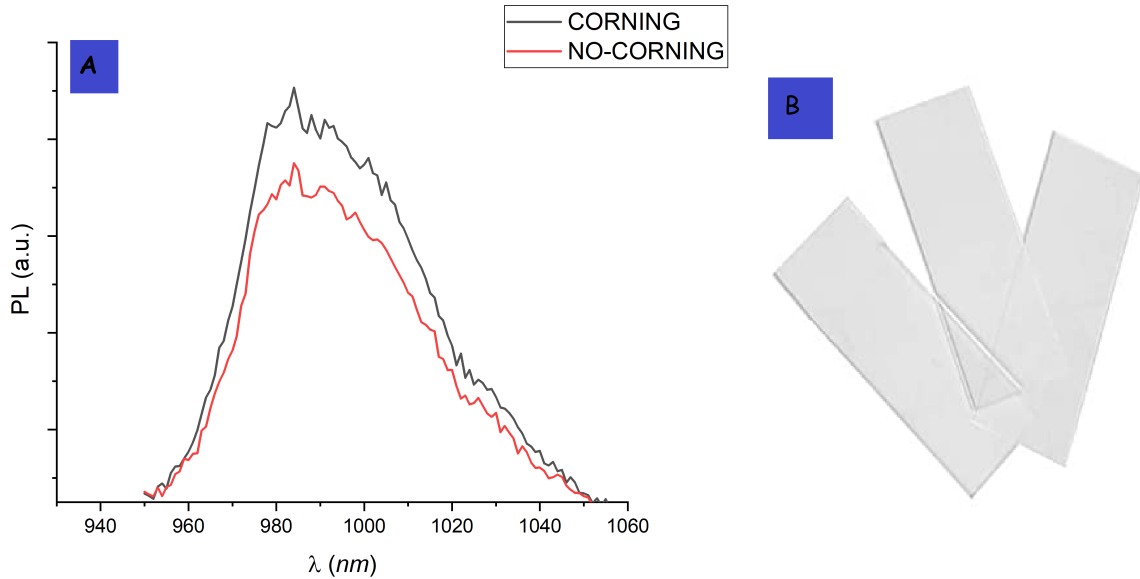


Figura 4.5: **A** Comparación de PL en dos sustratos diferentes. **B** Sustratos CORNING.

4.1.3 Temperatura

Una vez confirmada la transferencia de energía de la perovskita $CsPbCl_3$ hacia el Yb^{3+} y la pequeña optimización en el sustrato. El primer parámetro de depósito a explorar fue la temperatura, donde, también se usaron flujos de nitrógeno $F_1=F_2=F_C=5 \text{ LPM}$. Las temperaturas para barrer fueron desde 230° C hasta 290° C en pasos de 20° C , con las combinaciones de precursores ID. 0-3, que están diseñadas de tal manera que cumplen dos condiciones:

1. Nominal Yb (%) $\sim 2 \times ID \times 1\%$
2. Nominal Cs (%) = Nominal Pb (%) + $1.5 \times$ Nominal Yb (%)

la razón de esto es muy simple, en la fórmula general de las perovskitas ABX_3 el número de sitios A es igual al número de sitios B , cuando introducimos Yb^{3+} en la matriz $CsPbCl_3$ estamos cambiando tres sitios $B = Pb^{2+}$ por dos sitios $B = Yb^{3+}$ más un sitio $B = V_{Pb}$ (en el caso del defecto $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$), entonces, en promedio un ion Yb^{3+} ocuparía el lugar de 1.5 sitios B que ya no ocupa el plomo, de esta forma la condición 2 garantiza que el número de sitios B no cambia con la adición de Yb^{3+} . Sin embargo, este es un análisis teórico bastante simple, ya que como se mencionó, los defectos pueden ser diferentes al $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ y a que estamos haciendo que la razón molar Cs/Pb aumente conforme aumenta Nominal Yb (%) (Tabla 4.1), lo que puede ser un escenario favorable para la formación de estructuras no-perovskita como la Cs_4PbCl_6 (Figura 4.7) a cambio del material disponible para la formación de la estructura $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. El compuesto Cs_4PbCl_6 tiene un band gap de 284 nm i.e. es un aislante, por lo tanto, pensando en un caso totalmente hipotético (no está reportado ni se afirma nada parecido en este trabajo) en el que el

Yb^{3+} se logrará incorporar en los octaedros de esta estructura y realizara el *QC*, las longitudes de onda de absorción de este material está por abajo del mínimo de 300 nm que llega en forma de luz solar a la tierra y por abajo de las longitudes de onda de excitación de 370 nm usadas en esta investigación. En cualquier caso, la formación de la estructura Cs_4PbCl_6 debido al aumento de Cs/Pb , se traduce en una disminución de la *NIR-PL*. A pesar de los inconvenientes mencionados, se realizaron las mediciones de *NIR-PL*⁶ en función de la temperatura y la concentración Nominal Yb (%), como se muestra en la Figura 4.6. En donde, el color representa el valor de la *NIR-PL* integrada normalizada al valor más grande encontrado, y, debido a que usamos el mismo flujo de excitación para todas las muestras, es válido asumir que la *PL* integrada sea proporcional al *PLQY*. El valor de la *PL* integrada empieza con los valores más bajos en color negro pasando por azul, verde, amarillo hasta llegar al valor más alto en rojo correspondiente a un valor Nominal Yb (%) de 4% y una temperatura de 250°C , similarmente, para el Nominal Yb (%) de 6% también se encontró que la *PL* integrada tiene un máximo en $T = 250^\circ\text{C}$, caso contrario son los Nominales Yb (%) de 2% y 0%⁷ que tienen la máxima *PL* integrada en 230°C .

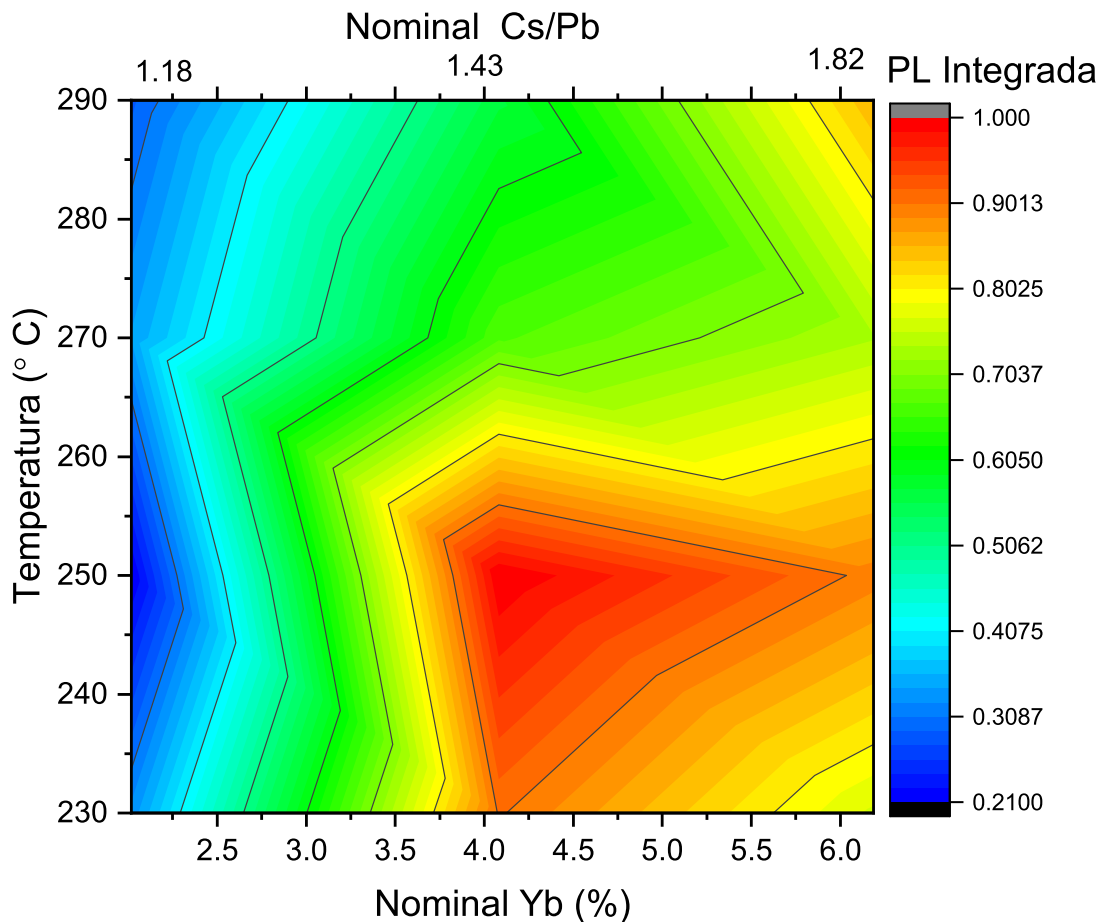


Figura 4.6: Fotoluminiscencia *NIR* integrada (*PL* integrada) en función de la temperatura del sustrato, el Nominales Yb (%) y el Nominal Cs/Pb. Los datos se normalizaron al valor más alto de la *PL* integrada.

⁶Pensando en que se cumple la condición 2.

⁷El caso de 0% no se muestra debido a que se trata de emisión en el azul y no es correcto compararlo de manera cuantitativa con la emisión en el *NIR*.

4.1 Parámetros de depósito

Con respecto al patrón de cambio de la *PL* Integrada de la Figura 4.6, se explica como sigue:

- I. Para temperaturas por abajo de 250°C : el *PLQY* parece incrementar conforme aumenta la concentración de Yb^{3+} [Nominales Yb (%)] desde 0% hasta 4% debido al aumento del número de defectos del tipo $\text{Yb}^{3+} - \text{V}_{\text{Pb}} - \text{Yb}^{3+}$ o similares, que son los que median el proceso de *QC* (o *Downshifting*). Para concentraciones Yb^{3+} por arriba de 4% el *PLQY* empieza a disminuir debido a un doble efecto, por un lado las altas concentraciones de Yb^{3+} pueden propiciar lo que se conoce en la literatura de lantánidos como *concentration quenching* y por el otro, un aumento del Nominal Cs/Pb que da lugar a las estructuras Cs_4PbCl_6 ópticamente inactivas.
- II. Por arriba de 250°C , lo que puede estar pasando es algo similar a lo reportado por Kunyuan Xu et al., en donde, para perovskitas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ recocidas por arriba de 210°C , sus espectros de *XRD* mostraban la aparición de la fase Cs_4PbCl_6 de la mano con una disminución $\sim 50\%$ en su *NIR-PL* [110]. En nuestro caso, tenemos algo parecido, debido a que la temperatura del sustrato se puede considerar como un tipo de recocido in. situ⁸, entonces, se plantea como hipótesis, que para las películas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ fabricadas aquí, una temperatura del sustrato superior a 250°C es propicia para la formación predominante del compuesto Cs_4PbCl_6 en comparación con el $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$. La formación de este tipo de estructuras no-perovskita, no solo puede estar mediada por la temperatura del sustrato, si no que puede ser un efecto conjunto entre los valores del Nominal $\text{Cs}/\text{Pb} > 1$ y la temperatura del sustrato.

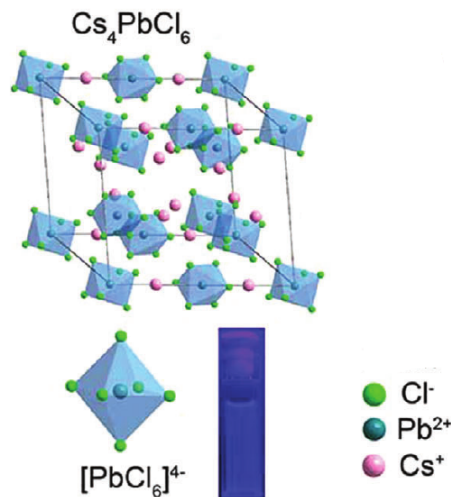


Figura 4.7: Estructura de la perovskita Cs_4PbCl_6 . Imagen cortesía de [111].

En conclusión, el *PLQY* de las perovskitas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ disminuye/aumenta en una relación compleja entre el Nominal Yb (%), el Nominal Cs/Pb y la temperatura del sustrato, el efecto combinado de estos parámetros resulta en el *PLQY* más grande para una temperatura del sustrato de 250°C y un Nominal Yb (%) $\sim 4\%$. Las conclusiones del punto *I* se estudian a detalle en la siguiente sección, mientras que la hipótesis del punto *II*, se asume verdadera debido a la disminución $\sim 50\%$ en el *PLQY* de las perovskitas con Nominal Yb (%) = 4% al pasar de 250°C a 270°C , a que una temperatura de recocido $\sim 300^{\circ}\text{C}$ (perovskitas sin Yb^{3+}) beneficia la doble fase $\text{CsPbCl}_3 - \text{Cs}_4\text{PbCl}_6$ [112] y a que este valor de temperatura fue reportado en los dos únicos trabajos referentes a películas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ (Sección 2), estos reportan su máximo de

⁸Esto engrandece aún más la técnica *AA-CVD* debido que el tiempo que se ocupa para recocer películas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ es de 10 min., en nuestro caso realizamos el proceso de depósito y de recocido en un solo paso con duración igual a 1 min. 30 seg.

PLQY para películas con una cierta concentración analítica de Yb^{3+} pero recocidas ambas a $250^{\circ}C$. Y, aunque estos grupos de investigación no reportan un estudio del *PLQY* en función de la temperatura de recocido (debido a que no es parte de sus parámetros de depósito), se puede asumir que observaron efectos similares en la *NIR-PL*. Por tanto, desde un punto de vista fundamental, una temperatura de recocido $250^{\circ}C$ es la condición que maximiza el *PLQY* de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ independientemente de la técnica de depósito, sea *AA-CVD*, *spin-coating* o *SSVD*.

4.1.4 Flujo central

Siguiente, se realizan variaciones en el Flujo central (F_C) en las condiciones de mayor *PL* integrada encontradas, es decir, la combinación de precursores ID. 2 depositados en sustratos corning a una temperatura de $250^{\circ}C$. Los flujos laterales no se tocan, debido a que si se incrementan demasiado, el nebulizado podría a empezar a chocar violentamente con las paredes del tubo interior y crear flujos turbulentos seguidos de una deposición no uniforme sobre el sustrato, en este sentido un aumento del flujo central guía las gotas directamente hacia el sustrato con el flujo más laminar posible. En consecuencia, se varió al flujo central con valores $F_C = 5, 7, 9 LPM$ (Figura 4.8), mientras que los laterales se fijaron en $F_1 = F_2 = 5 LPM$. Al aumentar el flujo, está llegando más solución precursora por segundo sobre la superficie del sustrato, esto tiene dos efectos, por un lado, el aumento de la cantidad de precursores aumenta la cantidad de defectos $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$ de la mano con un aumento en la *NIR-PL* y por el otro, un aumento en el número de gotas de agua que tocan el sustrato, tiene el efecto de que el sustrato no pueda evaporar eficientemente tal cantidad de agua, lo que viene acompañado en una disminución de la *PL*. Este último efecto se da para flujos mayores a $7 LPM$, y se puede atribuir a que los iones Cl^{-} forman enlaces de hidrógeno con el agua [110], lo que aumenta la absorción de agua, después, el grupo hidroxilo ($O - H$) de la molécula de agua con vibraciones en la región $3000-3500 cm^{-1}$ desactiva no radiativamente a los iones excitados Yb^{3+} mediante una relajación multifonónica [113], como se muestra en la Figura 4.9B.

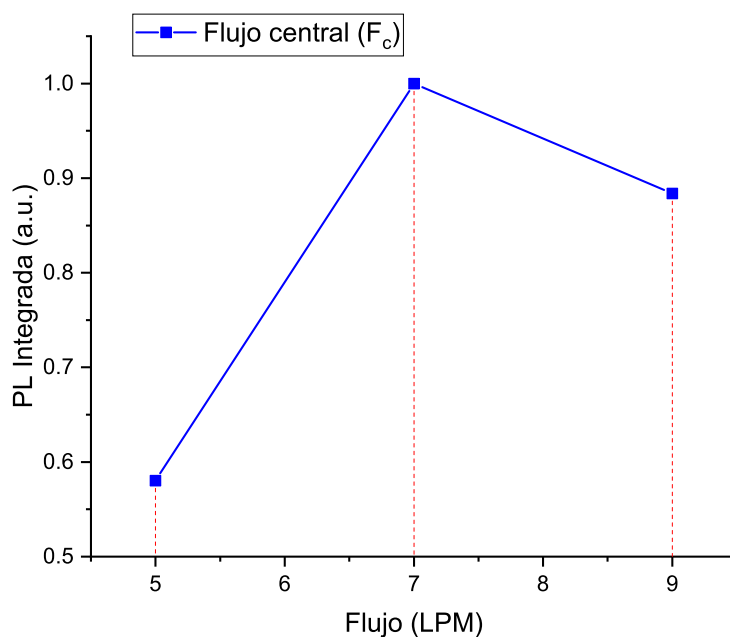


Figura 4.8: Influencia del flujo central en la *NIR-PL* de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$.

4.2 Parámetros químicos

Finalmente, antes de entrar en la sección de parámetros químicos, se muestra en la 4.9A la película $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricada bajo las condiciones óptimas encontradas, es necesario comentar que el color blanco/transparente se atribuye a un grosor, similarmente a lo encontrado para recubrimientos de celdas solares con $NCs CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ [67, 66]. En donde, recubrimientos con grosores mayores a 230 nm suprimían totalmente la transmitancia en la región visible (pero no en la UV), esto en principio explica el color blanco de las películas fabricadas aquí ⁹, en comparación p.e. con las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ sintetizadas por Daniel M. Kroupa et al. que lucen transparentes pero tienen un grosor de 120 nm [70]. Trabajo futuro debería considerar optimizar las condiciones de depósito para grosores de película más pequeños, que son deseables en recubrimientos de celdas solares para maximizar la transmitancia de luz visible hacia la celda solar; afortunadamente con la técnica $AA-CVD$, disminuir el grosor resulta sencillo, simplemente cambiando el número el número de capas, N_c (Sección 3.1).

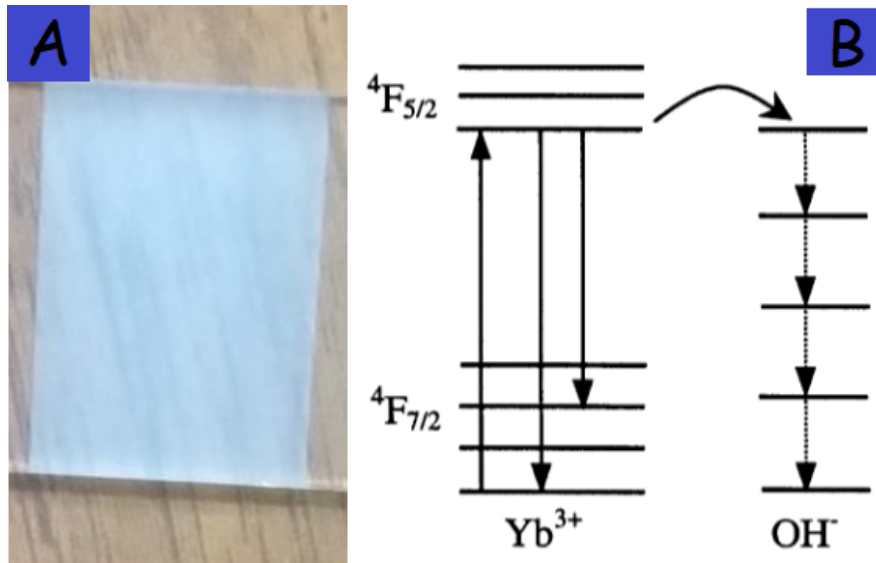


Figura 4.9: **A** Películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas vía $AA-CVD$, con las condiciones: Nominal Yb (%) = 4% (ID. 2), $T_{sustrato} = 250^\circ\text{C}$ y $F_C = 7\text{ LPM}$. **B** Mecanismo de desactivación no radiativa propuesta con el aumento de F_C por arriba de 7 LPM .

4.2 Parámetros químicos

En la sección 4.1 todas las soluciones fueron preparadas para cumplir la condición:

$$\gamma = \frac{\text{Nominal Pb (\%)} + 1.5 \times \text{Nominal Yb (\%)}}{\text{Nominal Cs (\%)}} = 1 \quad (4.12)$$

para cumplir que el número de sitios A y B en la fórmula general de la perovskita (ABX_3) no cambiara al sustituir el Yb^{3+} por el Pb^{2+} . Pero como ya se puntualizó, este modelo está basado en el hecho de que solo se forman perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ con defectos $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$, argumentos que no son necesariamente ciertos, debido a que si se forman únicamente defectos $Yb^{3+} - V_{Pb} - Yb^{3+}$, el número de vacancias V_{Pb} aumenta proporcionalmente al Nominal Yb (%), lo que causaría una fuerte desestabilización de red, en cambio la red perovskita elige crear otro tipo de estructuras para mantener su estabilidad. Y la formación de estas estructuras será el objeto de estudio de esta sección, llevando a cabo cambios puntuales en los valores nominales de los precursores.

⁹En la siguiente sección se mide el grosor de las películas y efectivamente son mayores a 230 nm .

La idea es investigar las condiciones válidas de γ para valores de $\gamma \geq 1$ (Sección 4.2.2), debido a que cuando $\gamma < 1$ el número de cationes solvatados A empieza a crecer respecto al número de cationes solvatados B . Esto tiene un efecto directo en la solución precursora, debido a la gran diferencia en radios iónicos (1.88 Å para el Cs^+ , 1.2 Å para el Pb^{2+} y 0.868 Å para el Yb^{3+}), por tanto, se esperaría que la distancia promedio entre los iones solvatados disminuyera ¹⁰, en consecuencia, las interacciones ion-ion se volverían más importantes y las moléculas de agua ya no pueden disolver eficientemente a los iones. El efecto final es que se forman regiones dentro de la película con estructuras diferentes a la perovskita $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ y a la no-perovskita Cs_4PbCl_6 , que son más susceptibles a degradación por los componentes atmosféricos (CO_2 , H_2O y O_2). Además, se estudia el efecto de diferentes solventes como asistentes en la cristalización de las perovskitas con el objetivo de mejorar la calidad de la película en términos de morfología, uniformidad y cobertura de la superficie.

4.2.1 Degradación de las perovskitas

ID.	$CsCl(g)$	$PbCl_2(g)$	$YbCl_3 \cdot 6H_2O(g)$	Cs/Pb	Pb/Yb	Yb/Cs
1	0.1703	0.2462	0.098	1.14263	3.5003	0.25003
2	0.1916	0.2462	0.098	1.28554	3.5003	0.22223
3	0.2129	0.2462	0.098	1.42845	3.5003	0.2
4	0.2342	0.2462	0.098	1.57136	3.5003	0.18181
5	0.255	0.2462	0.098	1.71092	3.5003	0.16698

Tabla 4.3: Degradación de las perovskitas, razones molares nominales.

ID.	Nominal Cs (%)	Nominal Pb (%)	Nominal Yb (%)	Nominal Cl (%)
1	17.77574	15.55691	4.44445	62.2229
2	19.14761	14.89462	4.25523	61.70254
3	20.40743	14.28641	4.08148	61.22468
4	21.56841	13.72592	3.92135	60.78431
5	22.61747	13.21947	3.77666	60.3864

Tabla 4.4: Degradación de las perovskitas, valores nominales porcentuales.

Para corroborar la degradación de las perovskitas, se investigan distintos valores de γ : 1.25022, 1.11123, 1.00, 0.90911 y 0.83495 que corresponden a los ID. 1-5 respectivamente, las películas se fabrican con $T_{substrato} = 250^\circ C$ y $F_C = 7$ LPM. Después de solo un día, las películas fabricadas con $\gamma = 0.90911$ y 0.83495 , mostraron degradación como se muestra en la Figura 4.10, esto se puede explicar por la absorción de oxígeno (O_2), agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2) del ambiente, que da lugar a la formación de hidróxidos metálicos ($Pb(OH)_2$ y $CsOH$), óxidos (PbO) y carbonatos ($PbCO_3$), todo esto conjunto con la emisión de gases Cl_2 que finalmente crean los huecos dentro de la película [114, 115]. Sin embargo, para conclusiones más confiables se necesita un análisis elemental por $UV-VIS$, pero, por lo pronto, los datos experimentales nos dicen que debemos usar valores de $\gamma \sim 1$ o superiores.

¹⁰Incluyendo a los aniones Cl^- que mantienen un Nominal Cl (%) $\sim 60\%$ en todas las soluciones

4.2 Parámetros químicos



Figura 4.10: Degradación de películas al disminuir γ por abajo de 1.

4.2.2 NIR-PL de las perovskitas en función de su estructura

ID.	$CsCl(g)$	$PbCl_2(g)$	$YbCl_3 \cdot 6H_2O(g)$	Cs/Pb	Pb/Yb	Yb/Cs
	g	g	g			
A	0.346	0.4	0.159	1.42887	3.50515	0.19966
B	0.242	0.4	0.159	0.99939	3.50515	0.28547
C	0.242	0.4	0.12	0.99939	4.64433	0.21545

Tabla 4.5: NIR-PL de las perovskitas en función de su estructura, razones molares nominales.

ID.	Nominal Cs (%)	Nominal Pb (%)	Nominal Yb (%)	Nominal Cl (%)
A	20.41562	14.28791	4.07626	61.22021
B	16.27677	16.28678	4.64653	62.78992
C	17.05425	17.06474	3.67432	62.20669

Tabla 4.6: NIR-PL de las perovskitas en función de su estructura, valores nominales porcentuales.

Después de determinar las condiciones para las que nuestras películas no se deterioran ($\gamma < 1$), se procedió a estudiar la NIR-PL con valores $\gamma \geq 1$, aplicando variaciones en la estequiometría nominal y analizando los espectros XRD correspondientes. Partimos de la muestra más luminiscente que se encontró en la sección 4.1, esta se re-etiqueta en esta sección con el ID. A ($\gamma = 1$). De A surge la combinación B ($\gamma = 1.42882$) con un Nominal $Cs/Pb = 1$, la intención de esta combinación es determinar las consecuencias de usar valores Nominales $Cs/Pb > 1$ (Comparando con A) a los que se les atribuye la formación de la estructura Cs_4PbCl_6 ópticamente inactiva. Finalmente, partiendo de B con un Nominal Yb (%) de 4.64653% reducimos el Nominal Yb (%) a 3.67432% y etiquetamos la combinación como C, el propósito de este cambio es investigar la supresión en la NIR-PL observada en la sección 4.1 al aumentar el Nominal Yb (%) por arriba de 4%. En conclusión, con solo tres tipos de combinaciones (ID. A, B y C en Figura 4.11I) podemos obtener información muy valiosa acerca de los mecanismos de supresión de la NIR-PL.

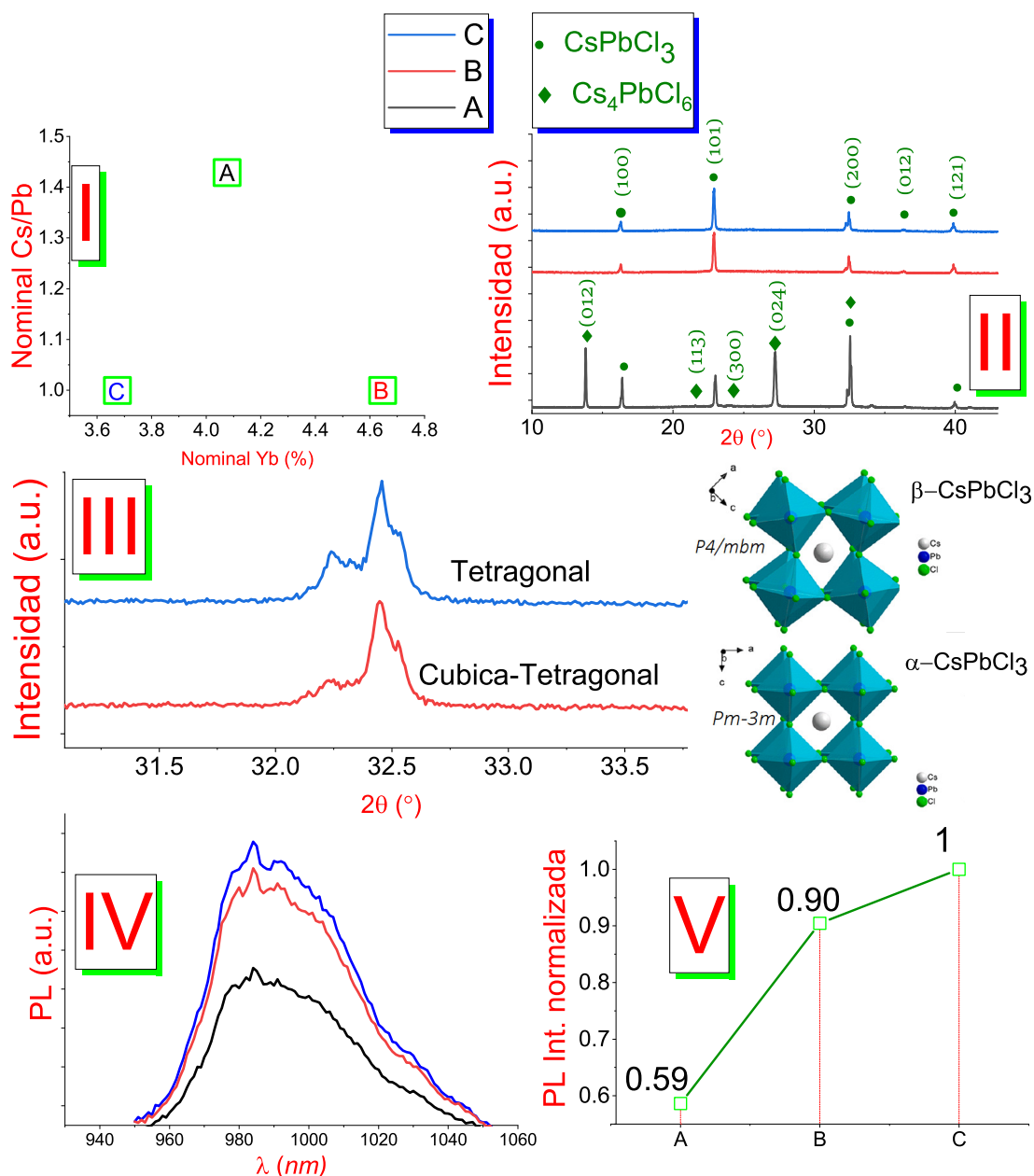


Figura 4.11: NIR-PL y XRD de las películas de perovskita $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ con las estequiometrías de las Tablas 4.5, 4.6.

Primero, se ajustaron los parámetros $T_{\text{sustrato}} = 250^\circ \text{C}$ y $F_C = 7 \text{ LPM}$, después se sintetizaron películas con las combinaciones de precursores A, B, C; inmediatamente después se midió PL en el infrarrojo (Figura 4.11IV) y XRD (Figura 4.11II) para todas las muestras. Al comparar los espectros XRD/NIR-PL de la película A con B y C, se confirma que un valor Nominal Cs/Pb > 1 da lugar a la formación de estructuras duales $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6\text{-CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$, en donde la fase Cs_4PbCl_6 suprime la luminiscencia en el infrarrojo considerablemente (Figura 4.11V), hasta un 40%. Siguiendo, el espectro XRD de la estequiometría C ¹¹ muestra una fase CsPbCl_3 tetragonal (P4/mbm) [116] o fase β, la película B exhibe una combinación de fases CsPbCl_3 cubica (Pm-3m, fase α) y tetragonal,

¹¹A modo de usar varios sinónimos se consideran equivalentes las palabras: muestra, película, estequiometría, combinación, ID; esto al hablar de los ID. A,B,C.

4.2 Parámetros químicos

como se muestra en la Figura 4.11III. Por otro lado, el espectro de NIR-PL de la Figura 4.11IV muestra una disminución del 10% en la fotoluminiscencia infrarroja al pasar de la muestra B a la muestra C, que está de acuerdo con la sección anterior. Esta disminución en la NIR-PL así como la evidencia de una transición hacia la fase cubica al aumentar el Nominal Yb (%) por arriba de 4% (de C a B), se explica por el fenómeno de *concentration quenching* observado en lantánidos [117], y se atribuye a la formación de Yb^{2+} al aumentar la concentración de Yb^{3+} por arriba de un umbral [118]. Para entender como es posible la formación de Yb^{2+} en las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, se introduce el factor de Tolerancia de Goldschmidt (t) que es un indicador de la estabilidad y distorsión de la estructura cristalina de perovskita ABX_3 [119]. El factor de Tolerancia de Goldschmidt se escribe

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (4.13)$$

en donde r_A , r_B , r_X son los radios iónicos del catión A, catión B y anión X respectivamente y la clasificación de la estructura cristalina de perovskita es:

t	Estructura	Explicación
>1	Hexagonal o tetragonal (β)	Ion A muy grande o ion B muy pequeño.
0.9-1	Cubica (α)	A y B tienen el tamaño ideal
0.71-0.9	Ortorrómica / Romboédrica (γ)	Iones A demasiado pequeños
<0.71	Diferentes estructuras	Los iones A y B tienen radios iónicos similares.

Tabla 4.7: Diferentes estructuras según el factor de tolerancia de Goldschmidt t

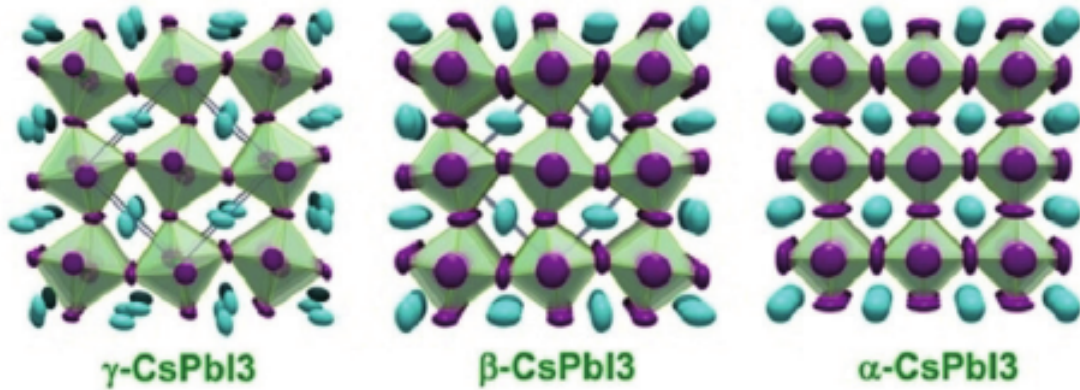


Figura 4.12: Diferentes estructuras de perovskita [120].

Elemento	Carga	Coordinación	Radio iónico (de Shannon) (Å)	t
Cs	+1	XII	1.88	
Cl	-1	VI	1.81	
Pb	+2	VI	1.19	0.87
Yb	+3	VI	0.868	0.97
Yb	+2	VI	1.02	0.92

Tabla 4.8: Radios iónicos (de Shannon), valores tomados de [121]. Así como valores del factor de Tolerancia de Goldschmidt para $B=Yb^{3+}$, Yb^{2+} y Pb^{2+} , con $A = Cs^{1+}$ y $X = Cl^{1-}$.

Usando los radios iónicos de Shannon, se puede calcular el factor de tolerancia de Goldschmidt para el sitio B ocupado por Yb^{3+} , Yb^{2+} y Pb^{2+} , como se muestra en la Tabla 4.8. Para el caso

del Pb^{2+} , t predice una estructura ortorrómbica, sin embargo de la Figura 4.3 sabemos que las perovskitas fabricadas aquí cristalizan en la fase cubica, la razón de esta discrepancia es que la fase cubica es termodinámicamente más estable a mayor temperatura [120, 68] lo que indica que la temperatura del sustrato propicia un cambio de fase irreversible en las perovskitas $CsPbCl_3$, este hecho se apoya en que la fase Cs_4PbCl_6 aparece en las mediciones de rayos X a temperatura ambiente a pesar de que es estable a temperaturas superiores a los $200^\circ C$. Haciendo una analogía con el caso del Pb^{2+} , se espera un corrimiento en t de al menos 0.3 debido a cambios estructurales irreversibles inducidos por las altas temperaturas del sustrato, en este sentido, se espera que las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ cristalicen en la fase tetragonal, este hecho está respaldado en la luminiscencia NIR que presenta el material, debido a que la regla de selección de Laporte [122, 123] prohíbe las transiciones $f - f$ de los lantánidos trivalentes en matrices centrosimétricas como la $\alpha - CsPbCl_3$, por tanto la perovskita $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ debe de cristalizar en una forma no-centrosimétrica y la más probable según el factor de tolerancia de Goldschmidt es la estructura $\beta - CsPbCl_3$ con algunas vacancias V_{Pb} inducidas por compensación de carga. Ahora, lo interesante, aplicando o no el corrimiento de 0.3 sugerido para t , el factor de tolerancia de Goldschmidt y trabajo teórico reciente [124] predice la existencia de las perovskitas $\alpha - CsYbCl_3$, i.e. una sustitución total de Pb^{2+} por Yb^{2+} . Entonces, lo que probablemente este pasando al ir de C a B , es que a tales cantidades de Yb^{3+} , ya no sea más posibles incorporar iterbio trivalente a costa de introducir vacancias de plomo V_{Pb} , por lo que el sistema opte por incorporar el iterbio en forma de perovskitas $CsYbCl_3$, esto viene acompañado de una transición $Yb^{3+} \rightarrow Yb^{2+}$ y disminuye la luminiscencia debido a la formación de estructuras $CsYbCl_3$ a cambio de una cantidad menor del tipo $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. Por último, de la Figura 4.11V, se observa que la disminución en la NIR-PL es mayormente debida a la introducción de estructuras Cs_4PbCl_6 más que por el aumento del Nominal Yb (%), por lo menos dentro del rango estudiado aquí. Por lo tanto, asumiendo que la NIR-PL integrada es proporcional al NIR-PLQY (debido a que el flujo de excitación es contante), se espera una disminución del NIR-PLQY similar para los mismos valores nominales de precursores. En conclusión, se han determinado los valores nominales de los precursores necesarios para maximizar el NIR-PLQY de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ vía la técnica AA - CVD, usando los parámetros de depósito que evitan la formación de estructuras Cs_4PbCl_6 ópticamente inactivas y la formación de enlaces O - H que desactivan no radiativamente al Yb^{3+} .

4.2.3 Cristalización por antisolvente

La cristalización de los materiales, en general, consta de dos procesos: la formación de núcleos de partículas (nucleación) seguido del crecimiento de cristales a partir de los centros de nucleación, y este proceso siempre ocurre para soluciones supersaturadas en la región metaestable. El estado de supersaturación, es aquel en el que la concentración actual de soluto c en la solución, está por arriba de su concentración de saturación c_0 y los procesos de nucleación, así como de crecimiento del cristal ocurren en la región metaestable que está delimitada por las curvas de solubilidad y super-solubilidad. El estado de supersaturación a partir de una solución saturada se puede crear disminuyendo la temperatura de la solución, añadiendo un antisolvente y por evaporación del solvente [106]. Durante el proceso de crecimiento de las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas previamente, la supersaturación se induce de dos formas: primero cuando el nebulizado es transportado por el nitrógeno (bajando su temperatura) y cuando las gotas llegan al sustrato (evaporación del solvente) [125]. Pero, como se muestra en la Figura 4.13A y Figura 4.15V, los procesos de nucleación y crecimiento no son efectivos, dejando películas con bastantes *pin-holes* y un pobre recubrimiento sobre el sustrato.

4.2 Parámetros químicos

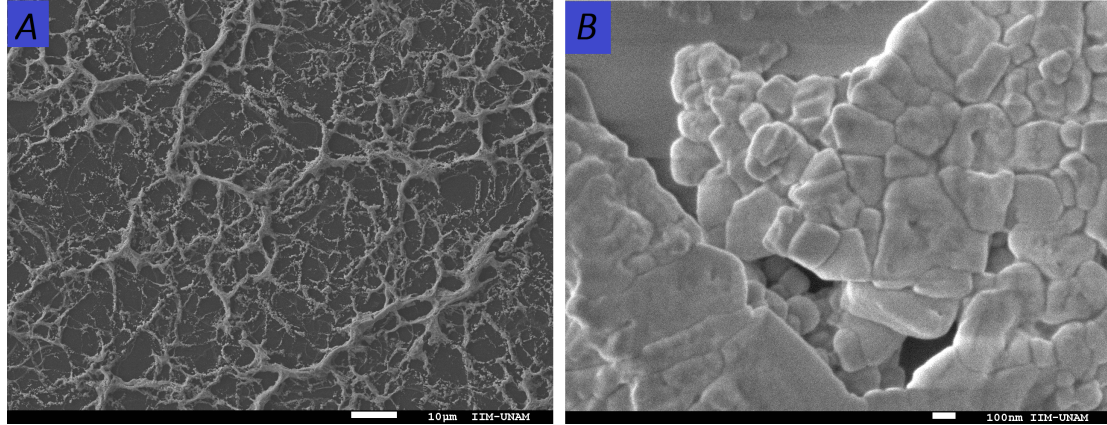


Figura 4.13: Imágenes *SEM* de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con solo agua como solvente. **A** Escala a $100 \mu m$ y **B** escala a $100 nm$.

Lo que sucede aquí específicamente, es que, los procesos de crecimiento de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ son rápidos, mientras que los procesos de nucleación son muy lentos, esto es un efecto de usar solventes polares fuertes como el agua, similar a lo que sucede en las perovskitas $CsPbCl_3$ sin dopar [126]. Por tanto, para sintetizar películas con una cobertura total sobre la superficie del sustrato, es imperativo lograr una alta tasa de nucleación alta antes de que comience el crecimiento de los cristales, y el método más rápido, sencillo y confiable es la cristalización por antisolvente [127, 128, 129].

Antisolvente

Los antisolventes, también denominados no disolventes (para un soluto en particular), son fluidos (líquido, vapor o gas supercrítico) que no disuelven el soluto pero son miscibles con el solvente de la solución. Cuando se agrega un antisolvente a una solución, inmediatamente se reduce la solubilidad y se crean condiciones locales de sobresaturación. Como consecuencia de estas condiciones de sobresaturación, se produce la cristalización [128].

Concretamente, para poder aumentar la tasa de nucleación, es necesario aumentar la tasa de supersaturación (S):

$$S = c_S / c_A \quad (4.14)$$

en donde, c_S , c_A son las solubilidades del soluto en el solvente y antisolvente respectivamente. Y, la tasa de nucleación, J , incrementa según la ecuación [106]

$$J = J_0 \times \exp[-(B/\ln(S))^2] \quad (4.15)$$

Con J_0 y B variables que dependen en varios factores incluyendo la temperatura, pero aquí se pueden considerar constantes. En la Figura 4.14 se grafica J/J_0 vs S , de donde, se llega a la conclusión de que la tasa de nucleación aumenta con un aumento de la tasa de supersaturación. Para aumentar la tasa de supersaturación, se debe elegir un antisolvente, tal que, la solubilidad del soluto en el antisolvente sea baja. Conociendo que, la solubilidad de una sal inorgánica disminuye con una disminución en la constante dieléctrica del solvente (ϵ), debido a que la energía de solvatación (ΔG_{I-S} , Ecuación 4.5) tiende a cero cuando $\epsilon \rightarrow 1$, por lo tanto los iones se vuelven menos estables y el soluto es menos soluble en tales solventes con constante dieléctricas bajas [106]:

$$\Delta G_{I-S} = -N_A k_0 \times \frac{(z_i q)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Capítulo 4. Resultados, discusión y análisis

En este sentido, se optó por inducir la supersaturación usando antisolventes que tuvieran constantes dieléctricas más bajas que la del agua; para la preparación de soluciones, se usó la combinación *C* de precursores, que había resultado más luminiscente (ver Tabla 4.5). La solución precursora se depositó en la esfera 2 de la Figura 3.2, mientras que el antisolvente en la esfera 1, los dos se nebulizaron y se inyectaron con los mismos flujos $F_1 = F_2 = 5$ (además del flujo central $F_C = 7$ LPM) directamente hacia el sustrato a $T_{sustrato} = 250^\circ$ C. Para la selección del antisolventes, usualmente se ocupan los solventes polares tanto como los no-polares [127, 128, 129], por lo que se optó por usar ambos tipos. Los antisolventes utilizados se describen en la Tabla 4.9:

NOMBRE	ID.	Fórmula	ϵ	P. Ebullición ($^\circ$ C)	POLAR
Tolueno	TOL	$C_6H_5 - CH_3$	2.38	111	NO
1,2-dicloroetano	DCE	$ClCH_2 - CH_2Cl$	10.36	84	NO
Acetona	ACET	$CH_3(CO)CH_3$	20.7	56	SÍ
Isopropanol	IPA	$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	17.9	82	SÍ
Cloroformo	CHCl3	$CHCl_3$	4.81	61	SÍ
Clorobenceno	CB	$C_6H_5 - Cl$	5.62	131	SÍ
Metanol	MET	$CH_3 - OH$	32.7	65	SÍ

Tabla 4.9: Diferentes solventes usados en esta sección. Constantes dieléctricas (ϵ) tomadas de la facultad de Química, Universidad de granada, España [130].

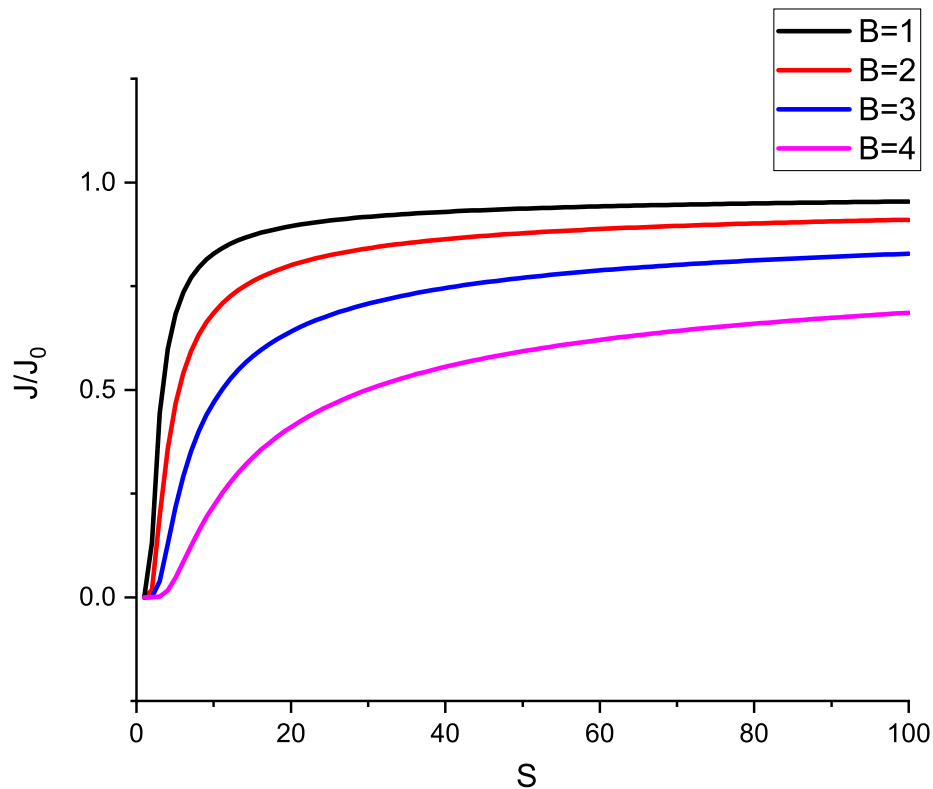


Figura 4.14: Valores de J/J_0 para diferentes valores de B , para todos los valores de B , J/J_0 tiende a 1 cuando $S = c_S/c_A$ tiende a infinito o c_A tiende a cero.

4.2 Parámetros químicos

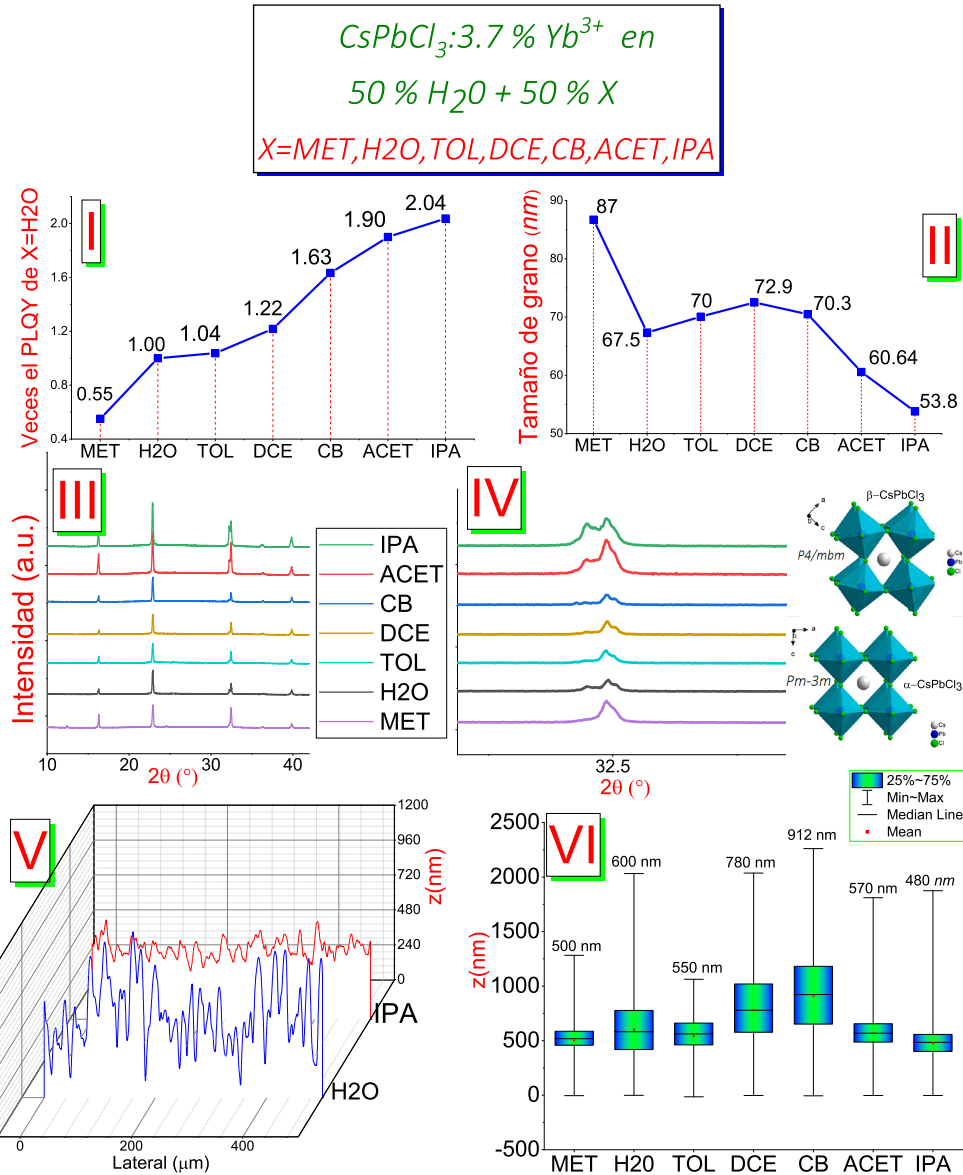


Figura 4.15: Crecimiento de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, utilizando la combinación de precursores C descrita en las Tablas 4.5 y 4.6, además asistida por los antisolventes de la Tabla 4.9.

Para realizar el análisis de los efectos de la cristalización asistida por antisolventes, se caracterizaron las películas por NIR-PL (Figura 4.15I), XRD (Figura 4.15III,IV), perfilometría (Figura 4.15V,VI) y SEM (Figura 4.15). En todas las sub-figuras de la Figura 4.15, la variable X representa el tipo de antisolvente utilizado de acuerdo con su ID. en la Tabla 4.9 y cuando $X = H_2O$ significa que no se usó ningún tipo de antisolvente. En la caracterización por NIR-PL se usó una tasa de fotones de excitación constante para todas las películas, por lo que la NIR-PL debería ser proporcional al PLQY de las películas. Se espera que la mejor cobertura del sustrato no tenga un efecto en la NIR-PL, debido a que cuando se usa Metanol la cobertura claramente es más grande, pero la NIR-PL integrada es más pequeña que solo usar agua. Debido a la falta de resolución de las imágenes SEM para tamaños menores a 100 nm como se muestra en la Figura 4.16B, se optó por usar los espectros XRD para medir el tamaño de grano mediante la ecuación de Scherrer modificada (Figura 4.15II), esta ecuación es muy útil para medir tamaños de grano menores a 100 nm o similares (ver Apéndice C). Con respecto a los grosores tan variables de las películas (Figura 4.15VI), son necesarios más

estudios para dar conclusiones confiables, posiblemente involucrando una simulación numérica que incluya los flujos de nitrógeno, la temperatura del sustrato y las temperaturas de evaporación de los solventes involucrados.

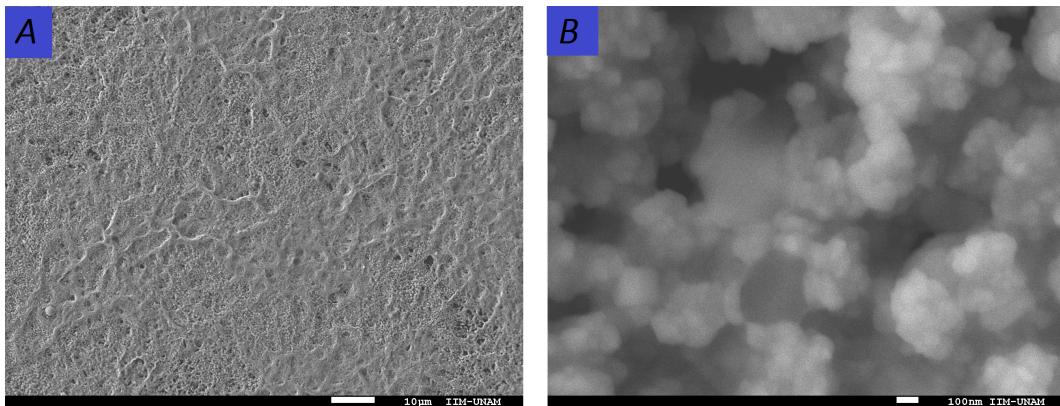


Figura 4.16: Imágenes *SEM* de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente e isopropanol como antisolvente. **A** Escala a 100 μm y **B** escala a 100 *nm*.

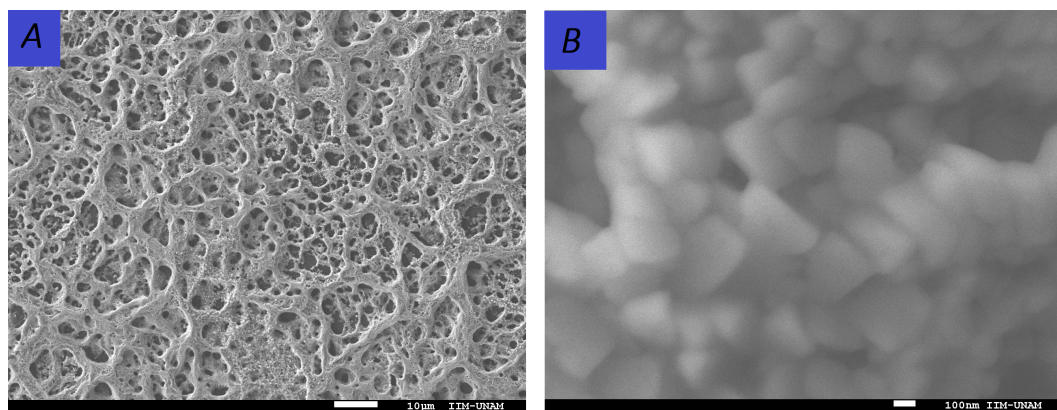


Figura 4.17: Imágenes *SEM* de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente y Metanol como antisolvente. **A** Escala a 100 μm y **B** escala a 100 *nm*.

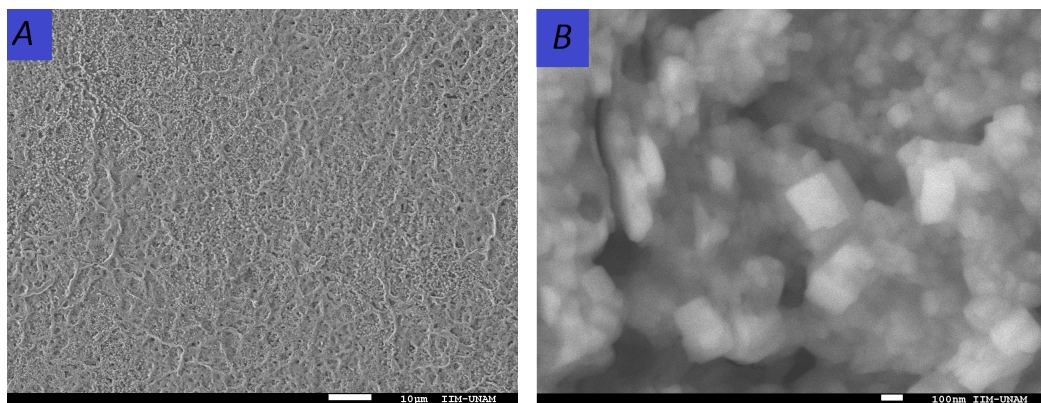


Figura 4.18: Imágenes *SEM* de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas con agua como solvente y Acetona como antisolvente. **A** Escala a 100 μm y **B** escala a 100 *nm*.

4.2 Parámetros químicos

Primero, de las Figuras 4.16A, 4.17A, 4.18A se observa una cobertura más uniforme del material sobre el sustrato acompañada de un número menor de *pin-holes* (Figuras 4.15V,VI) y en general una reducción del grosor de la película. También se confirma que el grosor de las películas está por arriba de 230 nm , por tanto, como ya se había sugerido, el color blanco de las películas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ fabricadas aquí se debe posiblemente a una fuerte dispersión de la luz en el rango visible producto del gran grosor de la película. Siguiendo, de las Figuras 4.15I,II notamos que la *NIR-PL* integrada de las perovskitas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ aumenta hasta el doble con el uso de distintos antisolventes a la vez que el tamaño de grano disminuye, lo que es evidencia de un aumento en la tasa de nucleación J , como se tenía previsto. El aumento de la *NIR-PL* se puede atribuir a varios escenarios

- A la reducción del tamaño de grano que reduce la posibilidad de fisión de los excitones asociados a la perovskita CsPbCl_3 antes de ser capturada su energía por el Yb^{3+} .
- A el aumento de la cristalinidad del material, como lo muestran los espectros de rayos X , esto reduce el número de defectos que posiblemente sirven de trampas ya sea para los componentes del excitón o como medios de desactivación no radiativa del Yb^{3+} .
- Al valor de la constante dieléctrica del solvente (se explica más adelante).

Por último, se analizan casos puntuales en las caracterizaciones observadas para cada antisolvente.

Metanol

El Metanol propiamente no es un antisolvente en esta situación, debido a que el precursor CsCl tiene una solubilidad más grande en este solvente que en el agua a pesar de que su constante dieléctrica es más baja (Información de soporte en [131]), por tanto la solubilidad de todos los precursores como un todo, es más grande en el Metanol que en el agua, que es el efecto contrario que se busca con los antisolventes. Por último es necesario comentar que la reducción en la *NIR-PL* del 45% respecto a la película fabricada con solo agua, se atribuye directamente a la formación de estructuras $\text{Cs}_4\text{PbCl}_6/\alpha - \text{CsPbCl}_3$ como se muestra en la Figura 4.19, que es un caso intermedio a lo observado al pasar de A a C y de C a B (Figura 4.11), y, se puede atribuir el aumento del tamaño de grano a la formación de las estructuras Cs_4PbCl_6 . Esta última observación abre el camino para indagar los mecanismos que influyen los cambios de fase perovskita \rightarrow no-perovskita.

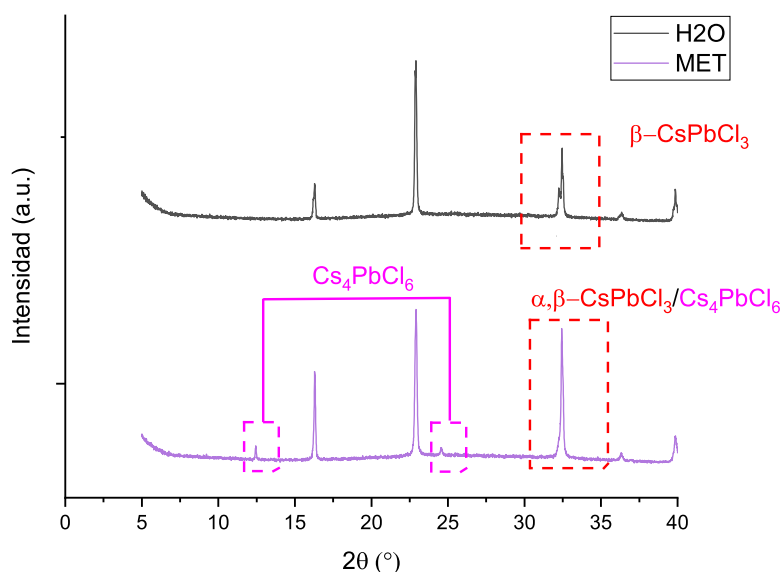


Figura 4.19: Espectros *XRD* de las películas $\text{CsPbCl}_3 : \text{Yb}^{3+}$ crecidas con asistencia de Metanol y crecidas usando solo agua.

Tolueno, 1,2-dicloroetano y clorobenceno

Claramente estos solventes son los que dan la peor mejora en la *NIR-PL* y el efecto del tolueno se podría considerar nulo. La razón de que el tolueno no tenga efecto en la *NIR-PL* de las perovskitas $CsPbCl_3$, se debe a que este no es miscible¹² en agua [132], que es un requerimiento de la técnica de cristalización por antisolvente. En el caso del 1,2-dicloroetano, al igual que el tolueno (son los únicos casos), es un solvente no polar, pero sin embargo este sí es miscible en agua [132] lo que resulta en una mejora modesta del 20% en la *NIR-PL*. Por lo tanto, la técnica de cristalización por antisolvente en las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, funciona mejor para solventes polares (que sean miscibles en el solvente primario, en este caso agua), hablando en términos de aumento de fotoluminiscencia en el infrarrojo. Siguiendo, tenemos al clorobenceno, un solvente polar, por lo que se esperan mejoras considerables, y efectivamente, se obtiene un aumento del 60% en la *NIR-PL* de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$. Por otro lado, si observamos los puntos de ebullición del tolueno y del clorobenceno, es evidente que son similares al del agua, el efecto que tiene esto es que los tamaños de grano prácticamente son los mismos que cuando solo se usa agua (Figura 4.11II).

Acetona e isopropanol

Finalmente, tenemos a la acetona y al isopropanol que presentan las mejores fotoluminiscencias en el infrarrojo, con un aumento $\sim 200\%$ y de la Figura 4.15IV se indaga la razón. El uso de la acetona e isopropanol como antisolventes propicia a una rápida transición hacia la fase β en comparación con los demás antisolventes que presentan una combinación de fases α y β , similarmente a lo observado al pasar de *B* a *C* en la Figura 4.11III. La razón aparente de esta transición es debido a las constantes dieléctricas bajas de los demás antisolventes (10 o menores), mientras que la acetona e isopropanol tienen constantes dieléctricas $\epsilon \sim 20$. Estas conclusiones, están respaldadas por las observaciones de Anirban Dutta et al. [133] en donde usando varios solventes, observaron que la fase cúbica (α) en las perovskitas $CsPbCl_3$ se daba para solventes con constantes dieléctricas $\epsilon < 5$.

4.2.4 Eliminación de la fase Cs_4PbCl_6

Motivados por las conclusiones de la sección anterior, en donde las fases cúbicas (α) y tetragonal (β) eran inducidas por la cristalización con antisolventes ($\epsilon \sim < 20$) y a la investigación de Linzhong Wu et al. [134], en donde, transformaban Cs_4PbCl_6 a $CsPbCl_3$ mediante una solución agua/hexano. Se procedió a aplicar el método de antisolventes para la combinación *A* (propiciaba el crecimiento de la fase Cs_4PbCl_6) descrita en la Sección 4.2.2, con la esperanza de que los antisolventes eliminen la fase ópticamente inactiva Cs_4PbCl_6 de la película, mediante la creación de estructuras perovskita β , $\alpha - CsPbCl_3$ a partir de la no-perovskita Cs_4PbCl_6 . En este caso solo usamos dos antisolventes, el cloroformo (no usado antes, pero descrito en la Tabla 4.9) con constante dieléctrica igual a 4.81 y con isopropanol que nos daba la *NIR-PL* más alta al usarlo como antisolvente en la solución *C*.

¹²La miscibilidad es un término usado en química que se refiere a la propiedad de dos líquidos para mezclarse en cualquier proporción, formando una disolución, i.e. si dos líquidos son miscibles siempre se podrán mezclar.

4.2 Parámetros químicos

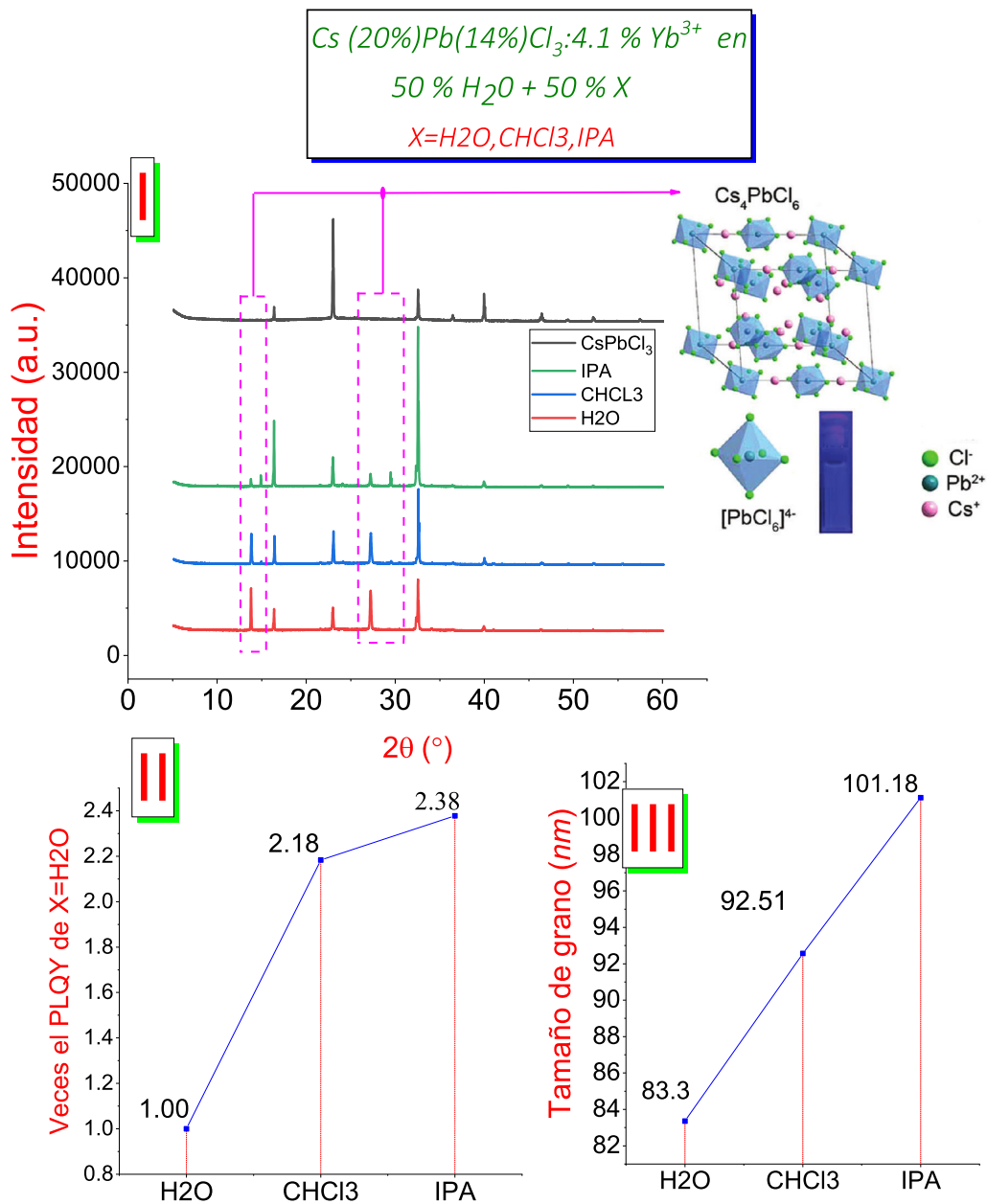


Figura 4.20: Crecimiento de películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$, utilizando la combinación de precursores A descrita en las Tablas 4.5 y 4.6, además asistida con la ayuda de los antisolventes cloroformo e isopropanol.

El resultado es el esperado, como se muestra en la Figura 4.20I la fase Cs_4PbCl_6 es eliminada casi por completo con los dos antisolventes utilizados, además acompañada de un aumento en la NIR-PL de más del 100%. Similarmente a la sección anterior el aumento más grande en la NIR-PL se da para el antisolvente con constante dieléctrica similar a 20 (isopropanol), y el menor aumento para el antisolvente con constante dieléctrica menor a 10 i.e. el cloroformo con constante dieléctrica igual a 4.81. Por tanto, desde una perspectiva más general, las fases perovskita $\alpha, \beta CsPbCl_3$ son producidas por el efecto de los antisolventes con constantes dieléctricas similares a 20 o menores, independientemente de la estequiometría inicial. Por último, a modo de comparación, se muestran en la Figura 4.21 los casos límite de las estequiometrías A y C, con y sin antisolvente.

La comparación más interesante, es la de la estequiometría *A* sin ningún tipo de solvente (*A-H2O*) con la estequiometría *C* sintetizada con la ayuda de Metanol (*C-MET*), estas dos películas muestran tamaños de grano y fotoluminiscencias idénticas, lo que confirma que el aumento del tamaño de grano observado para el Metanol (Figura 4.15II) es debido a la creación de estructuras Cs_4PbCl_6 . Siguiendo, el tamaño de grano parece crecer inversamente proporcional a la *NIR-PL* en las muestras *C*, pero en las muestras *A* es el caso contrario, esto parece ser un efecto colateral de la presencia de la fase Cs_4PbCl_6 que no se elimina por completo incluso con el uso de isopropanol en la muestra *A*.

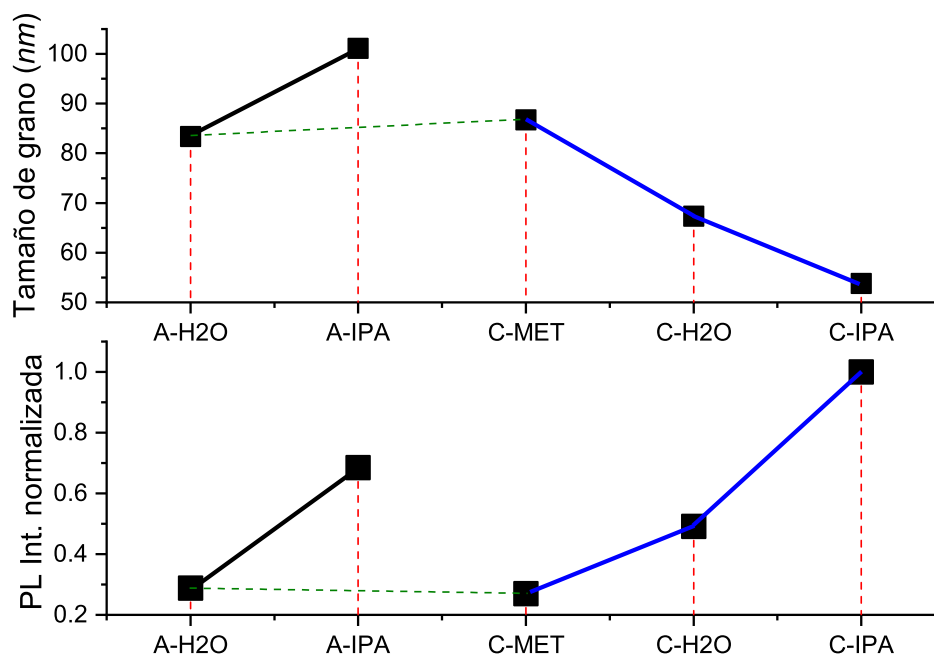


Figura 4.21: Tamaños de grano y *NIR-PL* integrada normalizada de las muestras *A*, *C* cristalizadas con solo agua o con algún antisolvente. La *NIR-PL* está normalizada al valor de la *NIR-PL* obtenida de la muestra *C* cristalizada con ayuda de isopropanol.

4.2.5 Optimo

En base a la muestra *C* y sin la ayuda de los antisolventes, se optimizó el valor de *NIR-PL* variando primero la cantidad de $CsCl$ (g), como se muestra en la Tabla 4.10. En donde el ID. 3 representa a la estequiometría *C*, los ID. 1 y 2 son reducciones de 20% y 10% respectivamente, y, los ID. 4 y 5 son aumentos del 10% y 20% respectivamente. El ID. que mostró la *NIR-PL* más alta fue el ID. 2, con una discrepancia de menos del 5% respecto al ID.3 (que corresponde a la estequiometría *C*). Después, en la condición de masas del ID.2 se dejaron fijos el $CsCl(g)$ y $PbCl_2(g)$, variando únicamente al $YbCl_3 \cdot 6H_2O(g)$ exactamente igual a como se varió al $CsCl$ (aumentos/decrementos del 10%). El resultado no cambió, la *NIR-PL* más alta pertenece a las películas fabricadas con el ID. 2 de la Tabla 4.10. Esta combinación es la que maximiza el Nominal Yb (%) para obtener la mayor *NIR-PL*, evitando la zona Nominal Yb (%) $\sim 4\%$ que disminuye la *NIR-PL* por transiciones de fase $\beta \rightarrow \alpha$, a su vez que minimiza el Nominal Cs (%) que en cantidades altas suprime la *NIR-PL* por creación de estructuras Cs_4PbCl_6 e induce a degradación de las perovskitas en solo un día.

4.2 Parámetros químicos

ID.	$CsCl(g)$	$PbCl_2(g)$	$YbCl_3 \cdot 6H_2O(g)$	Cs/Pb	Pb/Yb	Yb/Cs
1	0.1936	0.4	0.12	0.79951	4.64433	0.26931
2	0.2178	0.4	0.12	0.89945	4.64433	0.23939
3	0.242	0.4	0.12	0.99939	4.64433	0.21545
4	0.2662	0.4	0.12	1.09932	4.64433	0.19586
5	0.2904	0.4	0.12	1.19926	4.64433	0.17954

Tabla 4.10: Variación del $CsCl$ respecto a la estequiometría C .

ID.	Nominal Cs (%)	Nominal Pb (%)	Nominal Yb (%)	Nominal Cl (%)
1	14.64225	18.31407	3.94332	63.10036
2	15.89084	17.66734	3.80407	62.63774
3	17.05425	17.06474	3.67432	62.20669
4	18.14092	16.50188	3.55313	61.80407
5	19.15819	15.97497	3.43968	61.42716

Tabla 4.11: Variación del $CsCl$ respecto a la estequiometría C , valores porcentuales nominales.

5. Conclusiones y Trabajo a futuro

Se han encontrado las condiciones que maximizan la fotoluminiscencia en el infrarrojo cercano o *NIR-PL* (985 nm) para las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas vía *AA-CVD*. Estas incluyen parámetros de depósito propios de la técnica *AA-CVD* así como parámetros químicos inherentes a las soluciones precursoras. Para el análisis de resultados, se introducen las cantidades Nominales porcentuales de los iones en la solución, tal que:

$$\text{Nominal Pb (\%)} + \text{Nominal Yb (\%)} + \text{Nominal Cs (\%)} + \text{Nominal Cl (\%)} = 100 \% \quad (5.1)$$

en donde el Nominal Cl (%) para todas las combinaciones de masas de los precursores usadas aquí era $\sim 60\%$. También se introduce γ , que en el caso de que dos iones Yb^{3+} entren por tres iones Pb^{2+} debido a compensación de carga, γ describe la razón entre la cantidad de iones del tipo A y tipo B ¹:

$$\gamma = \frac{\text{Nominal Pb (\%)} + 1.5 \times \text{Nominal Yb (\%)}}{\text{Nominal Cs (\%)}} = 1 \quad (5.2)$$

Los parámetros de depósito óptimos incluyen:

1. Un vidrio de borosilicato (CORNING) que es más resistente a las altas temperaturas comparado con los vidrios sodicocálcicos.
2. Una temperatura del sustrato de 250° C, por arriba de esta temperatura se observa una disminución $\sim 50\%$ en la *NIR-PL* que se atribuye tentativamente a una formación predominante de la estructura ópticamente inactiva Cs_4PbCl_6 ($E_g = 284 \text{ nm}$) en comparación con la estructura $\beta - CsPbCl_3 : Yb^{3+}$.
3. Se encontró, que el flujo central que lleva la solución precursora directamente hacia el sustrato, disminuye la *NIR-PL* de las películas para valores superiores a 7 LPM, y se atribuye este hecho a la ineficiente evaporación del agua por parte de los sustratos dando lugar a la absorción de agua seguido de una desactivación multifonónica del Yb^{3+} por los enlaces *O - H* del agua.

¹En la fórmula general de las perovskitas, ABX_3

Y, los parámetros químicos óptimos:

- I Para valores γ menores a 1, se observa degradación de las películas en menos de un día, atribuido a una sobre-saturación de la solución que da lugar a la formación de estructuras inestables en la película que se degradan fácilmente con los componentes atmosféricos.
- II Se encuentra que cuando la estequiometría Nominal Cs/Pb ² es mayor a 1, esto da lugar a la formación de estructuras ópticamente inactivas Cs_4PbCl_6 (confirmado por *XRD*), reduciendo la *NIR-PL* de las películas hasta un 40% para valores de razones Nominales Cs/Pb iguales a 1.42.
- III Cuando el Nominal Yb (%) de las películas está por arriba del 4%, la estructura de las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ pasa de una fase tetragonal (β) a una mezcla entre la cubica (α) y tetragonal, disminuyendo la *NIR-PL* de las películas un 10%.
- IV Usando *SEM* se encontró que el uso de agua como solvente daba pobres coberturas sobre el sustrato con un número considerable de *pin-holes*, debido a una alta tasa de crecimiento y bajas tasas de nucleación. Para remediar esto, se fabricaron las películas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ usando la técnica de antisolventes que aumenta la tasa de nucleación, el resultado fue una mejor cobertura sobre el sustrato así como *aumentos* en la *NIR-PL* integrada de hasta un 100% para películas con Nominales $Cs/Pb=1$, usando isopropanol como antisolvente.
- V La técnica de cristalización por antisolventes además de aumentar la *NIR-PL* de las películas, induce transiciones de fase a la estructura α para antisolventes con constante dieléctrica menor a 10 y transiciones de fase a la estructura β para antisolventes con constante dieléctrica ~ 20 . Aprovechando este hecho, se eliminó, casi por completo la fase Cs_4PbCl_6 de las perovskitas con estequiometría Nominal $Cs/Pb=1.42$, dando lugar a un aumento en la *NIR-PL* integrada del 140%, usando isopropanol como antisolvente.

Como comentario adicional, es de destacar, que en este trabajo de tesis se usaron solo solventes (o antisolventes) respetuosos con el medio ambiente y de baja toxicidad, lo que es fundamental para la comercialización de tecnologías de perovskita [135], como los *Quantum Cutters-CsPbCl₃ : Yb³⁺*. Ejemplos de solventes para perovskitas, que pueden causar problemas ambientales y de salud, son el N, N-dimetilformamida *DMF*, N-metil-2-pirrolidona (*NMP*) y dimetilsulfóxido (*DMSO*).

Como trabajo futuro, es necesario medir el *PLQY* de manera experimental, ya que, aunque la *NIR-PL* integrada nos dice cuanto puede aumentar/disminuir el *PLQY* dependiendo de las condiciones de síntesis, estos son solo valores relativos, el valor absoluto del *PLQY* se debe medir por técnicas experimentales como la esfera integradora. Una vez medido el *PLQY*, si se confirma el *Quantum Cutting (QC)* ³, para las películas fabricadas bajo las condiciones óptimas encontradas aquí, la técnica *AA-CVD* abriría camino para una fabricación sencilla, rápida y altamente eficiente de dispositivos *QC* que aumenten el rendimiento energético de las celdas solares de silicio, de la mano de una reducción sustancial en los precios de estas tecnologías fotovoltaicas u otras como las *CIGS* ⁴. Después, aunque los datos experimentales son contundentes, se necesita una verificación experimental de las hipótesis planteadas en los puntos 2 y 3, para verificar el punto 2 se necesita un estudio *XRD* para diferentes temperaturas y el punto 3 requiere un análisis *FTIR* en la región de 3000 cm^{-1} . Siguiendo, en el mismo camino de las celdas solares, para que un dispositivo *QC* aumente el rendimiento de las celdas solares, son necesarias dos cosas, un *PLQY* $> 100\%$ y un *OC* alto con un valor similar al 100%. El *OC* como ya se mencionó en la Sección 1.5.1, es la razón entre los fotones que emite la película sobre los fotones que son absorbidos por la celda solar, para lograr un *OC* del 100% es necesario crecer las películas sobre sustratos antirreflejantes. Por tanto, es necesario optimar las condiciones de depósito para este tipo de sustratos. Además, tan bien es

² Abreviación de Nominal Cs (%) / Nominal Pb (%)

³ i.e. un *PLQY* $> 100\%$

⁴ Copper Indium Gallium Selenide

Capítulo 5. Conclusiones y Trabajo a futuro

necesario optimizar las condiciones de síntesis para un número menor de capas al utilizado en este trabajo (6 capas), para obtener películas más delgadas con una mejor transmisión de luz en la región visible. Por último, es importante crear un modelo teórico, que describa las tasas de nucleación y de crecimiento de todas las fases posibles en las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ (incluyendo a la $CsYbCl_3$), como función de los parámetros de síntesis: solventes (constante dieléctrica, punto de ebullición, composición química), temperaturas (de la solución y del sustrato), flujos de nitrógeno, razones molares de los precursores, etc. Crear una teoría con estas características no es fácil, pero con la ayuda de los datos experimentales presentados aquí (y futura investigación incluyendo mediciones analíticas de los elementos en la película vía *UV-VIS*), se puede crear un modelo semi-empírico similar pero igual de útil. Esto ayudaría, a la síntesis de perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ con el mayor *PLQY* posible, y con la posibilidad de expandir el modelo a otro tipo de lantánidos y a otros tipo de perovskita ABX_3 , lo que aumenta el interés en este modelo.

Apéndice



A. Estándar AM1.5G y eficiencia

A la hora de evaluar el rendimiento de los paneles solares, es importante conocer las características del espectro solar. En este sentido, existen tres estándares principales para describir la luz solar en la tierra: *AM1.5G*, *AM1.5D* y *AM0*. El estándar *AM1.5G* es el más usado y representa una irradiación solar de 1000 W m^{-2} ($=100 \text{ mW cm}^{-2}$ o 1 sol), característico de las latitudes templadas donde vive la mayoría de las poblaciones urbanas del mundo. Es por eso que es el estándar a la hora de evaluar el rendimiento de los paneles solares [17, 136, 137].

Con respecto a la eficiencia de conversión de energía de una celda solar (*PCE*¹), esta se calcula en varios laboratorios alrededor del mundo [como *NREL*²[11]] y las mediciones deben realizarse en condiciones de prueba estándar (*STC*): 25° C , irradiancia de 1000 W m^{-2} con un espectro global *AM1.5G* [138]. Para determinar el *PCE* se aplica una serie de voltajes a la celda solar mientras está iluminada y se mide la curva de corriente-voltaje (*IV*). Si, $P_{out}(W)$ es la potencia eléctrica de salida de la celda solar y $P_{in}(W)$ es la potencia solar que llega a la superficie de la celda solar, entonces, el *PCE* se define como:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (\text{A.1})$$

Para las celdas solares como las *C-SSC*, que solo tienen un solo material semiconductor como medio de absorción, i.e. con un solo band gap (E_g), la eficiencia de conversión de energía es función únicamente de E_g y del espectro incidente sobre la celda solar. Si el espectro incidente es fijo, entonces el *PCE* depende únicamente en el *band gap* y tendrá un máximo para algún valor de E_g [139]. Utilizando como espectro solar incidente el estándar de iluminación solar *AM 1.5G*, se calculo la dependencia del con E_g para una celda solar con un solo band gap, es el bien conocido *límite de Shockley-Queisser* [140]; en este límite, el *PCE* tiene un máximo de 33% en $E_g=1.4 \text{ eV}$ [5, 139].

¹Power Conversion Efficiency

²National Renewable Energy Laboratory

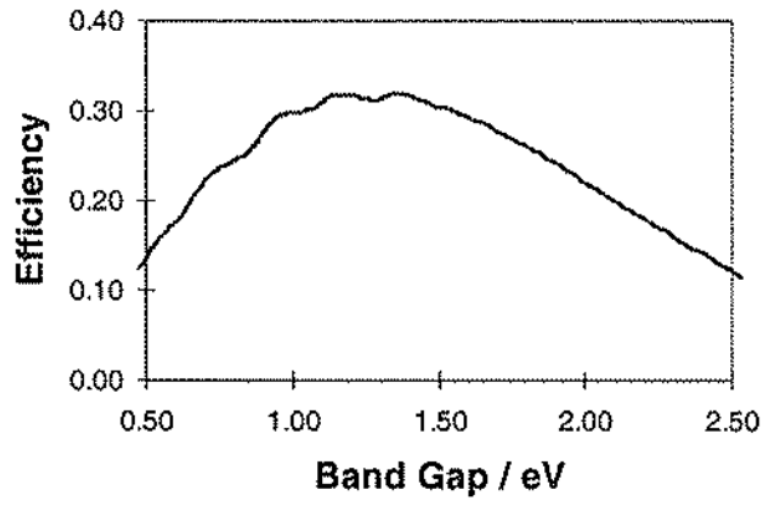


Figura A.1: Límite de *Shockley-Queisser* como función del band gap de la celda solar.

B. Tablas de *PLQY*

Review de los *PLQY*s para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ y sus variaciones, se indica en verde el valor de *PLQY* más alto en cada grupo.

<i>PLQY</i> (%)	x	E_g/eV	λ_g/nm	Método de síntesis	Tipo	Referencia
115.5 ^b	0.5	2.88	430	Hot-injection [141]	QD (6.9 nm)	[66]
183	0.5	2.69 ^a	462	<i>SSVD</i>	Película (AA 50-1000 nm)	[69]
193	0.65	2.57	482	Spin coating	Película (Ancho 120 nm)	[70]
137 ^c	0.666	2.58	480.5	Hot-injection	QD (~ 7 nm)	[67]
184 ^a	0.75	2.53	489	Hot-injection [79]	NC (14 nm)	[62]

Tabla B.1: *PLQY*'s optimizados para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ fabricadas hasta la fecha. Con la energía E_g asociada al primer máximo en el espectro de absorción (λ_g). Las longitudes de onda de excitación valen $\lambda_{ex} = 360 - 375$ nm (a el flujo de fotones más bajo).

a. Medido vía digitalización de los datos graficados, el valor específico no se da en el artículo.

b. 21.5 % en el azul y 94.0% en el *NIR*.

c. Suma del *PLQY* en el visible y en el *NIR* no especificada.

AA=Ancho Ajustable.

PLQY (%)	Método de síntesis	Tipo	Referencia
140	Spin coating	Película	[70]
60	Spin coating	Película (Ancho 120 nm)	[71]
NE	SSVD	Película (AA 50-1000 nm)	[69]
175	Hot-injection [79]	NC (11 nm)	[63]
164	Hot-injection [79]	NC (15.8 ± 1.8 nm)	[64]
114	Hot-injection [79]	NC (14.1 ± 3.8 nm)	[62]
170	Hot-injection [79]	NC (16 nm)	[61]
143	Hot-injection [142, 143]	NC (6.3 nm)	[65]
75.8	Solid-state reaction	Polvo (1-6 μm)	[68]

Tabla B.2: *PLQY*'s optimizados para todas las perovskitas $CsPbCl_3 : Yb^{3+}$ fabricadas hasta la fecha. Todas las muestras: **1.** Presentan el primer máximo en el espectro de absorción alrededor de $\lambda_g = 405-410 \text{ nm}$ ($\sim 3 \text{ eV}$) y **2.** Usan longitudes de onda de excitación $\lambda_{ex} = 360 - 375 \text{ nm}$ (a el flujo de fotones más bajo).

NE= No Especificado

AA=Ancho Ajustable.

PLQY (%)	Compuesto	Método de síntesis	Tipo	Referencia
188 ^a	$CsPbCl_3 : Yb^{3+}Cr^{3+}Ce^{3+}$	Hot-injection	QD (7.94 nm)	[74]
146 ^b	$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5} : Yb^{3+}Ce^{3+}$	Hot-injection	QD (6.8 nm)	[66]
173 ^c	$CsPbCl_1Br_2 : Pr^{3+}Yb^{3+}Ce^{3+}$	Hot-injection	QD ($\sim 7 \text{ nm}$)	[67]

Tabla B.3: *PLQY*'s optimizados para todas las perovskitas $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3 : Yb^{3+}$ co-dopadas con otros lantánidos hasta la fecha.

a. 13 % en el visible y 175 % en el NIR.

b. 27 % en el visible y 119 % en el NIR.

c. 13 % en el visible y 160 % en el NIR.

C. Ecuación de Scherrer

La difracción de rayos X es un método conveniente para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas monocristalinas o de cristalitas en materiales nanocristalinos tipo *bulk*. El primer científico en investigar el efecto del tamaño de partícula en los patrones de difracción de rayos X fue *Paul Scherrer*, quien publicó sus resultados en 1918 en un artículo que incluye lo que hoy se conoce como la ecuación de Scherrer [144]. Específicamente Paul Scherrer publicó su artículo sobre el efecto del tamaño de los cristalitas en el ancho de los picos de difracción de rayos X ., Scherrer derivó su ecuación bajo la condición ideal de tener un haz de rayos X perfectamente paralelo, infinitamente estrecho y monocromático que incide sobre un polvo monodisperso de cristalitas en forma cubica. La ecuación de *Scherrer* se escribe como:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (C.1)$$

donde

- D_{hkl} el tamaño del cristalito en la dirección perpendicular al plano cristalográfico (hkl).
- λ =Longitud de onda de los rayos X .
- β_{hkl} = Ancho del pico ($FWHM$ ¹) asociado al plano cristalográfico (hkl) medido en radianes.
- θ =Ángulo de Bragg asociado al plano cristalográfico (hkl).

K es un factor numérico frecuentemente denominado factor de forma de los cristalitas. Además de depender de la forma del cristalito, el valor numérico del factor K también depende de las definiciones de tamaño promedio del cristalito y de la definición de β_{hkl} . La estructura de la fórmula no se ve afectada al cambiar las definiciones, pero el numérico el valor de K puede cambiar apreciablemente, usando la definición anterior de D_{hkl} , y en la ausencia de información detallada sobre la forma, $K = 0.9$ es una buena aproximación. Todas las mejoras a la ecuación original de Scherrer han sido esencialmente refinamientos a K que surgen de un análisis más detallado de los factores instrumentales y no instrumentales que conducen a la ampliación del pico de difracción, como la resolución experimental, efectos debido a microesfuerzos y defectos, así como a la forma y distribución de tamaño de los cristalitas. Es importante tener en cuenta que la ecuación de Scherrer

¹Full Width at Half Maxima

solo se puede aplicar para tamaños promedio de hasta aproximadamente **100-200 nm** (según el instrumento, la muestra y la relación señal/ruido), porque el ensanchamiento del pico de difracción disminuye con el aumento del tamaño del cristalito y resulta difícil separar el ensanchamiento del pico debido al tamaño del cristalito del ensanchamiento debido a otros factores [144]. En este sentido se derivó una ecuación para tamaños de cristalito similares a 100 nm o menores, lo que se denota como *límite inferior*.

C.0.1 Límite inferior

Si todos los picos de un patrón van a dar un valor similar de D_{hkl} , entonces $\beta_{hkl} \cdot \cos \theta$ debe ser idéntico. Esto significa que para un tamaño de cristalito típico de 5 nm y $\lambda \text{ CuK}\alpha 1 = 0.15405 \text{ nm}$, el pico en $2\theta = 170^\circ$ debe tener más de diez veces de ancho con respecto al pico en $2\theta = 10^\circ$, esto jamás se observa y no puede ser verdadero. Para intentar corregir esto se ocupa la ecuación de Scherrer modificada [145]:

$$\ln \beta = m \times \ln \frac{1}{\cos \theta} + \ln \frac{k\lambda}{D} \quad (\text{C.2})$$

Esta ecuación se obtiene sacando el logaritmo de ambos lados de la ecuación C.1 posteriormente agregando la constante m . El análisis se realiza a partir de un espectro *XRD* y se obtiene como resultado un solo valor D . Primero, del espectro *XRD* se obtienen todos los pares (β, θ) es decir las posiciones y anchos de los picos de difracción. Segundo, usando un ajuste por mínimos cuadrados se hace un ajuste del tipo $y = mx + c$ en donde $y = \ln \beta$ y $x = \ln \frac{1}{\cos \theta}$ de esta ecuación se obtienen dos parámetros: m y c ; al comparar la ecuación anterior ($y = mx + c$) con la Ecuación C.2, se concluye que el valor de D es:

$$D = k\lambda e^{-c} \quad (\text{C.3})$$

El valor teórico ideal de m es 1, pero debido a errores asociados a los datos experimentales, el método de mínimos cuadrados da la mejor pendiente m y el valor más preciso de $\ln \frac{k\lambda}{D}$ [145]. Usando la ecuación C.2 se calcularon los valores de $\ln \beta$ y $\ln \frac{1}{\cos \theta}$ para todos los datos *XRD*, después, usando un ajuste por mínimos cuadrados en el software *origin* se calculó la pendiente. Finalmente, el valor de c obtenido se sustituye en la Ecuación C.3 y se obtiene el tamaño del *cristalito*. Los ajustes para todas las muestras de la sección se muestran a continuación:

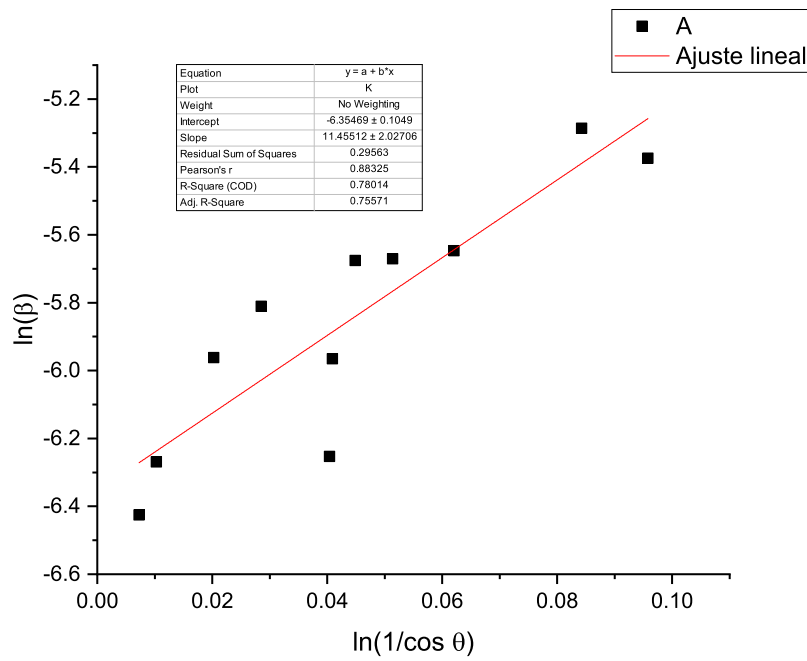


Figura C.1: Tamaño de grado la muestra A.

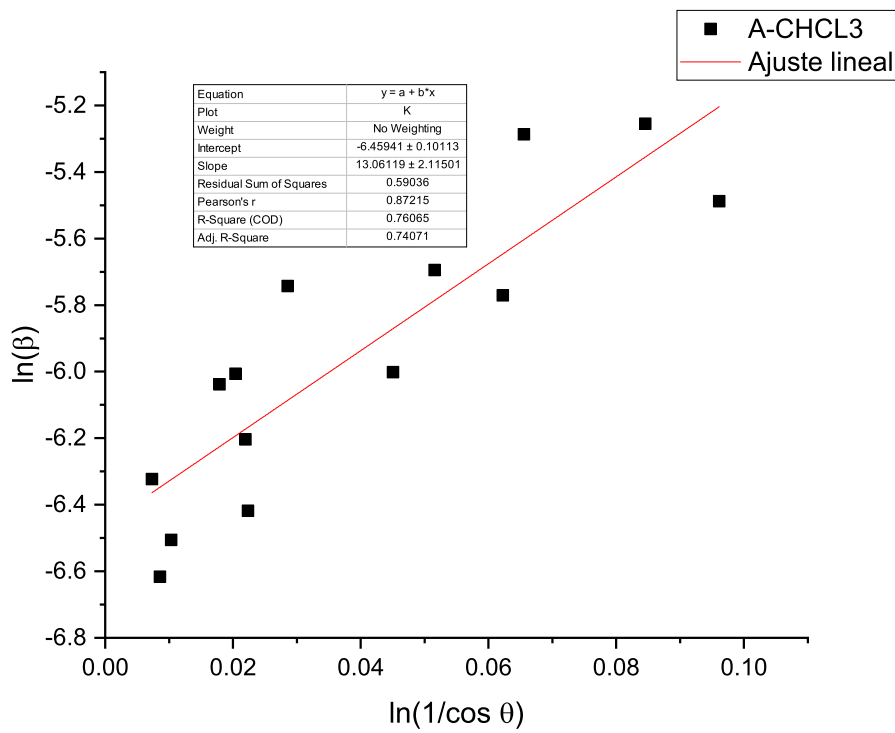


Figura C.2: Tamaño de grado la muestra A asistida por Cloroformo.

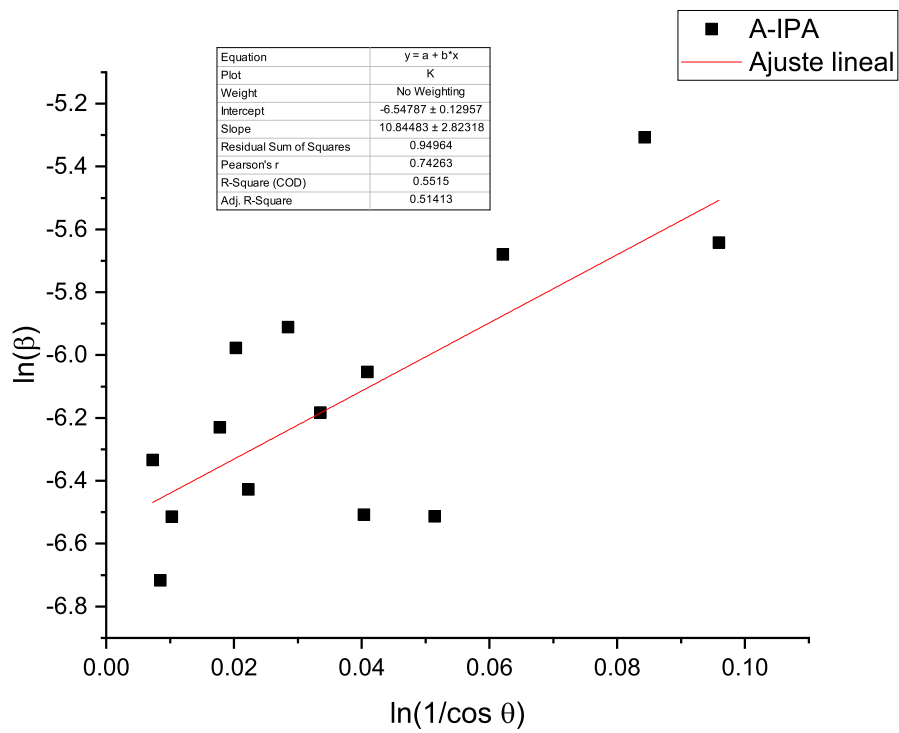


Figura C.3: Tamaño de grado la muestra A asistida por Isopropanol.

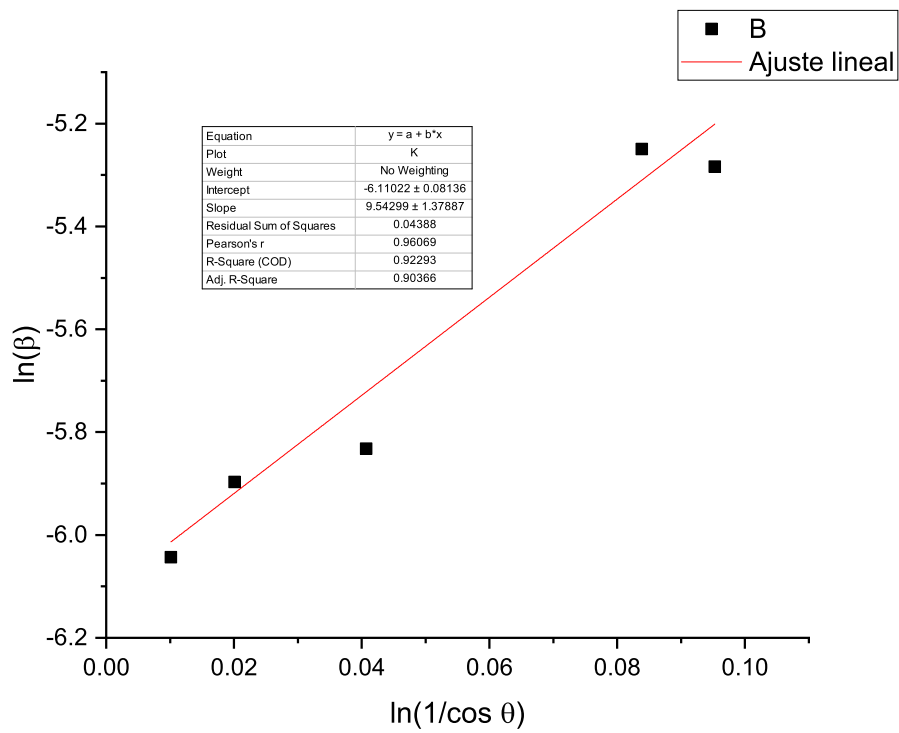


Figura C.4: Tamaño de grado la muestra B.

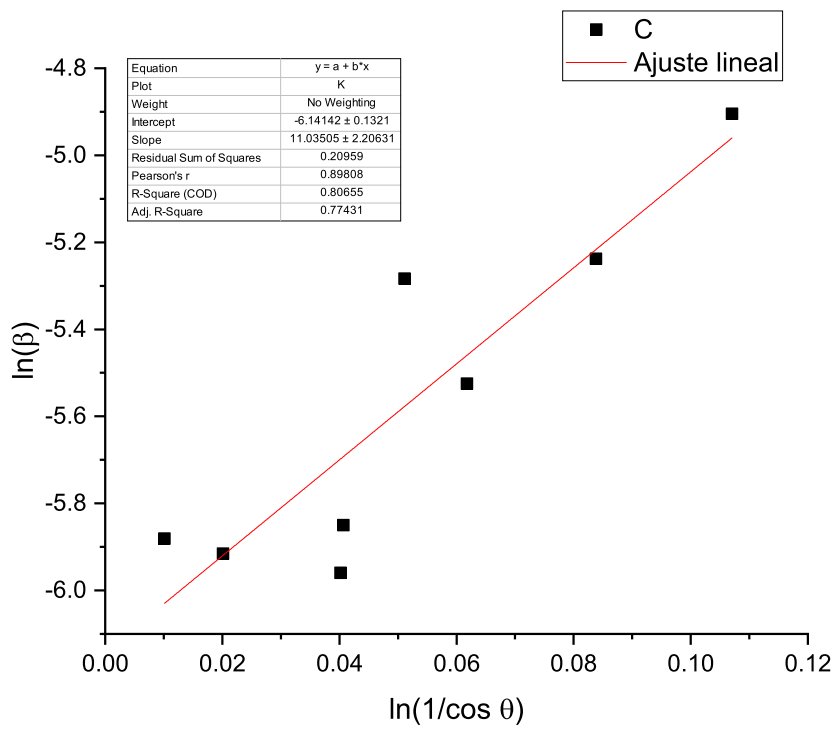


Figura C.5: Tamaño de grado la muestra C.

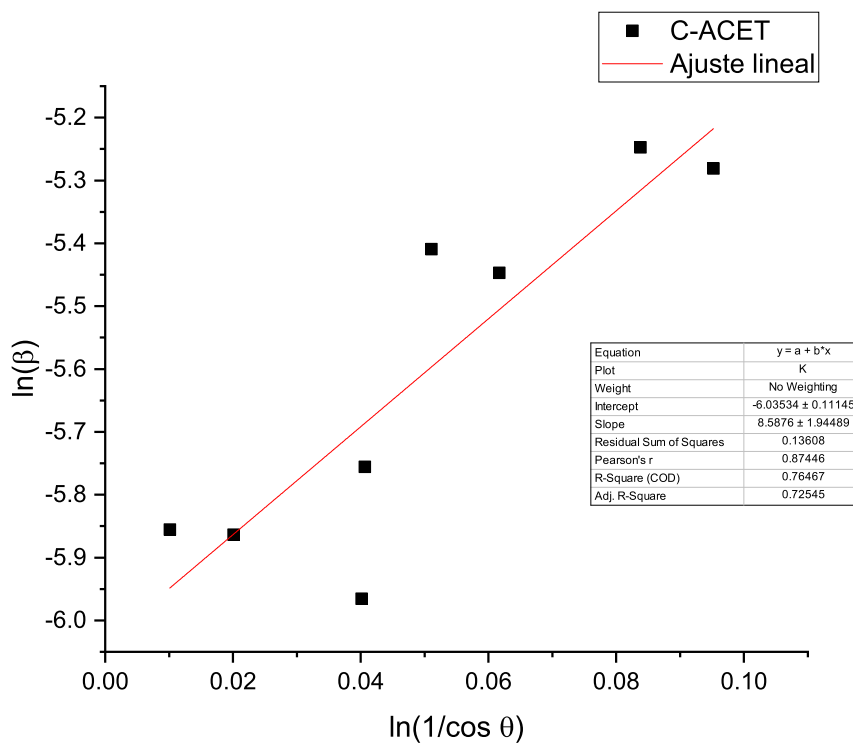


Figura C.6: Tamaño de grado la muestra C asistida por Acetona.

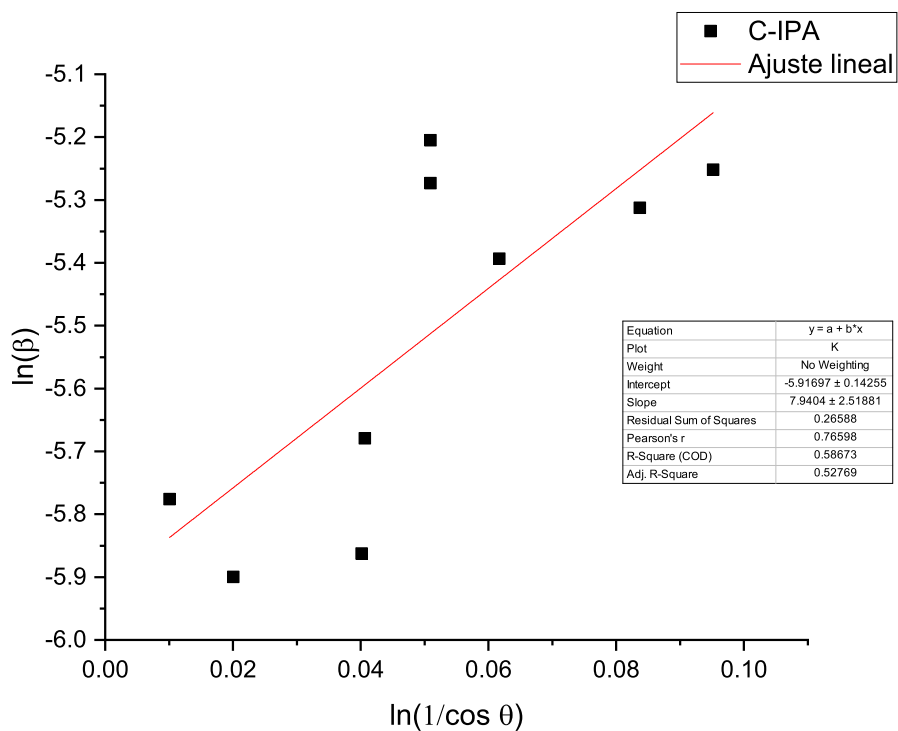


Figura C.7: Tamaño de grado la muestra C asistida por Isopropanol.

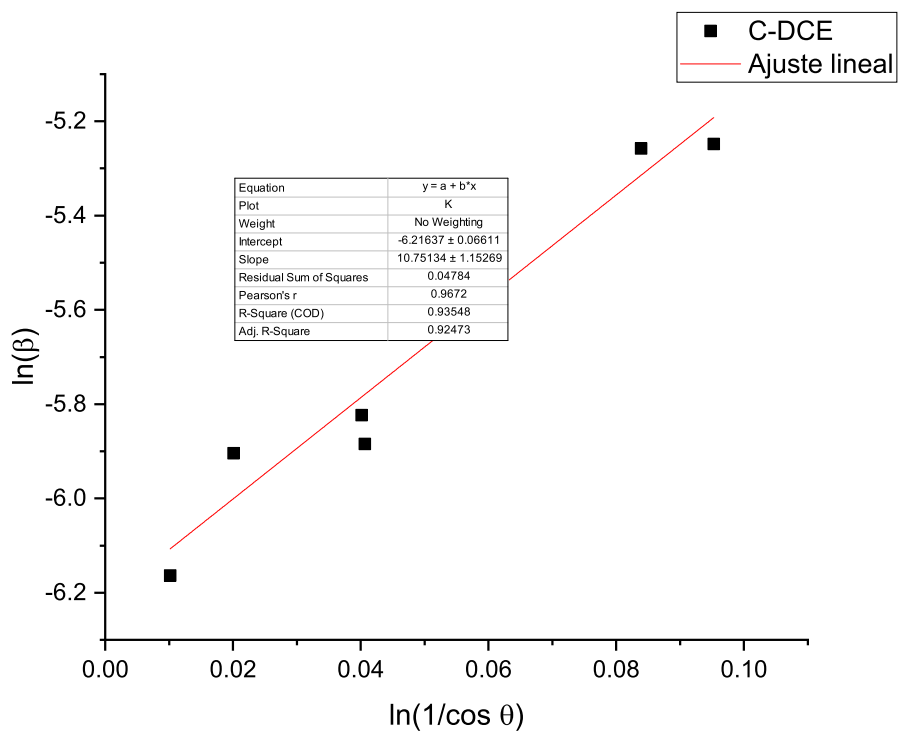


Figura C.8: Tamaño de grado la muestra C asistida por 1,2-Dicloroetano.

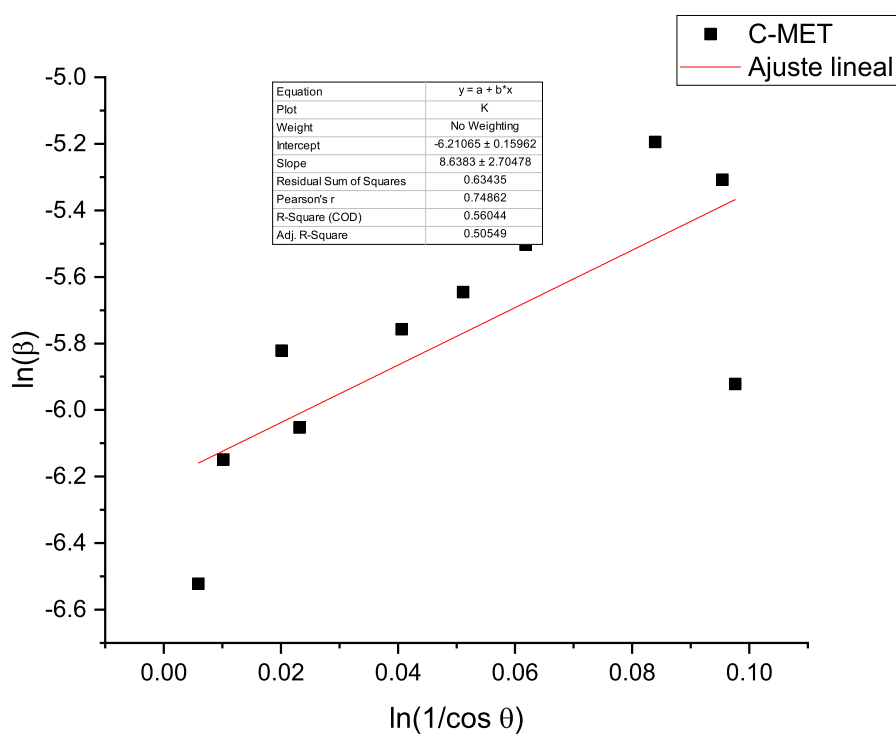


Figura C.9: Tamaño de grado la muestra C asistida por Metanol

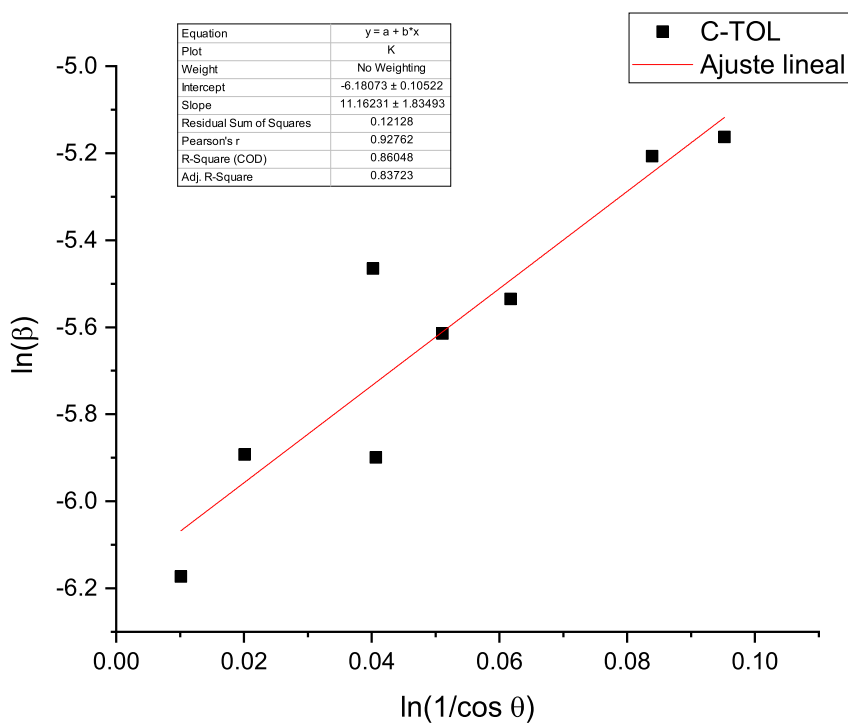


Figura C.10: Tamaño de grado la muestra C asistida por Tolueno.

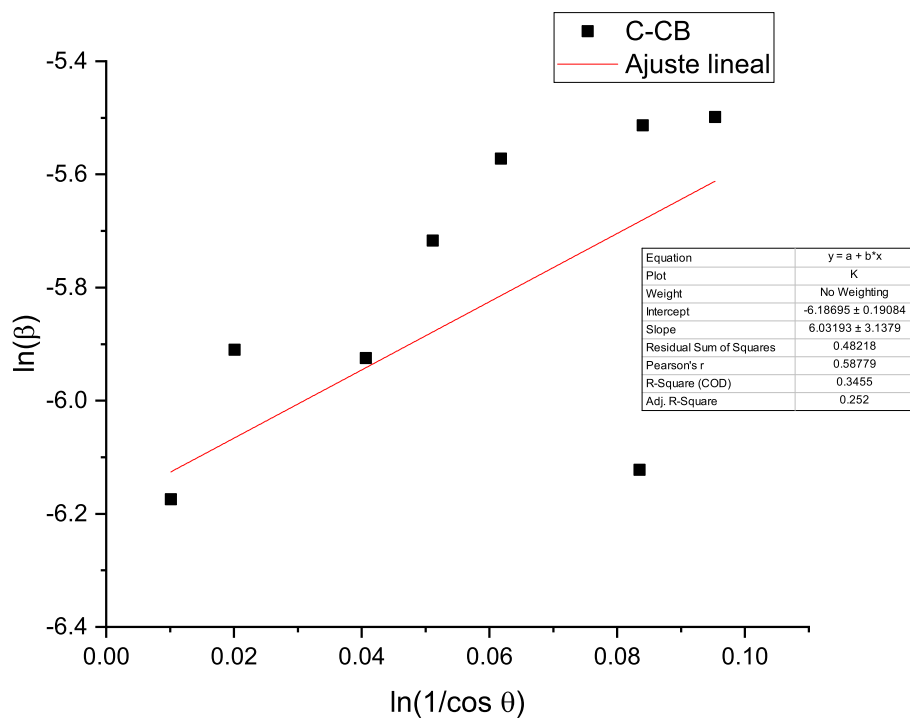


Figura C.11: Tamaño de grado la muestra *C* asistida por Clorobenceno.



Bibliografía

- [1] United Nations. Cambio climático | Naciones Unidas. url = <https://www.un.org/es/global-issues/climate-change>.
- [2] IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. https://archive.ipcc.ch/home_languages_main_spanish.shtml.
- [3] Michaja Pehl, Anders Arvesen, Florian Humpenöder, Alexander Popp, Edgar G. Hertwich, and Gunnar Luderer. Understanding future emissions from low-carbon power systems by integration of life-cycle assessment and integrated energy modelling. *Nature Energy*, 2(12):939–945, December 2017.
- [4] United Nations. The Promise Of Solar Energy: A Low-Carbon Energy Strategy For The 21st Century. <https://www.un.org>.
- [5] Albert Polman, Mark Knight, Erik C. Garnett, Bruno Ehrler, and Wim C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283), April 2016.
- [6] Spiros Papaefthimiou, Manolis Souliotis, and Kostas Andriosopoulos. Grid parity of solar energy: imminent fact or future’s fiction. *The Energy Journal*, 37(01), September 2016.
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics*, 25(5):676–677, May 1954.
- [8] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. (AT&T) Receive patent US2780765, Solar Energy Converting Apparatus, May 1957.
- [9] Zhe Liu, Sarah E. Sofia, Hannu S. Laine, Michael Woodhouse, Sarah Wiegold, Ian Marius Peters, and Tonio Buonassisi. Revisiting thin silicon for photovoltaics: a technoeconomic perspective. *Energy & Environmental Science*, 13(1):12–23, 2020.

BIBLIOGRAFÍA

- [10] Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 186:184–193, November 2018.
- [11] Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [12] John F. Geisz, Ryan M. France, Kevin L. Schulte, Myles A. Steiner, Andrew G. Norman, Harvey L. Guthrey, Matthew R. Young, Tao Song, and Thomas Moriarty. Six-junction III–V solar cells with 47.1 % conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nature Energy*, 5(4), April 2020.
- [13] Masafumi Yamaguchi, Frank Dimroth, John F. Geisz, and Nicholas J. Ekins-Daukes. Multi-junction solar cells paving the way for super high-efficiency. *Journal of Applied Physics*, 129(24):240901, June 2021.
- [14] Gregory M Wilson, Mowafak Al-Jassim, Wyatt K Metzger, Stefan W Glunz, Pierre Verlinden, Gang Xiong, Lorelle M Mansfield, Billy J Stanbery, Kai Zhu, Yanfa Yan, Joseph J Berry, Aaron J Ptak, Frank Dimroth, Brendan M Kayes, Adele C Tamboli, Robby Peibst, Kylie Catchpole, Matthew O Reese, Christopher S Klinga, Paul Denholm, Mahesh Morjaria, Michael G Deceglie, Janine M Freeman, Mark A Mikofski, Dirk C Jordan, Govindasamy TamizhMani, and Dana B Sulas-Kern. The 2020 photovoltaic technologies roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(49):493001, December 2020.
- [15] Matthew J. Crane, Daniel M. Kroupa, and Daniel R. Gamelin. Detailed-balance analysis of $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ quantum-cutting layers for high-efficiency photovoltaics under real-world conditions. *Energy & Environmental Science*, 12(8):2486–2495, 2019.
- [16] Stanford University. New Stanford manufacturing process could yield better solar cells, faster chips. <https://news.stanford.edu/2015/03/24/chips-laser-lift-032415/>, March 2015.
- [17] Jean-Claude G. Bünzli and Anne-Sophie Chauvin. Lanthanides in Solar Energy Conversion. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 44, pages 169–281. Elsevier, 2014.
- [18] Sarah El Himer, Salima El Ayane, Sara El Yahyaoui, Jean Paul Salvestrini, and Ali Ahaitouf. Photovoltaic Concentration: Research and Development. *Energies*, 13(21):5721, November 2020.
- [19] M. Wiesenfarth, I. Anton, and A. W. Bett. Challenges in the design of concentrator photovoltaic (CPV) modules to achieve highest efficiencies. *Applied Physics Reviews*, 5(4):041601, December 2018.
- [20] G. Smestad, H. Ries, R. Winston, and E. Yablonovitch. The thermodynamic limits of light concentrators. *Solar Energy Materials*, 21(2):99–111, December 1990.
- [21] David Pile. Breaking free. *Nature Photonics*, 5(11):710–710, November 2011.
- [22] Michael Debije. Semiconductor solution. *Nature Photonics*, 11(3):143–144, March 2017.
- [23] Michael Debije. Better luminescent solar panels in prospect. *Nature*, 519(7543):298–299, March 2015.

- [24] Francesco Meinardi, Francesco Bruni, and Sergio Brovelli. Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics. *Nature Reviews Materials*, 2(12):17072, December 2017.
- [25] Brenda C. Rowan, Lindsay R. Wilson, and Bryce S. Richards. Advanced Material Concepts for Luminescent Solar Concentrators. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14(5):1312–1322, September 2008.
- [26] Mehran Rafiee, Subhash Chandra, Hind Ahmed, and Sarah J. McCormack. An overview of various configurations of Luminescent Solar Concentrators for photovoltaic applications. *Optical Materials*, 91:212–227, May 2019.
- [27] Chenchen Yang, Jun Zhang, Wei-Tao Peng, Wei Sheng, Dianyi Liu, Padmanaban S. Kuttipillai, Margaret Young, Matthew R. Donahue, Benjamin G. Levine, Babak Borhan, and Richard R. Lunt. Impact of Stokes Shift on the Performance of Near-Infrared Harvesting Transparent Luminescent Solar Concentrators. *Scientific Reports*, 8(1):16359, November 2018.
- [28] D. L. Dexter. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. *Physical Review*, 108(3):630–633, November 1957.
- [29] J.L. Sommerdijk, A. Bril, and A.W. de Jager. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *Journal of Luminescence*, 8(4):341–343, February 1974.
- [30] W.W. Piper, J.A. DeLuca, and F.S. Ham. Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *Journal of Luminescence*, 8(4):344–348, February 1974.
- [31] Christiane Bonnelle and Nissan Spector. *Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy*. Progress in Theoretical Chemistry and Physics. Springer Netherlands, Dordrecht, 2015.
- [32] Jean-Claude G. Bünzli and Claude Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), Noviembre 2005.
- [33] Pekka Hänninen and Harri Härmä, editors. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, volume 7 of *Springer Series on Fluorescence*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [34] A. Luque and Steven Hegedus, editors. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, Chichester, West Sussex, U.K, 2nd ed edition, 2011. OCLC: ocn656847927.
- [35] Jean-Claude G. Bünzli. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293-294:19–47, June 2015.
- [36] Simon A. Cotton and Jack M. Harrowfield. Lanthanides: Coordination Chemistry. page eibc2062, December 2012.
- [37] Wasim J. Mir, Tariq Sheikh, Habibul Arfin, Zhiguo Xia, and Angshuman Nag. Lanthanide doping in metal halide perovskite nanocrystals: spectral shifting, quantum cutting and optoelectronic applications. *NPG Asia Materials*, 12(1), Diciembre 2020.

- [38] Riccardo Marin and Daniel Jaque. Doping Lanthanide Ions in Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Brighter Photoluminescence. *Chemical Reviews*, 121(3):1425–1462, February 2021.
- [39] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), September 1976.
- [40] H. Zhang, N. Li, K. Li, and D. Xue. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63(6), Diciembre 2007.
- [41] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao, and Z. Guo. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6), Diciembre 2008.
- [42] W. Travis, E. N. K. Glover, H. Bronstein, D. O. Scanlon, and R. G. Palgrave. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, 7(7), 2016.
- [43] Xie Zhang, Mark E. Turiansky, and Chris G. Van de Walle. Correctly Assessing Defect Tolerance in Halide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(11), Marzo 2020.
- [44] Wei Li, Andrey S. Vasenko, Jianfeng Tang, and Oleg V. Prezhdo. Anharmonicity Extends Carrier Lifetimes in Lead Halide Perovskites at Elevated Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(20), Octubre 2019.
- [45] Chr Kn Møller. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature*, 182(4647):1436–1436, November 1958.
- [46] Christopher J. Bartel, Christopher Sutton, Bryan R. Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B. Musgrave, Luca M. Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 5(2), Febrero 2019.
- [47] Ravi Kashikar, Mayank Gupta, and B. R. K. Nanda. A generic Slater–Koster description of the electronic structure of centrosymmetric halide perovskites. *The Journal of Chemical Physics*, 154(10):104706, March 2021.
- [48] Abhishek Swarnkar, Ramya Chulliyil, Vikash Kumar Ravi, Mir Irfanullah, Arindam Chowdhury, and Angshuman Nag. Colloidal CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(51), Diciembre 2015.
- [49] Liyuan Bai, Shenwei Wang, Yanwei Zhang, Kexin Zhang, Hao Li, Kai Ou, and Lixin Yi. Investigation on violet/blue all-inorganic light-emitting diodes based on CsPbCl₃ films. *Journal of Luminescence*, 226, Octubre 2020.
- [50] Min Lu, Hua Wu, Xiaoyu Zhang, Hua Wang, Yue Hu, Vicki L. Colvin, Yu Zhang, and William W. Yu. Highly Flexible CsPbI₃ Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes. *ChemNanoMat*, 5(3):313–317, March 2019.
- [51] Qing Zhang, Rui Su, Xinfeng Liu, Jun Xing, Tze Chien Sum, and Qihua Xiong. High-Quality Whispering-Gallery-Mode Lasing from Cesium Lead Halide Perovskite Nanoplatelets. *Advanced Functional Materials*, 26(34), Septiembre 2016.

- [52] Jingru Zhang, Qian Wang, Xisheng Zhang, Jiexuan Jiang, Zhenfei Gao, Zhiwen Jin, and Shengzhong (Frank) Liu. High-performance transparent ultraviolet photodetectors based on inorganic perovskite $CsPbCl_3$ nanocrystals. *RSC Advances*, 7(58), 2017.
- [53] Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh, and Maksym V. Kovalenko. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, $X = Cl, Br$, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters*, 15(6), Junio 2015.
- [54] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), May 2009.
- [55] Jaeki Jeong, Minjin Kim, and Jin Young Seo. Pseudo-halide anion engineering for $FAPbI_3$ perovskite solar cells. *Nature*, 592(7854), April 2021.
- [56] Rahul Pandey and Rishu Chaujar. Technology computer aided design of 29.5% efficient perovskite/interdigitated back contact silicon heterojunction mechanically stacked tandem solar cell for energy-efficient applications. *Journal of Photonics for Energy*, 7(2):022503, April 2017.
- [57] Sangho Kim, Thanh Thuy Trinh, Jinjoo Park, Duy Phong Pham, Sunhwa Lee, Huy Binh Do, Nam Nguyen Dang, Vinh-Ai Dao, Joondong Kim, and Junsin Yi. Over 30% efficiency bifacial 4-terminal perovskite-heterojunction silicon tandem solar cells with spectral albedo. *Scientific Reports*, 11(1):15524, July 2021.
- [58] Oxford PV hits new world record for solar cell | Oxford Photovoltaics. <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-hits-new-world-record-solar-cell>.
- [59] Marko Jošt, Lukas Kegelmann, Lars Korte, and Steve Albrecht. Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 10(26):1904102, 2020.
- [60] Wei Zheng, Ping Huang, Zhongliang Gong, Datao Tu, Jin Xu, Qilin Zou, Renfu Li, Wenwu You, Jean-Claude G. Bünzli, and Xueyuan Chen. Near-infrared-triggered photon up-conversion tuning in all-inorganic cesium lead halide perovskite quantum dots. *Nature Communications*, 9(1), Diciembre 2018.
- [61] Tyler J. Milstein, Daniel M. Kroupa, and Daniel R. Gamelin. Picosecond Quantum Cutting Generates Photoluminescence Quantum Yields Over 100% in Ytterbium-Doped $CsPbCl_3$ Nanocrystals. *Nano Letters*, 18(6), Junio 2018.
- [62] Tyler J. Milstein, Kyle T. Kluherz, Daniel M. Kroupa, Christian S. Erickson, James J. De Yoreo, and Daniel R. Gamelin. Anion Exchange and the Quantum-Cutting Energy Threshold in Ytterbium-Doped $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ Perovskite Nanocrystals. *Nano Letters*, 19(3):1931–1937, March 2019.
- [63] Christian S. Erickson, Matthew J. Crane, Tyler J. Milstein, and Daniel R. Gamelin. Photoluminescence Saturation in Quantum-Cutting Yb^{3+} -Doped $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ Perovskite Nanocrystals: Implications for Solar Downconversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(19):12474–12484, May 2019.

BIBLIOGRAFÍA

- [64] Xiao Luo, Tao Ding, Xue Liu, Yuan Liu, and Kaifeng Wu. Quantum-Cutting Luminescent Solar Concentrators Using Ytterbium-Doped Perovskite Nanocrystals. *Nano Letters*, 19(1), Enero 2019.
- [65] Gencai Pan, Xue Bai, Dongwen Yang, Xu Chen, Pengtao Jing, Songnan Qu, Lijun Zhang, Donglei Zhou, Jinyang Zhu, Wen Xu, Biao Dong, and Hongwei Song. Doping Lanthanide into Perovskite Nanocrystals: Highly Improved and Expanded Optical Properties. *Nano Letters*, 17(12), Diciembre 2017.
- [66] Donglei Zhou, Dali Liu, Gencai Pan, Xu Chen, Dongyu Li, Wen Xu, Xue Bai, and Hongwei Song. Cerium and Ytterbium Codoped Halide Perovskite Quantum Dots: A Novel and Efficient Downconverter for Improving the Performance of Silicon Solar Cells. *Advanced Materials*, 29(42):1704149, 2017.
- [67] Donglei Zhou, Rui Sun, Wen Xu, Nan Ding, Dongyu Li, Xu Chen, Gencai Pan, Xue Bai, and Hongwei Song. Impact of Host Composition, Codoping, or Tridoping on Quantum-Cutting Emission of Ytterbium in Halide Perovskite Quantum Dots and Solar Cell Applications. *Nano Letters*, 19(10):6904–6913, October 2019.
- [68] M. Stefanski, M. Ptak, A. Sieradzki, and W. Streck. Optical characterization of $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbCl}_3$ perovskite powder. *Chemical Engineering Journal*, 408:127347, March 2021.
- [69] Matthew J. Crane, Daniel M. Kroupa, Joo Yeon Roh, Rayne T. Anderson, Matthew D. Smith, and Daniel R. Gamelin. Single-Source Vapor Deposition of Quantum-Cutting $\text{Yb}^{3+}:\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ and Other Complex Metal-Halide Perovskites. *ACS Applied Energy Materials*, 2(6):4560–4565, June 2019.
- [70] Daniel M. Kroupa, Joo Yeon Roh, Tyler J. Milstein, Sidney E. Creutz, and Daniel R. Gamelin. Quantum-Cutting Ytterbium-Doped $\text{CsPbCl}_{1-x}\text{Br}_x$ Perovskite Thin Films with Photoluminescence Quantum Yields over 190%. *ACS Energy Letters*, 3(10), Octubre 2018.
- [71] Ayumi Ishii and Tsutomu Miyasaka. Sensitized Yb^{3+} Luminescence in CsPbCl_3 Film for Highly Efficient Near-Infrared Light-Emitting Diodes. *Advanced Science*, 7(4), Febrero 2020.
- [72] Joo Yeon D. Roh, Matthew D. Smith, Matthew J. Crane, Daniel Biner, Tyler J. Milstein, Karl W. Krämer, and Daniel R. Gamelin. yb^{3+} speciation and energy-transfer dynamics in quantum-cutting yb^{3+} -doped CsPbCl_3 perovskite nanocrystals and single crystals. *Phys. Rev. Materials*, 4:105405, Oct 2020.
- [73] Xiyu Li, Sai Duan, Haichun Liu, Guanying Chen, Yi Luo, and Hans Ågren. Mechanism for the Extremely Efficient Sensitization of Yb^{3+} Luminescence in CsPbCl_3 Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(3), Febrero 2019.
- [74] Nan Ding, Wen Xu, Donglei Zhou, Yanan Ji, Yue Wang, Rui Sun, Xue Bai, Ji Zhou, and Hongwei Song. Extremely efficient quantum-cutting Cr^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} tridoped perovskite quantum dots for highly enhancing the ultraviolet response of Silicon photodetectors with external quantum efficiency exceeding 70%. *Nano Energy*, 78:105278, December 2020.
- [75] Silvia M. Ferro, Merlinde Wobben, and Bruno Ehrler. Rare-earth quantum cutting in metal halide perovskites – a review. *Materials Horizons*, 8(4):1072–1083, 2021.
- [76] Daniel M. Kroupa, Matthew J. Crane, Jared S. Silvia, and Daniel R. Gamelin. Ray-Tracing Analysis of Module-Level Power Generation from Quantum-Cutting Ytterbium-Doped Metal-Halide Perovskites. pages 0868–0874, June 2020.

- [77] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*, 92(3):1668–1674, August 2002.
- [78] Manajit Sengupta, Yu Xie, Anthony Lopez, Aron Habte, Galen Maclaurin, and James Shelby. The National Solar Radiation Data Base (NSRDB). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89:51–60, June 2018.
- [79] Sidney E. Creutz, Evan N. Crites, Michael C. De Siena, and Daniel R. Gamelin. Colloidal Nanocrystals of Lead-Free Double-Perovskite (Elpasolite) Semiconductors: Synthesis and Anion Exchange To Access New Materials. *Nano Letters*, 18(2):1118–1123, February 2018.
- [80] Bekir Sami Yilbas, Abdullah Al-Sharafi, and Haider Ali. Surfaces for Self-Cleaning. In *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, pages 45–98. Elsevier, 2019.
- [81] Dainius Perednis and Ludwig J. Gauckler. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2), Marzo 2005.
- [82] X. Hou and K.-L. Choy. Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 12(10):583–596, October 2006.
- [83] K Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48(2):57–170, 2003.
- [84] James Oxley. Chapter 4 - Overview of Microencapsulation Process Technologies. pages 35–46, January 2014.
- [85] Gary L. Messing, Shi-Chang Zhang, and Gopal V. Jayanthi. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), Noviembre 1993.
- [86] Jin Ho Bang and Kenneth S. Suslick. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), Febrero 2010.
- [87] Peter Dybdahl Hede, Poul Bach, and Anker D. Jensen. Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review. *Chemical Engineering Science*, 63(14), Julio 2008.
- [88] J. Stryckers, L. D’Olieslaeger, J. V. M. Silvano, C. K. Apolinario, A. C. G. Laranjeiro, J. Gruber, J. D’Haen, J. Manca, A. Ethirajan, and W. Deferme. Layer formation and morphology of ultrasonic spray coated polystyrene nanoparticle layers: Ultrasonic spray coated polystyrene nanoparticle layers. *physica status solidi (a)*, 213(6), Junio 2016.
- [89] Changbao Zhu, Yanpeng Fu, and Yan Yu. Designed Nanoarchitectures by Electrostatic Spray Deposition for Energy Storage. *Advanced Materials*, 31(1), Enero 2019.
- [90] Jin Leng, Zhixing Wang, Jiexi Wang, Hong-Hui Wu, Guochun Yan, Xinhai Li, Huajun Guo, Yong Liu, Qiaobao Zhang, and Zaiping Guo. Advances in nanostructures fabricated via spray pyrolysis and their applications in energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 48(11), 2019.
- [91] Richard L. Peskin and Roland J. Raco. Ultrasonic Atomization of Liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 35(9), Septiembre 1963.
- [92] R. Rajan and A.B. Pandit. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics*, 39(4), Junio 2001.

BIBLIOGRAFÍA

- [93] PubChem. Cesium chloride. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24293>.
- [94] PubChem. Lead chloride. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24459>.
- [95] T.T. Basiev, Yu.K. Danileiko, L.N. Dmitruk, B.I. Galagan, L.V. Moiseeva, V.V. Osiko, E.E. Sviridova, and N.N. Vinogradova. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of PbCl₂:RE. *Optical Materials*, 25(3), Abril 2004.
- [96] 10035-01-5 CAS MSDS (Ytterbium(III) chloride hexahydrate) Melting Point Boiling Point Density CAS Chemical Properties. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB9484874.aspx.
- [97] K.G. Tan, K. Bartels, and P.L. Bedard. Lead chloride solubility and density data in binary aqueous solutions. *Hydrometallurgy*, 17(3), Marzo 1987.
- [98] H Matsuo, Y Koga, and S Sawamura. Solubility of cesium chloride in water under high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 189(1-2), Octubre 2001.
- [99] Jeffrey A. Barish and Julie M. Goddard. Topographical and chemical characterization of polymer surfaces modified by physical and chemical processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(5), Junio 2011.
- [100] Juan Bisquert. *The physics of solar cells: perovskites, organics, and photovoltaic fundamentals*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2018.
- [101] Anthony R. West. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, Inc, Chichester, West Sussex, second edition, student edition edition, 2014.
- [102] M.A. Omar. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley series in solid state sciences. Addison-Wesley, 1975.
- [103] Hans Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [104] scanning electron microscope | Definition, Images, Uses, Advantages, & Facts. <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
- [105] Milton Ohring. *Chapter 10 - Characterization of Thin Films and Surfaces*. Academic Press, San Diego, January 2002.
- [106] Keshra Sangwal. *Nucleation and crystal growth: metastability of solutions and melts*. Wiley, Hoboken, NJ, 2018.
- [107] Wenzhi Wang, Jinkai Li, Guangbin Duan, Hong Zhou, Yizhong Lu, Tao Yan, Bingqiang Cao, and Zongming Liu. Study on the Mn-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with controllable dual-color emission via energy transfer. *Journal of Alloys and Compounds*, 821:153568, April 2020.
- [108] M. Sebastian, J. A. Peters, C. C. Stoumpos, J. Im, S. S. Kostina, Z. Liu, M. G. Kanatzidis, A. J. Freeman, and B. W. Wessels. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbB_{r-3} and CsPbC_{1-3} . *Physical Review B*, 92(23):235210, December 2015.
- [109] Nuevo vidrio para una nueva era: vidrio de borosilicato - Corning Museum of Glass. <https://artsandculture.google.com/exhibit/nuevo-vidrio-para-una-nueva-era-vidrio-de-borosilicato/9wJSiUs6loaZIW>.

- [110] Kunyuan Xu, Dejian Chen, Decai Huang, and Haomiao Zhu. Thermally stable emission from Yb³⁺-doped CsPbCl₃ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 240:118464, December 2021.
- [111] Wen Zhang, Jiaojiao Wei, Zhongliang Gong, Ping Huang, Jin Xu, Renfu Li, Shaohua Yu, Xingwen Cheng, Wei Zheng, and Xueyuan Chen. Unveiling the Excited-State Dynamics of Mn²⁺ in 0D Cs₄PbCl₆ Perovskite Nanocrystals. *Advanced Science*, 7(22):2002210, November 2020.
- [112] Weidong Zhu, Minyu Deng, Dandan Chen, Zeyang Zhang, Wenming Chai, Dazheng Chen, He Xi, Jincheng Zhang, Chunfu Zhang, and Yue Hao. Dual-Phase CsPbCl₃-Cs₄PbCl₆ Perovskite Films for Self-Powered, Visible-Blind UV Photodetectors with Fast Response. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(29):32961–32969, July 2020.
- [113] Long Zhang and Hefang Hu. The effect of OH⁻ on IR emission of Nd³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺ doped tetraphosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(4):575–579, April 2002.
- [114] Dmitry S. Tsvetkov, Maxim O. Mazurin, Vladimir V. Sereda, Ivan L. Ivanov, Dmitry A. Malyskin, and Andrey Yu. Zuev. Formation Thermodynamics, Stability, and Decomposition Pathways of CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) Photovoltaic Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(7):4252–4260, February 2020.
- [115] Paulo Ernesto Marchezi, Eralci Moreira Thérézio, Rodrigo Szostak, Hugo Campos Loureiro, Karsten Bruening, Aryeh Gold-Parker, Maurício A. Melo, Christopher J. Tassone, Helio C. N. Tolentino, Michael F. Toney, and Ana Flávia Nogueira. Degradation mechanisms in mixed-cation and mixed-halide Cs_xFA_{1-x}Pb(BryI_{1-y})₃ perovskite films under ambient conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(18):9302–9312, May 2020.
- [116] Huiwen Liu, Zhennan Wu, Jieren Shao, Dong Yao, Hang Gao, Yi Liu, Weili Yu, Hao Zhang, and Bai Yang. CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano*, 11(2):2239–2247, February 2017.
- [117] Xiangtong Zhang, Yu Zhang, Xiaoyu Zhang, Wenxu Yin, Yu Wang, Hua Wang, Min Lu, Zhiyang Li, Zhiyong Gu, and William W. Yu. Yb³⁺ and Yb³⁺/Er³⁺ doping for near-infrared emission and improved stability of CsPbCl₃ nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(37), September 2018.
- [118] Peizhi Yang, Peizhen Deng, and Zhiwen Yin. Concentration quenching in Yb:YAG. *Journal of Luminescence*, 97(1):51–54, April 2002.
- [119] XiangChun Liu, Rongzi Hong, and Changsheng Tian. Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(4), April 2009.
- [120] Jingru Zhang, Gary Hodes, Zhiwen Jin, and Shengzhong (Frank) Liu. All-Inorganic CsPbX₃ Perovskite Solar Cells: Progress and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(44):15596–15618, October 2019.
- [121] Shannon Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
- [122] Derivation of Laporte Rule. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_)

BIBLIOGRAFÍA

[Spectroscopy/Selection_Rules_for_Electronic_Spectra_of_Transition_Metal_Complexes/Derivation_of_Laporte_Rule](#), October 2013.

- [123] Jean-Claude G. Bünzli. *Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications*, volume 50. Elsevier, 2016.
- [124] Ali Shahzad, Abdullah Ali H. Ahmadini, Q. Mahmood, Tahani H. Flemban, G. Murtaza, Nessrin A. Kattan, M. Waqas. Iqbal, T. Ghrib, and A. Laref. Study of Optoelectronic and Thermoelectric Characteristics of Cesium Based Halides CsYbX_3 ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) for Clean Energy Harvesting. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(1):015002, January 2021.
- [125] Peter Majeric and Rebeka Rudolf. Advances in Ultrasonic Spray Pyrolysis Processing of Noble Metal Nanoparticles—Review. *Materials*, 13(16):3485, January 2020.
- [126] Yanqing Luo, Tao Tan, Sen Wang, Ran Pang, Lihong Jiang, Da Li, Jing Feng, Hongjie Zhang, Su Zhang, and Chengyu Li. Multivariant ligands stabilize anionic solvent-oriented α - CsPbX_3 nanocrystals at room temperature. *Nanoscale*, 13(9):4899–4910, 2021.
- [127] Mazhar Abbas, Linxiang Zeng, Fei Guo, Muhammad Rauf, Xiao-Cong Yuan, and Boyuan Cai. A Critical Review on Crystal Growth Techniques for Scalable Deposition of Photovoltaic Perovskite Thin Films. *Materials*, 13(21), October 2020.
- [128] Subrata Ghosh, Snehangshu Mishra, and Trilok Singh. Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and Alternatives. *Advanced Materials Interfaces*, 7(18):2000950, September 2020.
- [129] Alexander D. Taylor, Qing Sun, Katelyn P. Goetz, Qingzhi An, Tim Schramm, Yvonne Hofstetter, Maximillian Litterst, Fabian Paulus, and Yana Vaynzof. A general approach to high-efficiency perovskite solar cells by any antisolvent. *Nature Communications*, 12(1):1878, December 2021.
- [130] Quiored -Propiedades y Constantes Físicas. <https://www.ugr.es/~quiored/lab/ctes/ctes.htm>.
- [131] Lin Yang, Wei-Lun Tsai, Chia-Shuo Li, Bo-Wei Hsu, Chien-Yu Chen, Chih-I Wu, and Hao-Wu Lin. High-Quality Conformal Homogeneous All-Vacuum Deposited CsPbCl_3 Thin Films and Their *UV* Photodiode Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(50), Diciembre 2019.
- [132] Cienytech - Distribuidor equipos y consumibles Waters y equipamiento de laboratorio - www.cienytech.com. <http://www.cienytech.com/>.
- [133] Anirban Dutta, Rakesh Kumar Behera, and Narayan Pradhan. Solvent Polarity: How Does This Influence the Precursor Activation, Reaction Rate, Crystal Growth, and Doping in Perovskite Nanocrystals? *ACS Energy Letters*, 4(4):926–932, April 2019.
- [134] Linzhong Wu, Huicheng Hu, Yong Xu, Shu Jiang, Min Chen, Qixuan Zhong, Di Yang, Qipeng Liu, Yun Zhao, Baoquan Sun, Qiao Zhang, and Yadong Yin. From Nonluminescent Cs_4PbX_6 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Nanocrystals to Highly Luminescent CsPbX_3 Nanocrystals: Water-Triggered Transformation through a CsX -Stripping Mechanism. *Nano Letters*, 17(9):5799–5804, September 2017.

- [135] Minh Tam Hoang, Feray Ünlü, Wayde Martens, John Bell, Sanjay Mathur, and Hongxia Wang. Towards the environmentally friendly solution processing of metal halide perovskite technology. *Green Chemistry*, 23(15):5302–5336, 2021.
- [136] Fritz Kasten and Andrew T. Young. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied Optics*, 28(22), Noviembre 1989.
- [137] E.G. Laue. The measurement of solar spectral irradiance at different terrestrial elevations. *Solar Energy*, 13(1), Abril 1970.
- [138] Olfa Bel Hadj Brahim Kechiche, Marwa Hamza, and Habib Sammouda. Performance comparison of silicon PV module between standard test and real test conditions. March 2016.
- [139] Jenny Nelson. *The physics of solar cells*. Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co, London : River Edge, NJ, 2003. OCLC: ocm52689712.
- [140] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, March 1961.
- [141] Nikolay S. Makarov, Shaojun Guo, Oleksandr Isaienko, Wenyong Liu, István Robel, and Victor I. Klimov. Spectral and Dynamical Properties of Single Excitons, Biexcitons, and Trions in Cesium–Lead-Halide Perovskite Quantum Dots. *Nano Letters*, 16(4):2349–2362, April 2016.
- [142] Raihana Begum, Manas R. Parida, Ahmed L. Abdelhady, Banavoth Murali, Noktan M. Alyami, Ghada H. Ahmed, Mohamed Nejib Hedhili, Osman M. Bakr, and Omar F. Mohammed. Engineering Interfacial Charge Transfer in CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals by Heterovalent Doping. *Journal of the American Chemical Society*, 139(2):731–737, January 2017.
- [143] David Parobek, Benjamin J. Roman, Yitong Dong, Ho Jin, Elbert Lee, Matthew Sheldon, and Dong Hee Son. Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nano Letters*, 16(12):7376–7380, December 2016.
- [144] Uwe Holzwarth and Neil Gibson. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 6(9), Septiembre 2011.
- [145] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, and Mohammad Reza Monshi. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 2012.



Acrónimos

- AA** Ancho Ajustable.
AA-CVD Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition.
ACET Acetona.
ALE Atomic Layer Epitaxy.
- C-SSC** Crystalline Silicon Solar Cell.
CB Clorobenceno.
CBM Conduction Band Minimum.
CIGS Copper Indium Gallium Selenide.
CN Coordination Number.
CNC Computer Numerical Control.
CVD Chemical Vapor Deposition.
- DC** Down Conversion.
DCE Dicloroetano.
DFT Density Functional Theory.
DS Down Shifting.
- EL** Electroluminiscencia.
EQE External Quantum Efficiency.
- FWHM** Full Width at Half Maxima.
- IPA** Isopropanol.
IQE Internal Quantum Efficiency.
- LCOE** Levelized Cost of Electricity.
LED Light-Emitting Diode.
LPM Liters Per Minute.
LSC Luminescent Solar Concentrator.

LSCs Luminescent Solar Concentrators.

MET Metanol.

NC Nanocrystal.

NCs Nanocrystals.

NE Dimetilformamida.

NE Dimetilsulfóxido.

NE No Especificado.

NIR Near-Infrared.

NIR-LED Near-Infrared Light-Emitting Diode.

NIR-PL Near-Infrared Photoluminescence.

NIR-PLQY Near-Infrared Photoluminescence Quantum Yield.

NP Nanoparticle.

NPs Nanoparticles.

NREL National Renewable Energy Laboratory.

NUV Near-Ultraviolet.

OC Optical Coupling.

PCE Power Conversion Efficiency.

PID Proportional Integral Derivative.

PL Photoluminescence.

PLQY Photoluminescence Quantum Yield.

PV Photovoltaic.

PVD Physical Vapor Deposition.

QC Quantum Cutting o Quantum Cutter.

QC-LSC Quantum Cutting Luminescent Solar Concentrator o Quantum Cutter Luminescent Solar Concentrator.

QD Quantum Dot.

QDs Quantum Dots.

QY Quantum Yield.

RA Right Angle.

SEM Scanning Electron Microscope o Scanning Electron Microscopy.

SSVD Single-Source Vapor Deposition.

TOL Tolueno.

TRPL Time-Resolved PL.

UC Up Conversion.

UV Ultraviolet.

UV-VIS Ultraviolet–Visible Spectroscopy.

VB Valence Band.

XRD X-Ray Diffraction.

