Caracterización óptica de perovskitas de halogenuros metálicos a bajas temperaturas

Lic. Carina Cabrera Oleaurre

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Física de PEDECIBA, Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Física.

Orientador:
Dr. Ricardo Marotti
Instituto de Física
Facultad de Ingeniería - UdelaR

Co Orientadora:
Dra. Ivana Aguiar
Área Radioquímica
Facultad de Química - UdelaR

Montevideo - Uruguay

Marzo de 2026

Montevideo, lunes 16 de marzo de 2026

Sres. Integrantes de la Comisión de Posgrado

Consejo Científico del PEDECIBA- Física y de la

Comisión Directiva de PEDECIBA.

Asunto: Presentación del documento de Tesis de Maestría en Física Carina Cabrera.

El motivo de esta nota es presentar el documento final de tesis de Maestría en Física de la Lic. Carina Cabrera para ser defendida ante el tribunal conformado con tales efectos. Este documento refleja las actividades realizadas en el marco de la tesis titulada *"Caracterización óptica de perovskitas de halogenuros metálicos a bajas temperaturas"* y es una versión completa del mismo.

Sin otro particular saluda muy atentamente.

Lic. Carina Cabrera	Dr. Ricardo Marotti	Dra. Ivana Aguiar
(Orientanda)	(Orientador)	(Coorientadora)

Agradecimientos

Quiero comenzar agradeciendo a mis orientadores, Ricardo Marotti y Ivana Aguiar, por su dedicación y constante acompañamiento a lo largo de este trabajo. En particular, por su apoyo en la gestión de trámites y otros aspectos burocráticos, que suelen resultar poco agradables, y por estar siempre presentes, ayudando a que todo el proceso se hiciera mucho más sencillo.

Incluyo también a Isabel y a Daniel, quienes dedicaron tiempo valioso durante todo este proceso, transmitiendo la pasión por la investigación y la importancia de divertirme en el camino.

Extiendo mi agradecimiento a todo el Grupo de Física del Estado Sólido y al Área de Radioquímica, por el intercambio de ideas y excelente ambiente de trabajo. En especial a Javier, Enzo, Paulo, Lorenzo, Maia y Ariosa. Así mismo, agradezco el apoyo de Sofía, Carla, Martín, Nicolas, Marcos y Amy.

Agradezco a la ANII y a la CAP por el apoyo financiero brindado durante esta maestría, así como a PEDECIBA por hacer posible el desarrollo de este posgrado. En particular, a Jimena, siempre atenta y dispuesta a ayudar ante cualquier problema.

Quiero también agradecer a mis compañeras de “pomodoros”, que, en silencio (casi siempre), me acompañaron y apoyaron a lo largo de este proceso: Alicia, Andreina, Melina, Lucia y Belen. En especial agradezco por el constante apoyo por fuera de la Física a Carla O., Magalí y Ma. Emilia. Asimismo, a la sala 24, por el ambiente de trabajo agradable y divertido, y los cafés de “especialidad”.

Finalmente, agradezco a Dios y a mi padres por el apoyo y la compañía brindados a lo largo de este proceso. Especialmente a mi madre, por cuidar aquello que me es más preciado, mis bebes, Shukaku y Gaara.

A todos los que no nombre, pero contribuyeron y me animaron a seguir adelante, gracias.

Resumen

Las perovskitas de halogenuros metálicos (*Metal Halide Perovskites*, MHPs) han emergido en las últimas décadas como materiales semiconductores de gran interés para aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas, debido a sus destacadas propiedades ópticas y electrónicas, tales como alta absorbancia intensa, emisión luminosa y eficientes procesos de generación y transporte de cargas. En particular, las perovskitas completamente inorgánicas han despertado creciente atención como alternativas a las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, ya que presentan una mayor estabilidad frente a factores ambientales como la humedad, la temperatura y la degradación química. No obstante, la comprensión detallada de los mecanismos fundamentales que gobiernan sus propiedades ópticas y excitónicas continúa siendo un desafío relevante.

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales y ópticas de perovskitas inorgánicas de halogenuros metálicos, específicamente películas delgadas de $CsPbBr_3$ y nanopartículas de $CsPbI_3$. El objetivo principal fue analizar cómo las condiciones de preparación, la morfología y la estructura cristalina influyen en la respuesta óptica y excitónica de estos materiales. Para ello se emplearon técnicas de caracterización estructural, como difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, junto con espectroscopía óptica dependiente de la temperatura, incluyendo mediciones de absorbancia y fotoluminiscencia a bajas temperaturas.

En las películas de $CsPbBr_3$ sintetizadas mediante *spin-coating* se observó la formación de la fase ortorrómbica característica sin presencia de fases secundarias. El análisis estructural evidenció un aumento del tamaño de cristalita con el número de ciclos de deposición, con valores superiores al radio de Bohr excitónico, lo que permite descartar efectos de confinamiento cuántico. La caracterización óptica reveló contribuciones excitónicas claramente identificables incluso a temperatura ambiente. El análisis de los espectros mediante la función de Elliott permitió determinar parámetros fundamentales como la energía de *band gap* y la energía excitónica, mientras que el modelado del ensanchamiento espectral mediante el

modelo de Segall evidenció el rol dominante de la interacción excitón–fonón a altas temperaturas.

En el caso de las nanopartículas de $CsPbI_3$ sintetizadas mediante el método de *hot-injection* se obtuvieron nanopartículas altamente cristalinas con tamaños promedio del orden de 27–29 *nm* y morfología predominantemente cúbica. El análisis estructural evidenció la coexistencia de la fase perovskita negra y la fase amarilla no perovskita, asociada a procesos de degradación. La caracterización óptica permitió identificar contribuciones excitónicas y reveló un comportamiento no monótono de la energía de ligadura excitónica con la temperatura, posiblemente vinculado a la coexistencia de fases cristalinas.

Finalmente, los resultados obtenidos ponen de manifiesto el rol central de los excitones en las propiedades ópticas de las perovskitas halogenadas inorgánicas y evidencian que factores estructurales como el tamaño de cristalita, el desorden estructural y la coexistencia de fases pueden influir significativamente en los mecanismos de recombinación y en la estabilidad óptica de estos materiales.

Palabras clave:
Perovskitas halogenuras metálicas - Bajas temperaturas - Excitones - Propiedades Ópticas - Transmitancia -Fotoluminiscencia

Abstract

Metal halide perovskites (MHPs) have emerged in recent decades as highly promising semiconductor materials for optoelectronic and photovoltaic applications due to their remarkable optical and electronic properties, such as high optical absorption, strong light emission, and efficient charge generation and transport processes. In particular, fully inorganic perovskites have attracted increasing attention as alternatives to hybrid organic–inorganic perovskites, as they exhibit improved stability against environmental factors such as humidity, temperature, and chemical degradation. Nevertheless, a detailed understanding of the fundamental mechanisms governing their optical and excitonic properties remains an important challenge.

In this thesis, the structural and optical properties of inorganic metal halide perovskites were investigated, specifically thin films of $CsPbBr_3$ and nanoparticles of $CsPbI_3$. The main objective was to analyze how preparation conditions, morphology, and crystalline structure influence the optical and excitonic response of these materials. To this end, structural characterization techniques such as X-ray diffraction and transmission electron microscopy were employed, together with temperature-dependent optical spectroscopy, including absorbance and photoluminescence measurements at low temperatures.

For $CsPbBr_3$ thin films synthesized by spin-coating, the formation of the characteristic orthorhombic phase was observed without the presence of secondary phases. Structural analysis revealed an increase in crystallite size with the number of deposition cycles, reaching values larger than the exciton Bohr radius, which allows quantum confinement effects to be ruled out. Optical characterization showed clearly identifiable excitonic contributions even at room temperature. The analysis of the spectra using the Elliott function enabled the determination of fundamental parameters such as the band gap energy and the exciton binding energy, while modeling of the spectral broadening using the Segall model highlighted the dominant role of exciton–phonon interaction at high temperatures.

In the case of $CsPbI_3$ nanoparticles synthesized by the hot-injection method, highly crystalline nanoparticles were obtained with average sizes on the order of 27–29 *nm* and a predominantly cubic morphology. Structural analysis revealed the coexistence of the black perovskite phase and the yellow non-perovskite phase, associated with degradation processes. Optical characterization allowed the identification of excitonic contributions and revealed a non-monotonic behavior of the exciton binding energy with temperature, possibly related to the coexistence of crystalline phases.

Finally, the results obtained highlight the central role of excitons in the optical properties of inorganic metal halide perovskites and demonstrate that structural factors such as crystallite size, structural disorder, and phase coexistence can significantly influence recombination mechanisms and the optical stability of these materials.

Keywords:
Metal Halide Perovskites – Low Temperatures – Excitons – Optical Properties – Transmittance – Photoluminescence

Tabla de contenidos

1. Introducción 1

2. Fundamento teórico 5

2.1 Perovskitas - Antecedentes y perspectivas 5

2.2 Excitones 9

2.3 Propiedades ópticas de absorción de los excitones y función de Elliott 16

2.4 Fonones 20

2.5 Comportamiento de la energía *band gap* con la temperatura en perovskitas halogenuras metálicas 22

2.6 Fotoluminiscencia 25

2.7 Modelo de Segall - Interacción Excitón-Fonón 28

2.8 Ecuación de Arrhenius 30

2.9 Stokes *Shift* 31

2.10 Modelo de Gurioli 33

2.11 Energía de Urbach y desorden estructural 35

3. Metodología experimental 39

3.1 Preparación de muestras

3.1.1 Películas de perovskitas de $CsPbBr_3$ 39

3.1.2 Nanopartículas de perovskitas de $CsPbI_3$ 41

3.2 Técnicas Experimentales

3.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 44

3.2.2 Difracción de rayos X (XRD) 44

3.3.3 Caracterización óptica a bajas temperaturas 45

4. Resultados: Películas de perovskitas de $CsPbBr_3$ 49

4.1 Caracterización estructural 49

4.1.1 Resultados 49

4.1.2 Conclusiones de la caracterización estructural 51

4.2 Caracterización óptica a bajas temperaturas 52
4.2.1 Resultados 52
4.2.2 Conclusiones de la caracterización óptica 66

5. Resultados: Nanopartículas de perovskitas de $CsPbI_3$ 69

5.1 Caracterización estructural 69
5.1.1 Resultados: Muestra R 69
5.1.2 Resultados: Muestra M 72
5.1.3 Resultados: Muestra L 75
5.1.4 Conclusiones de la caracterización estructural 78
5.2 Caracterización óptica a bajas temperaturas 80
5.2.1 Resultados: Muestra R 80
5.2.2 Conclusiones de la caracterización óptica 91

6. Conclusiones generales 95

7. Trabajos a futuro 99

8. Referencias bibliográficas 101

1. Introducción

En las últimas décadas, la innovación de nuevos materiales semiconductores ha adquirido un papel relevante en el avance de tecnologías energéticas y optoelectrónicas. En particular, las perovskitas de halogenuros metálicos (*Metal Halide Perovskites*, MHPs) han despertado un notable interés debido a sus sobresalientes propiedades ópticas y electrónicas, tales como una absorbancia elevada, emisión intensa y ajustable, y procesos eficientes de generación y transporte de cargas [1,2]. Estas características han impulsado su rápida incorporación en dispositivos como celdas solares fotovoltaicas, diodos emisores de luz (LEDs), láseres y fotodetectores [3-14].

Dentro del campo de la energía fotovoltaica, las perovskitas han demostrado un crecimiento extraordinario en eficiencia de conversión en un periodo de tiempo relativamente corto, posicionándose entre las tecnologías más competitivas en la actualidad [15,16]. Este avance resulta particularmente relevante en el contexto de la creciente demanda de fuentes de energía renovables y sostenibles, donde la optimización de nuevos materiales juega un rol clave para el desarrollo de dispositivos más eficientes, económicos y escalables.

A pesar de estos avances, uno de los principales desafíos que enfrentan las perovskitas halogenadas es su limitada estabilidad estructural, lo que dificulta su implementación comercial a largo plazo [17,18]. En este sentido, las perovskitas completamente inorgánicas, como $CsPbI_3$ [19-25] y $CsPbBr_3$ [26-29], surgen como alternativas prometedoras frente a las perovskitas híbridas orgánico-inorgánico, debido a su mayor resistencia frente a la humedad, la temperatura y la degradación química [3-40]. No obstante, la comprensión detallada de los mecanismos fundamentales que gobiernan sus propiedades ópticas y estructurales continúa siendo un tema de investigación. Entre las caracterizaciones ópticas se destaca el estudio de espectros de transmitancia óptica (a partir de la cual se puede obtener a la absorbancia) y la fotoluminiscencia (que estudia la emisión de luz por el material, cuando éste es excitado con fotones de mayor energía) [41-43].

Las propiedades ópticas de las MHPs están fuertemente influenciadas por la presencia de excitones, a diferencia de los semiconductores convencionales, debido a su estructura cristalina particular. Los excitones son cuasi partículas formadas por un electrón y un hueco ligados por interacción coulombiana, que pueden describirse de manera análoga a un sistema hidrogenoide [1,44-46]. Las perovskitas presentan energías de ligadura excitónica del orden de la energía térmica a temperatura ambiente, aunque ligeramente superiores, así como constantes dieléctricas y acoplamiento excitón-fonón particulares, lo que da lugar a fenómenos ópticos singulares [20,44,45,47-50]. El estudio de la dependencia de las propiedades ópticas con la temperatura permite acceder a información clave sobre los procesos que involucran a los excitones, tales como su interacción con vibraciones de la red cristalina [47,51-58], la presencia de excitones libres o localizados [59-65], la influencia de defectos estructurales [56,66], entre otros. Es mediante el conocimiento y estudio de estos procesos que se puede comprender cómo optimizar la conversión fotovoltaica y realimentar hacia el proceso de preparación de los materiales, determinando cuáles son las mejores condiciones para ello.

En este trabajo se estudian perovskitas de halogenuros metálicos de películas de $CsPbBr_3$ y de nanopartículas de $CsPbI_3$, sintetizadas mediante técnicas como *spin-coating* y *hot injection*, respectivamente. El enfoque principal se centra en la caracterización óptica dependiente de la temperatura, con especial énfasis en el análisis de las propiedades excitónicas a bajas temperaturas, complementada con una caracterización estructural que permite correlacionar la calidad cristalina y la fase estructural con las propiedades ópticas observadas. A partir de este estudio, se buscará profundizar en la comprensión de su estabilidad, comportamiento excitónico y mecanismos de recombinación, así como corroborar el origen excitónico de la fotoluminiscencia y analizar los procesos responsables del ensanchamiento espectral.

Para las perovskitas de $CsPbBr_3$, preparadas en forma de películas delgadas mediante el método de *spin-coating,* por el grupo de investigación del Instituto de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valparaíso, Chile (Referente: Dr. Daniel Ramírez), el objetivo es analizar sus propiedades estructurales y ópticas, incluyendo su comportamiento a bajas temperaturas, en función del número de ciclos de deposición. En particular, se pretende determinar

cómo esta variable influye en el tamaño de cristalita, la calidad cristalina y las tensiones estructurales del material, así como su respuesta óptica a bajas temperaturas, permitiendo establecer relaciones entre los parámetros de preparación de las películas y las propiedades ópticas observadas, presentando posibles efectos de confinamiento cuántico [1,20,67,68].

En el caso de las perovskitas de $CsPbI_3$, uno de los objetivos específicos en este posgrado consiste en la síntesis de nanopartículas mediante el método de *hot-injection*, realizada en el Área Radioquímica de la Facultad de Química, UdelaR (Referente: Dra. Ivana Aguiar). El propósito es analizar la influencia de los parámetros de síntesis en el tamaño, la calidad estructural y estabilidad de fase de las nanopartículas obtenidas, mediante técnicas de caracterización estructural. Sobre la base de estas muestras, el objetivo principal es el estudio de sus propiedades ópticas a bajas temperaturas, con especial énfasis en la identificación y el análisis de las contribuciones excitónicas, la determinación de parámetros ópticos fundamentales y su dependencia con la temperatura. Este enfoque permite establecer correlaciones entre la estructura cristalina y el comportamiento óptico, así como evaluar la posible presencia de efectos de confinamiento cuántico en función del tamaño de las nanopartículas.

En conjunto, estos objetivos apuntan a comprender cómo las condiciones de preparación y la estructura cristalina condicionan las propiedades ópticas y excitónicas de perovskitas inorgánicas, aportando información relevante para su eventual aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Esta tesis se organiza de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se presenta el fundamento teórico, donde se describen las principales propiedades de las perovskitas de halogenuros metálicos y los modelos utilizados para el análisis de sus propiedades ópticas en función de la temperatura. En el Capítulo 3 se detalla la metodología experimental empleada, incluyendo los procedimientos de síntesis de las muestras y las técnicas utilizadas para su caracterización estructural y óptica a bajas temperaturas.

En los capítulos siguientes se presentan los resultados experimentales. El Capítulo 4 está dedicado al estudio de películas de $CsPbBr_3$, donde se discuten los resultados obtenidos a partir de su caracterización estructural y óptica. El Capítulo 5

aborda el análisis de nanopartículas de $CsPbI_3$, siguiendo un esquema similar. Finalmente, se presentan las conclusiones generales del trabajo.

2. Fundamento teórico

2.1. Perovskitas - Antecedentes y perspectivas

El nombre perovskita representa un material de estructura cristalina que tiene la fórmula ABX_3, donde el catión B está rodeado octaédricamente por iones X. Su primera aparición histórica fue a causa del descubrimiento del mineral titanato de calcio $CaTiO_3$ por el geólogo Gustav Rose en los montes Urales en 1839, y se le nombró como perovskita en reconocimiento al conde Lev Alexeyevich von Perovski, un eminente en la mineralogía rusa. En la corteza terrestre existen varios tipos de perovskitas y algunas de las más abundantes son $MgSiO_3$ y $FeSiO_3$ [69].

En este trabajo, el término perovskitas se refiere a perovskitas de halogenuros metálicos. De forma más específica, el A podrá estar compuesto por moléculas orgánicas (metilamonio ($CH_3NH_3^+$, MA^+) o formamidinio ($CH(NH_2)_2^+$, FA^+) o inorgánicos como el cesio (Cs^+). El B es un catión metálico divalente como el plomo (Pb^{++}) o estaño (Sn^{++}). Por último el X es un haluro como el cloro (Cl^-), el bromo (Br^-), el yodo (I^-), o también una combinación de estos. En la Figura 1 se muestra la estructura cúbica cristalina para perovskitas, una de las posibles formas que puede tomar como así ortorrómbica y tetragonal.

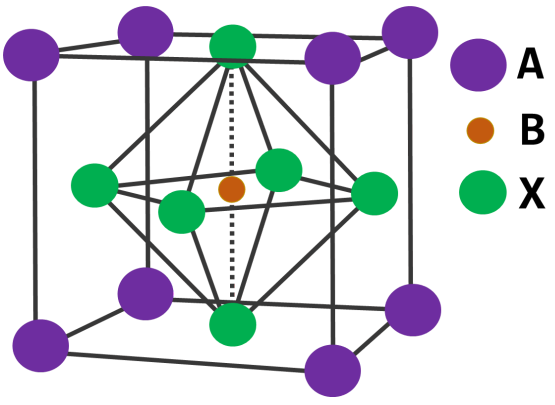


Figura 2.1: Estructura cúbica de una perovskita.

La estructura general de la perovskita fue inicialmente estudiada con más profundidad en 1926 por Victor Goldschmidt, quien introdujo el concepto de factor de tolerancia t. Este factor introduce un indicador geométrico que se utiliza para cuantificar la estabilidad de la estructura cristalina de las perovskitas, y se describe en la expresión 2.1 [69]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \tag{2.1}$$

donde r_A es el radio del catión A, r_B es el radio del catión B y r_X es el radio del haluro X. El mismo es una medida del grado de distorsión con respecto a la estructura de perovskita ideal cúbica, asimismo el valor de t tiende a la unidad al acercarse a la forma cúbica. Para valores que abarcan $1.00 < t < 1.13$, $0.9 < t < 1.0$ y $0.75 < t < 0.9$, la estructura será hexagonal, cúbica y ortorrómbica respectivamente [69]. También es posible que el parámetro t tome valores fuera del rango mencionado, y la fase sea no perovskita como es el caso de la fase $\delta - CsPbI_3$ [70]. En general, dos condiciones son necesarias para cumplir con la formación de perovskitas: la electroneutralidad, lo que consiste en que la fórmula de perovskita debe tener neutralidad en el balance de cargas, y requisitos de radios atómicos, con $r_A > 0.09$ *nm* y $r_B > 0.051$ *nm,* con un factor de tolerancia en el rango de $0.8 < t < 1.0$ [69].

En el caso de $CsPbI_3$, una de las perovskitas que trataremos en este trabajo, el factor de tolerancia se encuentra en el límite más bajo, debido al radio iónico del catión de Cs^+. Esto no favorece la formación de una fase cúbica estable (fase α) a temperatura ambiente, llevándola a una fase ortorrómbica no perovskita (fase δ) [70]. Por otra parte, la combinación de materiales con distintos radios iónicos en la síntesis de perovskitas, logra modificar el factor de tolerancia lo que permite encontrar formas más estables.

Entrando más en detalle en las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas, éstas presentan una fácil modificación de la energía de *band gap* a través de su composición. Por ejemplo, la energía de *band gap* de perovskitas inorgánicas, como la combinación $CsPbX_3$ puede cambiar a 1.72 *eV* usando $X: I$, o a 2.31 *eV* usando $X: Br$ o 2.99 *eV* con $X: Cl$ [70].

Estas propiedades, en particular, la presencia de una energía de ligadura excitónica y su intensa absorbancia, las hacen ideales para foto-generación de cargas. Además, presentan una alta movilidad de portadores y una eficiente separación de las mismas, lo que, junto con las muy favorables propiedades excitónicas, hace que posean una elevada eficiencia en la conversión eléctrica [70].

En este contexto, las celdas solares fotovoltaicas basadas en perovskitas han mostrado una evolución histórica extraordinaria. Desde su primer reporte en 2009, Kojima *et al.* demostraron el uso de perovskitas halogenadas organometálicas como materiales absorbentes de luz en celdas solares sensibilizadas con colorantes, alcanzando una eficiencia de 3.8 % mediante el empleo de $MAPbI_3$ [3]. A partir de este trabajo pionero, los avances reportados en la literatura superaron rápidamente dicha eficiencia inicial, conduciendo al último récord registrado en 2025 con una eficiencia del 26.95 % por parte de la colaboración entre University of New South Wales (UNSW) y Soochow University, y certificada por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) [70,71].

Cabe destacar que, para el mismo año, el valor récord correspondiente a celdas solares de silicio monocristalino fue del 27.3 %, lo que sitúa a las perovskitas en un nivel de desempeño comparable tras aproximadamente un tercio del tiempo de investigación aplicada que el tiempo dedicado históricamente a la tecnología del silicio. En la Figura 2.2 se presenta la evolución histórica de las eficiencias records para celdas solares fotovoltaicas basadas en Si monocristalino, $GaAs$ monocristalino y perovskitas. Este registro es llevado a cabo por el NREL [71].

Los desafíos técnicos que se presentan en la aplicación comercial de dispositivos con base en perovskitas son decisivos, pero se espera, observando la evolución y el gran foco en su investigación, que en los próximos años ya no lo sean.

Uno de estos desafíos es la toxicidad, especialmente en aquellas perovskitas con contenido de plomo [72,73]. Este material posee una toxicidad elevada, por lo que durante su síntesis se adoptan estrictas medidas de seguridad. Sin embargo, debido a las bajas cantidades utilizadas, se ha comprobado recientemente que la liberación resultante de este proceso no deja una huella ambiental significativa. Unas de las estrategias propuestas para mitigar este problema es el uso de técnicas

de encapsulado, especialmente en celdas fotovoltaicas, con el fin de evitar posibles fugas al ambiente.

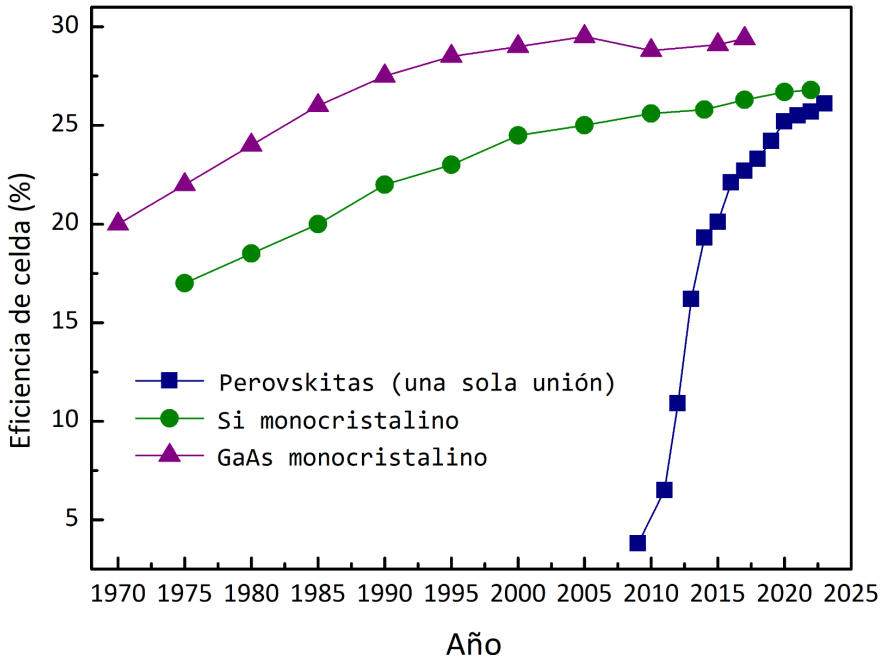


Figura 2.2: Evolución histórica de la eficiencia de conversión de potencia para celdas solares de Si monocristalino, $GaAs$ monocristalino y perovskitas, brindado por el NREL [71].

Por otra parte, se ha intentado sustituir el plomo; sin embargo, este elemento es en gran medida responsable, debido a su estructura iónica, de las excelentes propiedades fotovoltaicas que presentan las perovskitas. En este contexto, la búsqueda se orienta hacia el desarrollo de materiales alternativos con estructuras iónicas similares, que sean estables en la fase perovskita y presenten una menor toxicidad [74] .

Otra iniciativa que podría favorecer la sostenibilidad ambiental y que actualmente se encuentra en investigación, consiste en el uso de plomo reciclado proveniente de baterías descartadas. No obstante, debido a la cantidad mínima de material empleada, esta estrategia no generaría un impacto ambiental significativo [72,73].

Otro desafío clave para la aplicación industrial de las perovskitas es la inestabilidad intrínseca de su estructura cristalina, lo causa una degradación en los

dispositivos que las implementan. Una de las principales causas de degradación está asociada al uso de compuestos orgánicos volátiles, como el catión metilamonio (MA^+). En este sentido, la sustitución de estos componentes por materiales inorgánicos resulta una estrategia fundamental para mitigar este problema.

Entre los factores que desempeñan un rol decisivo en los procesos de degradación se encuentran la humedad, el oxígeno y la exposición a radiación de alta energía. Por este motivo, se han desarrollado diversas estrategias orientadas a extender la vida útil de las celdas solares basadas en perovskitas y a mejorar su viabilidad comercial. Entre ellas, el encapsulado y la adecuada preservación de los materiales constituyen enfoques ampliamente utilizados, junto con otras técnicas de estabilización [70].

2.2. Excitón

En diversos estudios se ha demostrado que las propiedades ópticas de las perovskitas de halogenuros metálicos están fuertemente determinadas por los procesos de excitación electrónica que ocurren al interactuar con la radiación electromagnética [1,75]. En estos materiales, la absorción de un fotón puede generar pares electrón-hueco que, debido a la interacción coulombiana entre ambas partículas, puede formar estados ligados denominados excitones. En muchos casos, las propiedades ópticas que se observan experimentalmente no corresponden a transiciones electrónicas libres, sino a estados electrón-hueco correlacionados. Como consecuencia, aparecen características excitónicas en los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia, las cuales modifican la posición y la forma del borde de absorción cercano a la energía de *band gap e*n materiales cuya energía *band gap* pequeño en comparación con la energía asociada del excitón. Para estos materiales los efectos excitonicos pueden ser relevantes incluso a temperatura ambiente, por lo que su descripción resulta fundamental para comprender las propiedades ópticas.

Para introducir el concepto de excitón, es necesario considerar la interacción electrón-electrón, en particular la interacción coulombiana entre un electrón excitado y el hueco que deja en la banda de valencia.
Siguiendo el tratamiento habitual, pueden despreciarse los términos de intercambio y correlación, lo que permite modelar el sistema como un par electrón-hueco que interactúa mediante una atracción coulombiana efectiva. Este sistema ligado electrón-hueco es lo que se denomina excitón.

Los excitones se clasifican según la intensidad de esta interacción y la extensión espacial del par. Cuando la interacción es fuerte y el radio del excitón es comparable a las distancias de la celda unidad del cristal en que se forman, se los denomina como excitones de Frenkel. En contraparte, aquellos que su interacción es más débil y el radio del excitón se extiende sobre varias celdas unidad, se les denomina como excitones de Wannier-Mott (Figura 2.3)[76].

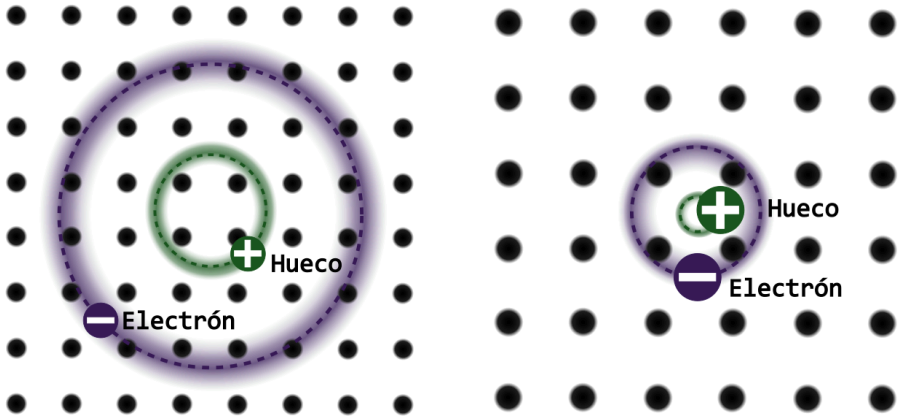


Figura 2.3: Representación de un excitón de Wannier-Mott (izquierda) y de Frenkel (derecha).

Los excitones de Wannier-Mott se encuentran predominantemente en materiales semiconductores, mientras que los excitones de Frenkel son característicos de aislantes o de sistemas moleculares. Los excitones de Wannier-Mott pueden moverse libremente a través del cristal debido a su gran extensión espacial, sin embargo no contribuyen a la conducción eléctrica, debido a que el sistema es neutro. Por el contrario, los excitones de Frenkel están fuertemente localizados y su dinámica se limita a transferencias discretas de excitación entre vecinos, sin un transporte libre a lo largo del cristal [46,77].

Tanto la formación como la estabilidad de un excitón dependen de que la energía térmica no supere la energía de ligadura del par electrón-hueco. A temperatura T, la energía térmica característica del sistema es del orden de $k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann. Por lo tanto, a temperatura ambiente, la energía de ligadura mínima necesaria para asegurar la existencia y estabilidad de un excitón debe ser mayor, aproximadamente de 0.025 *eV*. Dado que los excitones de Wannier-Mott poseen radios grandes, su energía de ligadura es relativamente pequeña, del orden de 0.01 *eV*, lo que implica que, en muchos materiales, solo sean observables a temperaturas criogénicas. Por otra parte, los excitones de Frenkel presentan energías de ligadura significativamente mayores, típicamente entre 0.1 a 1 eV, lo que los hace estables incluso a temperatura ambiente [46].

En las perovskitas halogenadas, los excitones que dominan las propiedades ópticas son en general del tipo Wannier-Mott. Como se discutirá con mayor detalle en secciones posteriores, esto se debe a las altas constantes dieléctricas y a las bajas masas efectivas de los portadores, lo que conduce a energías de ligadura relativamente pequeñas y a radios excitonicos grandes [76,78].

El excitón Wannier-Mott corresponde a un estado ligado electrón-hueco de interacción débil, caracterizado por una separación espacial que abarca varias celdas unidad. Debido a esto, el entorno cristalino puede describirse como un medio dieléctrico efectivo y uniforme, pudiendo modelar el movimiento del excitón como una cuasipartícula extendida. Las propiedades internas del excitón, como las energías de ligadura y sus estados excitados, están determinadas por el movimiento relativo del par electrón-hueco. Para describir estos estados, se recurre a la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento relativo interno del par electrón-hueco.

Para ello, resulta apropiado emplear la teoría de masa efectiva, que permite formular una ecuación de Schrödinger (ecuación 2.2) en la cual se incluyen las energías cinéticas del electrón y del hueco, junto con el potencial de interacción coulombiano. Se considera además que el excitón se propaga en un medio con una constante dieléctrica ϵ [79].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\left|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h\right|} \right] \Psi_{ex} = E\,\Psi_{ex} \tag{2.2}$$

Donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y el hueco, y $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$ la distancia entre ellos. Este problema de dos cuerpos es posible simplificarlo y transformarlo en un problema de un cuerpo haciendo las siguientes transformaciones.

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$$

$$\mathbf{k} = \frac{m_e^*\mathbf{k}_e + m_h^*\mathbf{k}_h}{m_e^* + m_h^*}$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_e^*\mathbf{r}_e + m_h^*\mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$$

En donde $\mathbf{r}$ es la distancia entre el electrón y el hueco, $\mathbf{k}$ el momento del sistema electrón-hueco, $\mathbf{R}$ la posición del centro de masa del sistema electrón-hueco y $\mathbf{K}$ la diferencia de los momentos del electrón y el hueco.
De esta forma el hamiltoniano resulta en:

$$H = \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}|} \right\} \tag{2.3}$$

donde m_r^* es la masa reducida del sistema electrón-hueco, definida como:

$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \tag{2.4}$$

Este hamiltoniano consta de dos partes, el primer término refiere a la descripción del movimiento del centro de masa del sistema electrón-hueco, mientras que el segundo término describe el movimiento relativo entre ellos. La solución para el primer término está dada por la ecuación:

$$\Psi_{cm} = e^{i\mathbf{K}.\mathbf{R}} \tag{2.5}$$

mientras que el segundo término resulta en el problema del átomo de hidrógeno:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2\,m_r^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}|}\right) F(\mathbf{r}) = E\,F(\mathbf{r}) \tag{2.6}$$

Resolviendo esta ecuación por métodos usuales se obtiene $F(\mathbf{r})$, la función envolvente. La solución general final para el excitón queda de la forma (con $\mathbf{K}_{ex} = \mathbf{K}$):

$$\Psi_{n\mathbf{K}_{ex}} = e^{i\mathbf{K}_{ex}R} F_n(\mathbf{r})\Phi_c(\mathbf{r}_e)\Phi_v(\mathbf{r}_h) \tag{2.7}$$

donde Φ_c y Φ_v representan las funciones de onda microscópica en el borde de la banda de conducción para el electrón y de valencia para el hueco, respectivamente. Los niveles de energía excitonicos estarán dados por:

$$E_{n\mathbf{K}_{ex}} = E_n + \frac{\hbar^2}{2(m_e^* + m_h^*)}\mathbf{K}_{ex}^2 \tag{2.8}$$

El segundo término de esta ecuación representa la energía cinética del centro de masa del sistema electrón-hueco. El primer término, E_n, corresponde a los valores propios del problema del átomo de hidrógeno:

$$E_n = -\frac{m_r^* e^4}{2(4\pi\epsilon)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{2.9}$$

donde n es el número cuántico principal. Introduciendo a la energía de Rydberg del hidrógeno como $E_H = e^4 m_0 / \left(2(4\pi\hbar)^2 \epsilon_0\right) = 13.6\,eV$, donde m_0 es la masa del electrón libre, se expresa la ecuación 2.10. De esta forma, el excitón en un semiconductor puede describirse de manera análoga introduciendo la energía de Rydberg efectiva o energía de ligadura del excitón (E_B), definida como:

$$E_B = \frac{m_r^*}{m_0}\frac{1}{\epsilon^2}E_H \tag{2.10}$$

obteniendo así la energía en el estado ligado dado por el número cuántico n como:

$$E_n = -\frac{E_B}{n^2} \tag{2.11}$$

Estas energías de los estados excitonicos se definen con respecto a la energía del sistema electrón-hueco no interactuante, es decir, a la energía de *band gap* del semiconductor. Mientras que la estructura de bandas de un semiconductor se obtiene resolviendo el problema para un solo electrón, la formación del excitón constituye un problema de muchos cuerpos. Al considerar la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco, aparecen estados ligados cuya energía se sitúa ligeramente por debajo de la energía de *band gap* (Figura 2.4). La representación de estas líneas debe hacerse de forma separada del espacio k del material, en un nuevo y apropiado espacio $\mathbf{K}_{ex}$ [79].

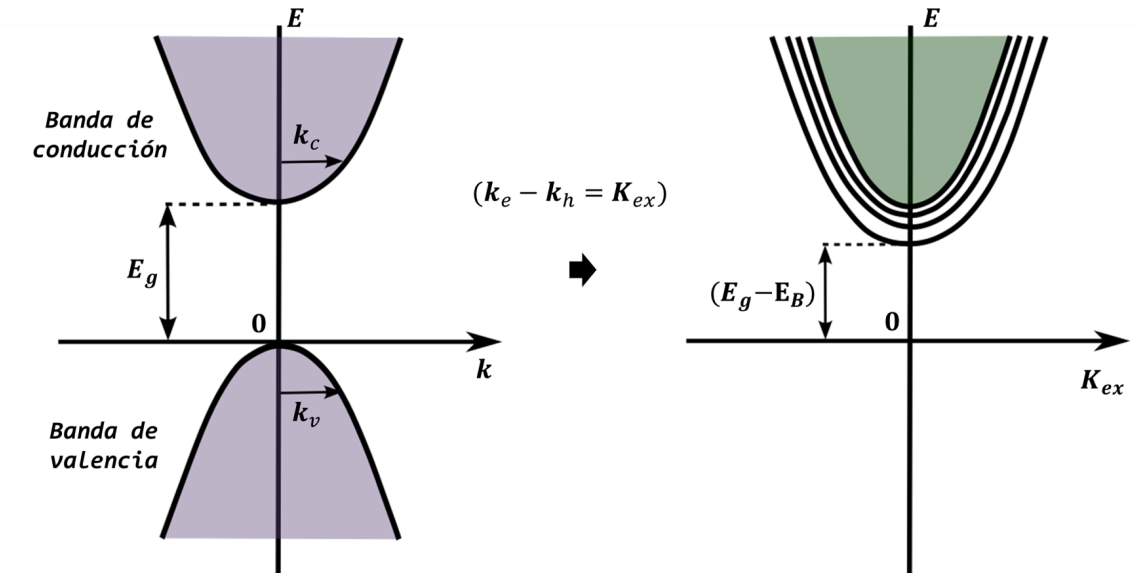


Figura 2.4: Representación esquemática del efecto de la interacción coulombiana electrón-hueco. Izquierda: bandas de conducción y valencia en el espacio de momento del electrón libre k. Derecha: formación de niveles discretos por debajo del band gap E_g, descritos en el espacio del momento del excitón $\mathbf{K}_{ex}$. Solo los estados $\mathbf{K}_{ex} = 0$ son ópticamente activos.

La relación de dispersión de estos estados difiere de la habitual relación de energía-momento de los electrones libres, ya que el sistema se describe en términos del momento cristalino total del excitón $\mathbf{K}_{ex}$.

El radio de la órbita de excitón se describe como:

$$r_{ex} = \frac{\epsilon m_0}{\epsilon_0 m_r^*} n^2 a_B = n^2 a_{ex} \text{, con } a_{ex} = \left(\frac{\epsilon m_0}{\epsilon_0 m_r^*}\right) a_B \tag{2.12}$$

donde a_B es el radio de Bohr para el átomo de hidrógeno (0.529 Å) y a_{ex} es el correspondiente radio de Bohr del excitón. El estado fundamental $n = 1$ tiene el menor radio y la mayor energía de ligadura, mientras que, a medida que el radio del par electrón-hueco aumenta, la energía de ligadura disminuye.

Experimentalmente, se observa que, al aumentar la energía de *band gap*, la energía de ligadura excitónica E_B aumenta mientras que el radio excitónico a_X disminuye, como se muestra en la Figura 2.5. Este comportamiento se debe a que una mayor energía de *band gap* suele estar asociada a una menor constante dieléctrica relativa ϵ_r y a una mayor masa reducida m_r^* [80].

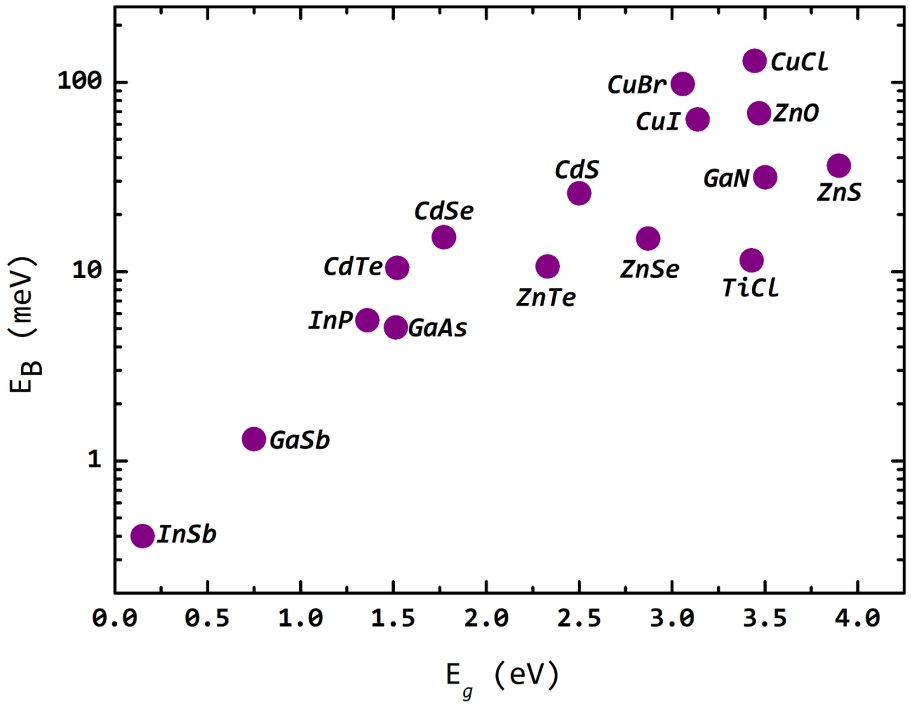


Figura 2.5: Energía de ligadura del excitón (E_B) en función del band gap (E_g) para varios semiconductores de tipo directo [80].

En síntesis, los excitones son observables en semiconductores cuyos *band gap* se encuentren en el rango aproximado de 1 a 3 *eV*. En materiales con la

energía de *band gap* elevada, del orden de 5 *eV* o mayores, característicos de los aislantes, el radio excitónico se vuelve comparable con el tamaño de la celda unidad, lo que invalida la aproximación de Wannier-Mott. Por el contrario, en semiconductores con energías de *band gap* muy pequeñas, la energía de ligadura resulta tan reducida que la observación experimental de excitones se vuelve dificultosa [46].

Estas consideraciones son fundamentales para comprender cómo los excitones se manifiestan en los espectros ópticos, en particular en los espectros de absorbancia, donde su presencia da lugar a estructuras características que modifican el modelo usual.

2.3. Propiedades ópticas de absorción de los excitones - Función de Elliott.

Usualmente para semiconductores que poseen transiciones de banda a banda directos la absorbancia (α) tiene un comportamiento espectral con la energía del fotón ($\hbar\omega$) descrito en la ecuación 2.13 [81]. Donde el comportamiento con la energía sigue una dependencia proporcional a su raíz cuadrada y la absorbancia es no nula únicamente para energías mayores o iguales a la del *band gap* (E_g):

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega}\sqrt{\hbar\omega - E_g} \qquad \hbar\omega \geq E_g \;\&\; 0 \quad \hbar\omega \leq E_g \tag{2.13}$$

En la Figura 2.6 se representa, mediante una línea a trazos, el comportamiento predicho por este modelo convencional de absorción banda a banda, el cual se basa en una aproximación del electrón independiente y describe transiciones directas entre bandas. Sin embargo, en distintos semiconductores, incluyendo perovskitas híbridas e inorgánicas, las excitaciones de muchos otros cuerpos, como los excitones, desempeñan un papel relevante y no quedan contempladas en esta descripción. Por otra parte, a altas temperaturas la dependencia de la energía de *band gap* con la temperatura introduce desviaciones adicionales respecto al modelo,

que involucran la interacción electrón-fonón dando lugar a un ensanchamiento de la absorción que depende de las propiedades específicas de cada material.

Al considerar distintos tipos de transiciones ópticas, como ocurre en materiales tales como las perovskitas halogenadas, el modelo convencional puede extenderse para incluir efectos adicionales como los mencionados anteriormente. En su composición más simple, este modelo descarta explícitamente la presencia del hueco en la banda de valencia y consecuentemente, la presencia de excitones. Sin embargo, muchos semiconductores presentan la interacción electrón-hueco de forma parcialmente apantallada por los electrones de valencia, asociados a constantes dieléctricas relativamente elevadas, lo que da lugar a una interacción coulombiana considerablemente débil. En materiales como las perovskitas halogenadas, esta interacción conduce a la formación de estados excitónicos que influyen significativamente en sus propiedades ópticas [46].

La formación de un excitón solo se puede dar si el electrón y el hueco poseen el mismo vector k y la misma velocidad de grupo, siendo esta última condición la que posibilita que se muevan en conjunto como par. Esto solo se cumplirá si los gradientes de las bandas de conducción y valencia son los mismos en el punto de la zona de Brillouin donde ocurra la transición. En semiconductores directos, referenciandose a semiconductores donde la transición ocurre entre el máximo de la banda de valencia y la banda de conducción, la transición que da origen al excitón ocurre a energías cercanas a la energía de *band gap*, por lo que se observan efectos excitónicos próximos al borde de absorción.

La energía del excitón se obtiene al considerar que la energía necesaria para su formación es igual a E_g menos la energía vinculada a la interacción coulombiana dada por la ecuación 2.11, obteniendo [46]:

$$E_n = E_g - \frac{E_B}{n^2} \tag{2.14}$$

Si la energía del fotón es E_n, la creación del excitón es posible. Es energéticamente más favorable que se formen excitones pares electrón-huecos libres [46]. Es por eso que se espera encontrar líneas espectrales por debajo de la energía de *band gap*.

En semiconductores de tipo indirecto, las transiciones ocurren con diferentes valores de *k* para el hueco y el electrón. La condición de igualdad en la velocidad de grupo se dificulta ya que el electrón en el mínimo de la banda de conducción aún posee velocidad de grupo cero incluso con un vector de onda grande. Hay que tener en cuenta que ya de por si la probabilidad de transiciones indirectas es baja por lo que la probabilidad de tener excitones indirectos es también baja. [46]

En la Figura 2.6 se representa el espectro de absorbancia, en las cercanías de la energía de *band gap* para un semiconductor del tipo directo, con y sin efectos excitonicos. Estos efectos excitonicos se traducen en el espectro de absorbancia como resonancias discretas excitónicas por debajo de la energía de *band gap*, ocasionando un cambio abrupto cerca del mismo. Al acercarse al borde de banda, las líneas excitónicas se aproximan progresivamente entre sí, mientras que la intensidad de la absorbancia disminuye. Sin embargo, esta disminución no alcanza a anularse, sino que tiende a un valor finito en el borde de banda, donde se superpone y domina sobre la contribución de la banda continua. Este incremento de la absorbancia se origina en la interacción coulombiana entre el electrón y el hueco [76,79].

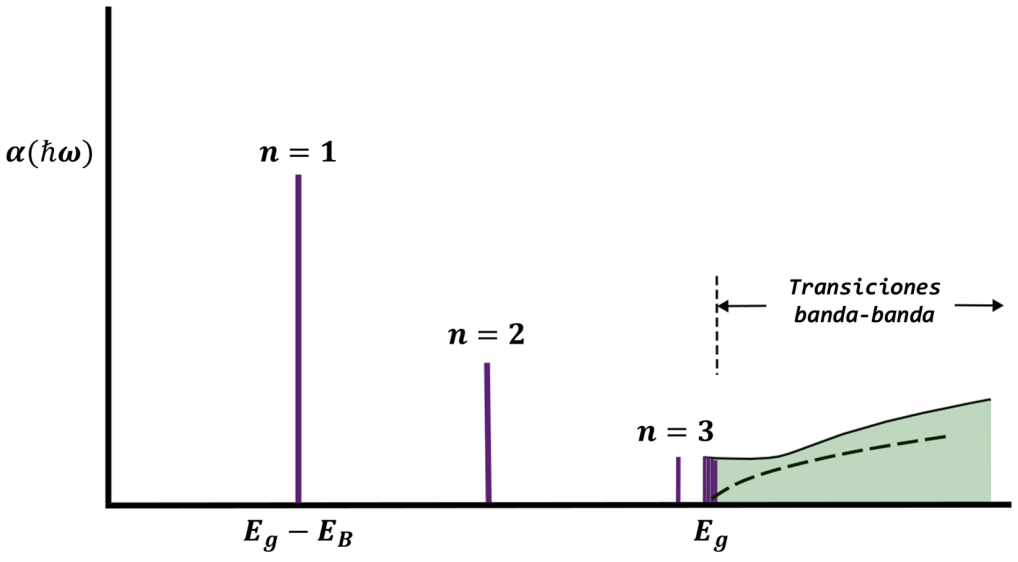


Figura 2.6: Esquema, comparación del espectro de absorbancia en la cercanía del band gap (E_g), para un semiconductor directo con (línea continua) y sin (línea a trazos) efectos excitónicos

Estas líneas excitónicas en el espectro de absorbancia, son ensanchadas por fluctuaciones del potencial del *background*, asociadas al desorden cristalino así como por la interacción excitón-fonón. Por este motivo, tales transiciones se detectan más fácilmente en semiconductores con alta pureza a bajas temperaturas, resultando que la observación de excitones en semiconductores de tipo bulk sea un buen indicador de la calidad de las muestras [79].

Resulta fundamental comprender e interpretar experimentalmente la presencia de niveles excitónicos, especialmente en la caracterización óptico-electrónica de estos materiales. Un ejemplo de ello es la determinación de la energía de *band gap*, para lo cual se emplea comúnmente la gráfica de Tauc.

Este método consiste en representar $(\alpha\hbar\omega)^n$ en función de la energía del fotón $(\hbar\omega)$, donde el exponente n depende del tipo de transición electrónica. En el caso de semiconductores con transición directa, n = *2*, y el valor de la energía de *band gap* se obtiene extrapolando linealmente la región cercana al borde de absorción hasta $(\alpha\hbar\omega)^2 = 0$ [82].

Sin embargo, esta metodología no es aplicable cuando los efectos excitónicos son significativos. Esto es debido a que en esta técnica se asume que la proporcionalidad entre $(\alpha\hbar\omega)^2$ y $\left(\hbar\omega - E_g\right)$ ya no es más válida en estos casos, lo que subestima el valor de la energía *band gap* real [81].

De esta forma, si se toma en cuenta la contribución al espectro de la absorbancia $\alpha\,(\hbar\omega)$ no solo de los estados continuos sino también de la presencia excitónica, necesitaremos un nuevo modelo. Este modelo fue presentado por Sir Roger James Elliott y toma en consideración estas dos contribuciones. Elliott plantea en su modelo los estados discretos excitónicos como una distribución δ de Dirac (δ) centrada en la energía del excitón, y a los estados continuos como una función de Heaviside (θ) con punto medio en la energía de *band gap*, para posteriormente unir todo en una misma expresión 2.15 [81,83]:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \frac{\mu_{cv}^2}{\hbar\omega}\left[\sum_n \frac{4\pi(E_B^3)^{1/2}}{n^3}\delta\left(\hbar\omega - E_g + \frac{E_B}{n^2}\right) + \theta(\hbar\omega - E_g)\frac{\pi\sqrt{E_B}exp\,\tau}{sinh\,\tau}\right], \quad (2.15)$$

donde μ_{cv}^2 es la matriz de transición, $\tau = \pi(E_B/(\hbar\omega - E_g))^{1/2}$ y E_B la energía de ligadura del excitón. En términos experimentales, la función de Elliott no describe de

forma exacta los espectros de absorción, ya que, en un sistema real, las líneas espectrales presentan un ancho finito y el escalón asociado a los estados continuos no se manifiesta de manera tan abrupta. De esta forma, se utiliza una función Gaussiana sustituyendo a la distribución δ Dirac y una función sigmoidal en vez de la función de Heaviside. Este tipo de metodología ya se ha utilizado anteriormente y ha dado muy buenos resultados. El espectro resultante de este modelo se presenta de forma esquemática en la Figura 2.7 sobre datos experimentales en un caso en particular.

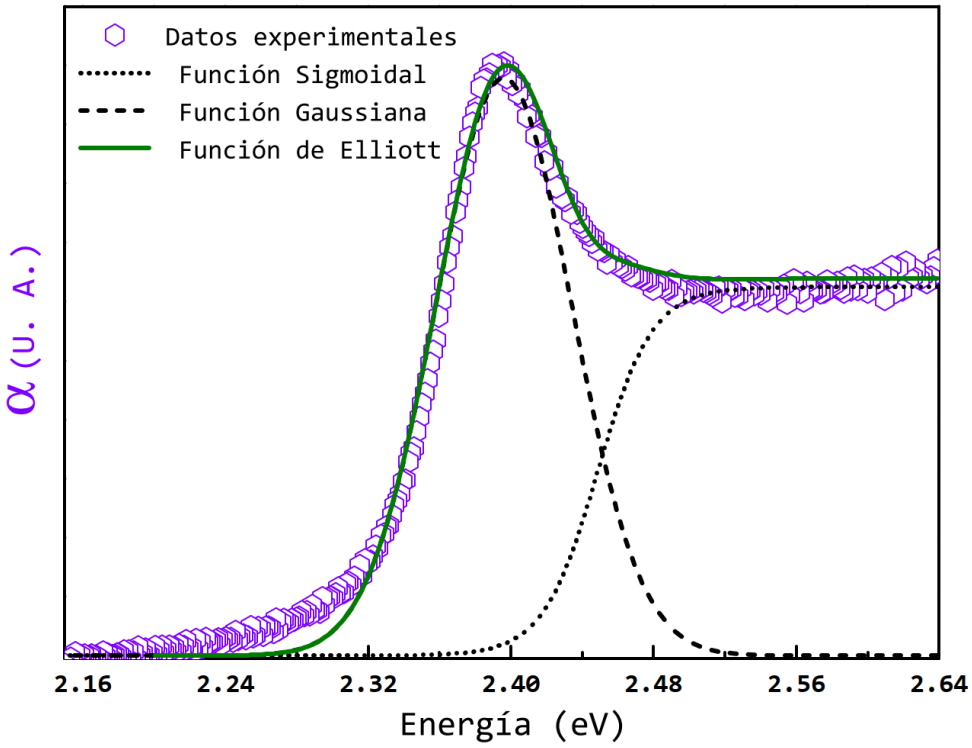


Figura 2.7: Espectro de absorbancia para $CsPbBr_3$, en donde se ha aplicado el ajuste con la función de Elliott, indicado de forma separada las contribuciones de la función Gaussiana y la función Sigmoidal.

2.4. Fonones

La cuantización de ondas elásticas en un cristal se denomina fonón y, al igual que un fotón, posee una energía $\hbar\omega$. El fonón puede interactuar tanto con fotones, neutrones y electrones con un momento $\hbar k$ [82].

Los diferentes modos vibracionales del cristal presentan ocupaciones que vienen determinadas por la distribución de Bose-Einstein. De este modo, el sistema de fonones puede modelarse como un gas de bosones no interactuantes. De esta forma, los fonones están sujetos a la distribución de Bose Einstein cuando el potencial químico del ensemble de fonones es cero:

$$n_k = \frac{N_k}{N} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1} \tag{2.16}$$

La ecuación 2.16 relaciona fuertemente la población de fonones con la temperatura, por lo que si la temperatura baja, la población decae rápidamente.

Estudiar una red de dos átomos diferentes en una dimensión es suficiente para encontrar las características más relevantes presentes en vibraciones en tres dimensiones. Si resolvemos este sistema y analizamos la relación de dispersión, encontramos un gap de frecuencias entre ambas ramas, es decir, un intervalo en el cual no existen modos vibracionales permitidos (Figura 2.8) [84]. Este gap surge como consecuencia de la diferencia entre las masas de los átomos de la red. La rama acústica constituye el conjunto de modos de menor frecuencia, mientras que la rama óptica agrupa los modos de mayor frecuencia. De esta forma, ahora podemos hablar de vibraciones ópticas y acústicas de fonones [84].

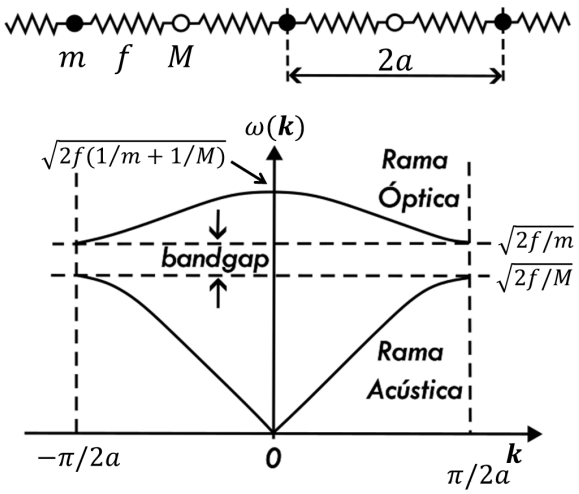


Figura 2.8: Cadena unidimensional de átomos con dos tipos de masas distintas ($M > m$) y su correspondiente relación de dispersión $\omega = \omega(k)$.

Este tratamiento sólo considera movimientos a lo largo del eje de la cadena de átomos, movimiento denominado *vibración longitudinal*. Por otra parte, existe otro tipo de movimiento, que es cuando los átomos se mueven perpendicularmente a la

cadena, como vibraciones transversales. De esta forma, los fonones se diferencian según su modo de vibración como: vibraciones Acústicas Transversales (*TA*), Acústicas Longitudinales (*LA)*, Ópticas Transversales (*TO*) y Ópticas Longitudinales (*LO*) [84].

Así como los fonones ópticos, los fonones acústicos pueden incluso participar de procesos ópticos en sólidos cristalinos, a pesar de su nombre. A su vez, en semiconductores que poseen un *band gap* indirectos (Si, Ge, $AgBr$), durante las transiciones banda-banda se conserva el momento cristalino. Para que este intercambio tenga lugar, el electrón interactúa con un fonón. El tipo de fonón involucrado depende de la simetría de la vibración de la red, de la simetría de las funciones de onda electrónicas y de las reglas de selección determinadas por los elementos de matriz que describen la interacción. En resumen es el tipo de simetría del cristal la que determina qué tipo de fonón se utiliza.

En el proceso de la luminiscencia, por ejemplo, también se recurre a un fonón y el que sea acústico u óptico juega un rol importante, teniendo en cuenta que cada uno de ellos interactúa de forma diferente con los estados electrónicos excitados [84].

2.5. Comportamiento de la energía de *band gap* con la temperatura en perovskitas halogenuras metálicas

La energía de *band gap* (E_g) se define como la diferencia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia. Representa la energía mínima necesaria para inducir una transición electrónica entre ambas bandas, ya sea mediante procesos de absorción y emisión de radiación [82].

El valor de E_g no es una magnitud constante. Además de depender de las propiedades intrínsecas del material que determinan su estructura de bandas, presenta una marcada dependencia con la temperatura.

La temperatura influye directamente en la respuesta óptica y eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos, afectando parámetros fundamentales como la absorción,

la conductividad y la eficiencia de conversión. En consecuencia, el estudio de la variación de la energía *band gap* con la temperatura resulta esencial para el diseño y optimización de estos dispositivos, lo que permite identificar el rango de temperatura en el cual su desempeño es más eficiente.

La respuesta típica de la energía de *band gap* con la temperatura para materiales cristalinos semiconductores, como el silicio (Si) o el arseniuro de galio ($GaAs$), es un aumento de la energía de *band gap* al disminuir la temperatura (Figura 2.9, gráfica superior), enfocándonos en temperaturas menores a los 300 *K* [81,82,85-87]. Sin embargo, materiales como las perovskitas (Figura 2.9, gráfica inferior), presentan un comportamiento totalmente contrario, éstas disminuyen su energía de *band gap* al disminuir la temperatura [87, 88]. Incluso estas, presentan una transición de fase en la temperatura como las $MAPbI_3$, tiene un comportamiento similar considerando los estados de forma individual [89].

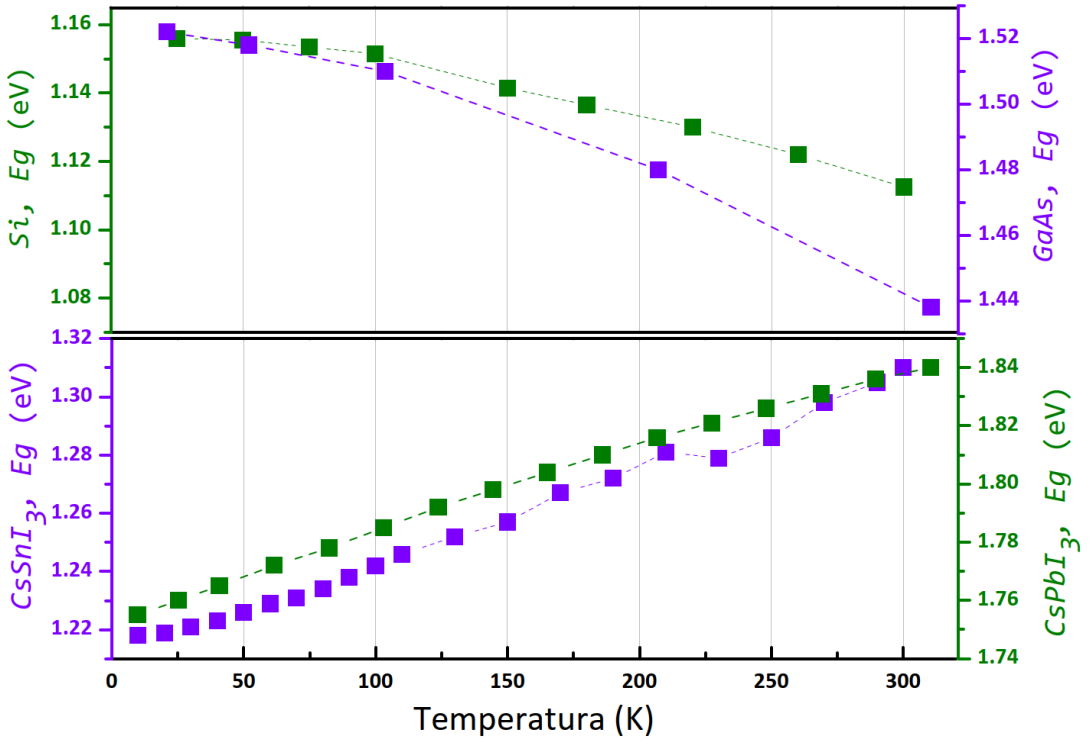


Figura 2.9: E_g en función de la temperatura, menores a 300 K. Gráfica superior, silicio (Si) y arseniuro de galio ($GaAs$) [85]. Gráfica inferior, Perovskitas: $CsPbI_3$ y $CsSnI_3$ [75,88].

El origen de las variaciones de la energía de *band gap* con la temperatura se debe principalmente a dos mecanismos: la expansión térmica de la red cristalina y la interacción electrón-fonón. La expansión térmica modifica el volumen del cristal y, en consecuencia, el potencial periódico que experimentan los electrones, lo que produce cambios en la estructura de las bandas. Por otro lado, la interacción electrón-fonón renormaliza directamente los niveles de energía electrónicos debido a las vibraciones térmicas de la red, esto teniendo en cuenta que no ocurren transiciones de fase cristalina. En conjunto, estos efectos permiten describir la dependencia térmica de la energía del *band gap* mediante las derivadas expresadas en la ecuación 2.17 [90]:

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{Exp.Term.} + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{EF} \tag{2.17}$$

el primer término de la expresión 2.17 corresponde a la expansión térmica y puede también ser expresada como:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{Exp.Term.} = \left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p = -\,3\alpha B \left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_{T.} \tag{2.18}$$

Donde $\alpha = L^{-1}(\partial L/\partial T)$ es el coeficiente de expansión lineal y $B = -\,V(\partial p/\partial V)_T$ el módulo volumétrico isotérmico. Los cambios inducidos por la expansión térmica son usualmente obtenidos a partir de α, B y la variación del E_g con la presión hidrostática, lo cual se suele estudiar de forma experimental en laboratorios con altas presiones [91]. La deformación de la estructura cristalina debido a cambios en la presión hidrostática modifica el potencial periódico del cristal. Asimismo, cuando la temperatura aumenta, el material se expande y disminuye la superposición orbital entre los orbitales atómicos de átomos vecinos. Como consecuencia, se reduce la variación energética de las bandas, es decir, su ancho de energía, lo que produce un aumento del ancho de la banda prohibida (*band gap*). En consecuencia, la energía del *band gap* aumenta con la temperatura, exhibiendo una dependencia aproximadamente lineal. Esto es así para las perovskitas, en los semiconductores tetragonales convencionales la dependencia es contraria debido a la hibridación sp^3 [91].

El segundo término de la expresión 2.17, asociado al efecto de la interacción electrón-fonón y que se puede separar en dos procesos: el de Debye-Waller, que describe el efecto promedio de las vibraciones térmicas de la red cristalina sobre el

potencial del cristal, y el término de autoenergía, asociado a procesos dinámicos en los que las excitaciones electrónicas interactúan con los fonones mediante eventos repetidos de emisión y absorción [91]. El aumento de temperatura incrementa la población de los fonones y, por lo tanto, su interacción con los electrones, lo que hara disminuir la energía de *band gap* asociado. El efecto resultante provoca que estas vibraciones generen una incertidumbre en la posición de los átomos, lo que se traslada a una incertidumbre en los niveles de energía de la estructura electrónica de bandas, el cual depende de la estructura cristalina. Esta incertidumbre disminuye el ancho de la banda prohibida asociada con la energía de *band gap* con el aumento de temperatura [92].

En las perovskitas que contienen plomo (Pb) en su estructura, el comportamiento de la energía de *band gap* está estrechamente relacionado a su particular estructura electrónica, determinada por la interacción entre el Pb y los halógenos que conforman la red cristalina. Tanto el mínimo de la banda de conducción como el máximo de la banda de valencia presentan un carácter antienlazante, lo que vuelve a estas bandas especialmente sensibles a modificaciones estructurales. Al aumentar la temperatura, la red cristalina se expande y presenta vibraciones térmicas más intensas, alterando el solapamiento entre los orbitales involucrados y, en consecuencia, la energía necesaria para las transiciones. Como respuesta, la energía de *band gap* exhibe una dependencia con la temperatura distinta a la observada en semiconductores convencionales (Figura 2.9) [81, 87].

Retomando la expresión 2.17, se puede observar que, en este tipo de materiales, la variación térmica de la energía de *band gap* está gobernada principalmente por la contribución asociada a la expansión térmica, que domina sobre el término de interacción electrón-fonón, que presenta un signo opuesto. Como resultado, se obtiene el comportamiento característico observado experimentalmente en las perovskitas [87].

2.6. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno por el cual ciertos materiales son excitados por una fuente externa de luz a alta energía y posteriormente liberan esa energía en

forma de luz a menor energía que la excitación. Cuando la energía de excitación es suficientemente alta, como en la región UV, el proceso recibe el nombre de fotoluminiscencia (*Photoluminescence,* PL). En sólidos, la fotoluminiscencia puede clasificarse según su origen, intrínseca o extrínseca, lo que depende del tipo de transiciones electrónicas involucradas [93].

Dentro de la luminiscencia intrínseca se incluyen la luminiscencia banda-a-banda, la excitónica y la cruzada. La luminiscencia banda-a-banda, se observa típicamente en cristales muy puros a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas suele dominar la luminiscencia excitónica. No obstante, en ciertos materiales, como es el caso de las perovskitas halogenadas, las emisiones excitónicas pueden persistir incluso a temperatura ambiente. La luminiscencia excitónica ocurre cuando el par electrón-hueco ligado (excitón) se recombina; el excitón puede ser de tipo Wannier-Mott o Frenkel. Esta emisión es visible y estable, principalmente a bajas temperaturas, donde la energía de ligadura del excitón supera a la energía térmica disponible. Por otro lado, la luminiscencia cruzada ocurre cuando un electrón de la banda de valencia se recombina con un hueco que reside en la banda más externa del núcleo [77].

La luminiscencia extrínseca surge de impurezas o defectos impuestos en el material, y pueden ser de carácter localizado o no localizado [77].

En el caso de las perovskitas, estos materiales presentan una fotoluminiscencia muy intensa, especialmente a bajas temperaturas, aunque también en algunos casos es observable a simple vista a temperatura ambiente. El origen preciso de este fenómeno en estos materiales sigue aún en debate, pero se ha afirmado la idea de que es debido a la presencia y dinámica de excitones [75,94].

Una vez que un electrón es promovido a un estado excitado, la transición de regreso al estado base puede ocurrir mediante dos tipos de transiciones (Figura 2.10). La primera es la transición radiativa, en la cual la energía excedente se emite en forma de un fotón, con un tiempo de vida característico τ_r. La segunda es la transición no radiativa, donde la energía se disipa en forma de calor mediante vibraciones de la red cristalina, con un tiempo de vida de τ_{nr} [84]. La probabilidad total de una transición al estado base por unidad de tiempo está dada por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \tag{2.19}$$

De esta forma, se define la eficiencia cuántica η como:

$$\eta = \frac{1/\tau_r}{1/\tau_r + 1/\tau_{nr}} \leq 1 \tag{2.20}$$

que representa la fracción de recombinaciones que producen emisión de luz. Se tiene que siempre $\tau_r \ll \tau_{nr}$, por lo que es más probable que se recombine en emitir de forma radiativa un fotón al estado base a que se produzca una transición no radiativa [84].

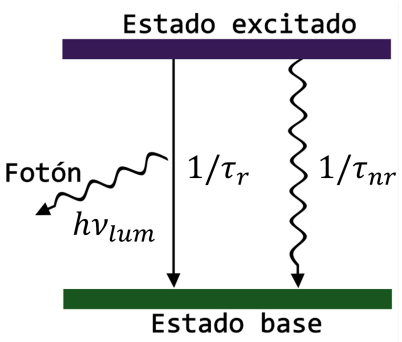


Figura 2.10: Ilustración de la definición de la eficiencia cuántica en la luminiscencia.

El proceso de fotoluminiscencia involucra tres etapas principales, que se representan en la Figura 2.11. En primer lugar, durante la excitación, un par electrón-hueco es generado por la absorción de fotones de alta energía, promoviendo el electrón a la banda de conducción y dejando un hueco en la banda de valencia. En segundo lugar ocurre la termalización, un proceso que ocurre en tiempos muy cortos, donde los portadores excitados se relajan hacia una distribución de equilibrio cuasi-térmico mediante interacciones con la red. Finalmente, en la etapa de recombinación, los pares electrón-hueco termalizados retornan al estado fundamental, emitiendo luz si el proceso es radiativo [76].

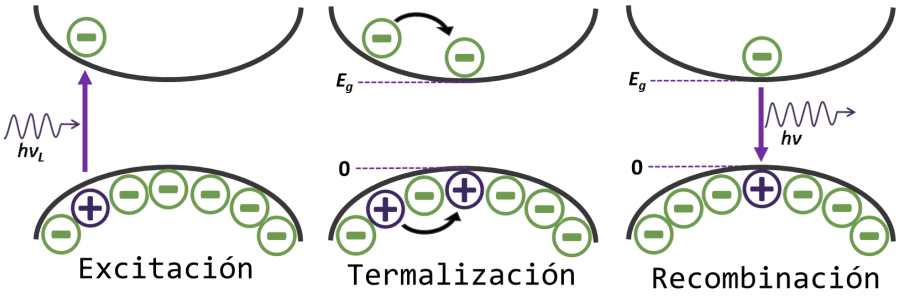


Figura 2.11: Esquema del proceso de la fotoluminiscencia.

2.7. Modelo de Segall - Interacción Excitón-Fonón

La interacción excitón-fonón tiene el mismo origen que la interacción fundamental electrón-fonón, dado que un excitón está formado por un par electrón-hueco. Debido a ello existen dos tipos principales de acoplamiento entre excitones y fonones, las de largo alcance, asociadas con fonones ópticos y las de corto alcance, de carácter localizado y asociadas con fonones acústicos. En consecuencia, los excitones de Wannier-Mott tienden a ser más susceptibles a los fonones ópticos mientras que los excitones de Frenkel interactúan con mayor intensidad con los fonones acústicos [95].

El estudio de la absorción y emisión de luz asociada a la interacción excitón-fonón es fundamental dentro de las propiedades ópticas de sólidos, ya que su dependencia con la temperatura evidencia estos acoplamientos. En materiales con *band gap* directo, las transiciones excitónicas aparecen como líneas de energía discretas, ligeramente inferiores a la energía de *band gap* y con un ancho finito. Experimentalmente, dichas líneas no son discretas como indica el modelo teórico, sino que presentan un ensanchamiento característico, atribuible en gran medida a la interacción excitón-fonón. Por ello, para su análisis se emplean ajustes gaussianos que permiten extraer parámetros que describen esa anchura y su evolución con la temperatura, aspectos que están directamente vinculados con la intensidad del acoplamiento excitón-fonón.

Tres mecanismos microscópicos median tanto la interacción electrón-fonón como la excitón-fonón: el potencial de deformación, el mecanismo piezoeléctrico y el mecanismo de Fröhlich [84].

El potencial de deformación surge de cambios mecánicos en las distancias interatómicas de la red cristalina, inducidos por las vibraciones de la misma. Este tipo de deformaciones están asociadas con modos longitudinales de la red y variaciones del volumen local, lo que vincula este acoplamiento con los fonones acústicos (LA).

El mecanismo piezoeléctrico aparece en cristales con baja simetría, donde las deformaciones generan campos eléctricos internos (efecto piezoeléctrico). Dichos campos se acoplan a electrones, huecos y excitones con fonones acústicos longitudinales (LA). Aunque este mecanismo es fácilmente apantallado por

portadores libres y resulta más débil que ese efecto, supera en intensidad al acoplamiento por potencial de deformación.

Por último, el mecanismo de Fröhlich constituye la interacción excitón-fonón más relevante, pero solo ocurre en cristales iónicos o semiconductores polares. En este caso, los fonones ópticos longitudinales (LO) generan un campo eléctrico macroscópico en cristales polares que acopla fuertemente con electrones, huecos y excitones.

Estas interacciones dependen de la temperatura debido a la variación en la población de los fonones, lo que repercute directamente en la fotoluminiscencia. Para estudiar experimentalmente esta dependencia, especialmente a bajas temperaturas, resulta fundamental considerar la naturaleza del fonón y como su población evoluciona con la temperatura.

En este contexto, Segall y colaboradores desarrollaron un modelo que toma en cuenta el ancho a media altura (Γ o *FWHM*) de las líneas excitónicas tanto para emisión como absorción, atribuyendo a ambas un origen excitónico. Este modelo toma en consideración dos tipos de contribución para el Γ y su dependencia con la temperatura (*T*), reflejándose en la ecuación 2.21 [96]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{INH} + \Gamma_{AC} + \Gamma_{LO} = \Gamma_{INH} + \phi_{AC}T + \frac{\phi_{LO}}{e^{E_{LO}/k_BT}-1} \qquad (2.21)$$

En primer lugar se considera el término de ensanchamiento inhomogéneo, independiente de la temperatura, que se origina principalmente en el desorden cristalino, y en fluctuaciones locales del potencial en la red (Γ_{INH}) [52,54,57].

A esto se adicionan el segundo y tercer término, que corresponden al ensanchamiento homogéneo ligados a la interacción excitón-fonón, siendo para fonones acústicos y ópticos, Γ_{AC} y Γ_{LO}. Esta interacción es dependiente de la población de fonones, la cual está dada por la distribución de Bose-Einstein como $1/(e^{E/k_BT} - 1)$, en donde k_B es la constante de Boltzmann.

El segundo término en la ecuación 2.21 (Γ_{AC}) refiere a los fonones acústicos, los cuales tienen una energía por debajo de k_BT, y la distribución se aproxima a una dependencia lineal con la temperatura. El término constante ϕ_{AC} representa el coeficiente de acoplamiento excitón-fonón acústico, ligado al potencial de deformación.

Los fonones ópticos longitudinales con energía E_{LO} , describen en el tercer término en la ecuación 2.21 (Γ_{LO}), en donde ϕ_{LO} es el coeficiente de acoplamiento excitón-fonón óptico longitudinal, también denominado el coeficiente de acoplamiento de Frohlich [54,57].

El análisis detallado del ensanchamiento excitónico y de los distintos mecanismos de interacción excitón fonón permite comprender cómo la naturaleza del material y la temperatura definen sus propiedades ópticas fundamentales. Además de explicar el comportamiento observado en espectros de absorbancia y emisión, también constituyen una herramienta para caracterizar la calidad cristalina y para diseñar materiales semiconductores con respuestas ópticas controladas y optimizadas.

2.8. Ecuación de Arrhenius

Existen varios procesos en la naturaleza que requieren alcanzar y superar una cierta energía umbral E_i. Si consideramos un sistema de ciertas partículas que se encuentran a una temperatura T, solo cierta fracción de las mismas tiene la energía térmica necesaria para traspasar esta barrera. Considerando la distribución de Boltzmann, la probabilidad de que una partícula tenga una energía mayor a E_i es proporcional a $exp(-E_i / k_B T)$, siendo k_B la constante de Boltzmann. De esta forma la tasa N a la que ocurre el proceso puede escribirse como:

$$N(T) = A\, e^{-E_i / k_B T} \tag{2.22}$$

donde A es la frecuencia de intentos o un prefactor.

En la fotoluminiscencia se consideran dos mecanismos de recombinación: uno radiativo y otro no radiativo. Esta última es altamente dependiente de la temperatura y se puede modelar con Arrhenius como [84]:

$$\tau_{nr}(T) = \tau_0\, e^{E_i / k_B T} \tag{2.23}$$

Si relacionamos ambas tasas mediante la eficiencia cuántica η (ec. 2.20), definida como el cociente entre la tasa de recombinación radiativa y la tasa total de

recombinación, y considerando que esta es proporcional a la intensidad de la fotoluminiscencia, se obtiene la siguiente relación:

$$I(T) = \frac{I_0 \tau_r}{t_r + t_0 e^{-E_i / k_B T}} \tag{2.24}$$

Definiendo τ_0/τ_r como A y a I_0 como la Intensidad a baja T, obtenemos a la ecuación 2.25, ecuación para intensidad de fotoluminiscencia de Arrhenius en presencia de un canal de enfriamiento no radiativo caracterizado por una energía de activación:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A * e^{-E_i / k_B T}} \tag{2.25}$$

Existen varios canales de enfriamiento, los cuales pueden ser posibilitados por la existencia de otros niveles excitónicos, aunque esto aún está en discusión. Se utiliza el modelo alternativo de Arrhenius, para el cual se considera dos energías distintas de enfriamiento, obteniendo:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A_1 * e^{-E_1 / k_B T} + A_2 * e^{-E_2 / k_B T}} \tag{2.26}$$

En el caso de perovskitas de $CsPbI_3$, se ha observado que el modelo de una energía es suficiente, mientras que en perovskitas de $CsPbBr_3$, la ecuación con dos energías ajusta mejor los datos experimentales [59].

2.9. Stokes *shift*

Cuando un semiconductor absorbe un fotón de alta energía, un electrón que estaba en la banda de valencia es promovido a un estado excitado. Posteriormente, el electrón sufre una rápida termalización a un estado de menor energía S_1 dentro de la banda de conducción. Desde ese estado, el sistema regresa al estado base S_0 perdiendo su energía por conversión interna, que incluye relajación vibracional y disipación de energía hacia la red. Como consecuencia, parte de la energía absorbida se pierde antes de la emisión radiativa, lo que da lugar a un corrimiento al rojo del espectro de emisión en comparación con el espectro de absorbancia (Figura 2.12) [97]. A partir de este proceso obtendremos que $E_{emisión} < E_{absorción}$.

Es mediante estos procesos de termalización y de la interacción excitón-fonón que se originan las diferencias observadas entre los espectros de absorbancia (α) y fotoluminiscencia (PL). En particular, la diferencia espectral que nos es de interés corresponde a la posición de la banda máxima de la emisión y la absorbancia, es decir, a la diferencia de energía de emisión y absorción del excitón. Esta diferencia energética se la conoce como corrimiento de Stokes (*Stokes Shift, SS*). Esta magnitud puede verse afectada por varios factores, entre ellos el más relevante es interacción excitón-fonón y consecuentemente con la temperatura, pero también se debe a la calidad estructural del material y la presencia de impurezas o dopantes [97].

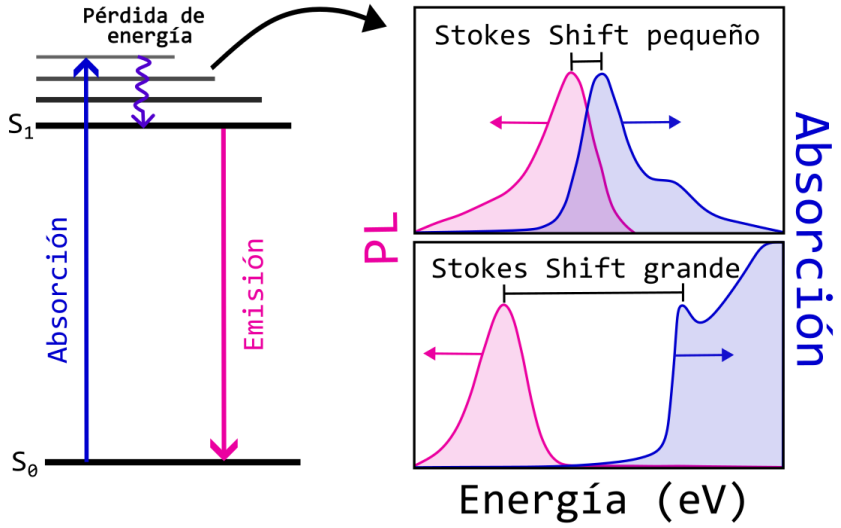


Figura 2.12: Representación del Stokes shift.

El *SS* es un parámetro óptico fundamental en el funcionamiento de diversos dispositivos de ingeniería aplicada, ya que su magnitud influye directamente en la naturaleza del dispositivo, sus aplicaciones y su desempeño.

Por ejemplo, en el caso de las celdas solares fotovoltaicas convencionales, es deseable que el *SS* sea pequeño, de modo que las pérdidas energéticas asociadas a procesos de relajación sean mínimas y la energía absorbida pueda convertirse eficientemente en pares electrón-hueco. En contraste, en dispositivos emisores de luz (LEDs), se busca que haya una alta eficiencia radiativa. En estos sistemas un Stokes *shift* moderado puede resultar beneficioso, ya que reduce la reabsorción de los fotones emitidos por el propio material. Así es también es el caso

de láseres basados en materiales semiconductores, el *SS* debe ser mínimo para favorecer una inversión de población eficiente.

En particular el fenómeno del *SS* es una de las características más útiles y peculiares en las perovskitas de haluros, brindando una solución eficaz al problema de la autoabsorción, mejorando el desempeño óptico y llevando las aplicaciones de las mismas a un panorama mayor.

2.10. Modelo de Gurioli

Gurioli y colaboradores estudiaron el origen del *SS* y no lo atribuyeron a un fenómeno independiente, sino como una consecuencia directa de la termalización de los excitones. Tradicionalmente, la presencia de un *SS* significativo en espectros excitónicos se ha asociado a la localización de excitones en defectos y la falta de termalización, mientras que su ausencia se ha vinculado a excitones libres y a una recombinación radiativa rápida. En contraste con esta interpretación, Gurioli propone que el *SS* puede originarse como resultado de la termalización de excitones dentro de una banda excitónica ensanchada inhomogéneamente. En este modelo, la aparición y magnitud del *SS* dependen del ancho de la línea de absorción y de la temperatura efectiva de los portadores (T_C), sin necesidad de mencionar mecanismos de atrapamiento excitónico [98].

En este marco, Gurioli plantea que, dada una temperatura efectiva de los portadores T_C, el Stokes *shift* es proporcional al cuadrado del ancho de línea de la absorción. Para obtener esta relación, se considera que los portadores de carga que son fotogenerados están en equilibrio térmico a una temperatura T_C, lo que permite describir al espectro de fotoluminiscencia (PL) como la expresión 2.27:

$$I_{PL} \approx \alpha(E_0) e^{-(E-E_0)/k_B T_C} \tag{2.27}$$

Si se considera la absorción por parte de las transiciones excitónicas fundamentales ($\alpha_0(E)$), así como los estados excitados de mayor energía ($\tilde{\alpha}(E)$), además de describir a $\alpha_0(E)$ como una función Gaussiana, la ecuación 2.27 puede reescribirse como:

$$I_{PL}(E) \approx \alpha_0(E_0)\, e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2}\, e^{-(E-E_0)/k_B T_C} + \tilde{\alpha}(E)\, e^{-(E-E_0)/k_B T_C}$$

$$= \alpha_0(E_0)\, e^{-(E-E_0+(\sigma^2/k_B T_C))^2/2\sigma^2+\sigma^2/2(k_B T_C)^2} + \tilde{\alpha}(E)\, e^{-(E-E_0)/k_B T_C}$$

De esta expresión se determina que la contribución dominante del espectro de PL está dada por una banda Gaussiana que conserva el mismo ancho que el espectro de absorbancia, aunque su máximo se encuentra desplazado a una energía menor en un posición dada por $E_0' = E_0 - \sigma^2/k_B T_C$. Este corrimiento hacia bajas energías es consecuencia directa de la termalización de los excitones y se vincula con el Stokes *shift* dado por $SS = E_0 - E_0'$, obteniendo la expresión 2.28 [98]:

$$SS = \frac{\sigma^2}{k_B T_c} \approx 0.18\, \frac{\Delta^2}{k_B T_C} \tag{2.28}$$

donde $\Delta = 2\sqrt{2ln(2)}\sigma$ representa el ancho completo a media altura (*Full width at half maximum, FWHM*) de la curva Gaussiana en la absorbancia [98].

Cabe remarcar que la forma de espectro de PL no se modifica con la temperatura ni con el grado de termalización de los excitones: únicamente se observa un desplazamiento del pico hacia una energía menor, manteniendo constante el mismo ancho. En consecuencia, el único efecto observable de la termalización de los excitones es el *SS*. Por este motivo, si deseamos conocer la temperatura de los portadores, se debe observar otras regiones del espectro, como las asociadas a estados excitónicos excitados de mayor energía y no centrarnos en la curva gaussiana fundamental. Es por este motivo que es análogo la utilización del ancho completo a media altura obtenido a partir del ajuste Gaussiano del pico de la fotoluminiscencia (Γ_{PL}) en vez de Δ.

Finalmente, la ecuación 2.28 es válida para líneas de absorción con perfil Gaussiano, lo cual constituye una idealización. Si bien es posible asumir otros tipos de curvas, como lorentzianas, la dependencia funcional del *SS* con la temperatura y el ancho sería igual, aunque se obtendría un factor numérico distinto al 0.18 dado en la ecuación 2.28 como consecuencia del perfil espectral adoptado [98].

2.11. Energía de Urbach y desorden estructural

Para semiconductores ideales, no existen estados electrónicos en la banda prohibida ni absorción de luz por debajo del *band gap*. En materiales reales, en cambio, aparecen ciertas imperfecciones como impurezas, defectos, variaciones locales en la composición o vibraciones térmicas. Todos estos fenómenos modifican la estructura de bandas y dan lugar a una densidad finita de estados en energías que, en caso ideal, estarían dentro de la banda prohibida, permitiendo así la absorción sub - *band gap*.

Estos estados electrónicos se manifiestan como una cola de absorción en energías por debajo de la energía de *band gap*. Para describir esta región se utiliza la regla de Urbach-Martienseen, que postula que la absorbancia $\alpha(E)$ sigue un comportamiento exponencial decreciente [99-101],

$$\alpha(E) = \alpha_0 exp\left(\frac{E-E_0}{E_U}\right) \tag{2.29}$$

donde E_U es la energía de Urbach, que cuantifica la magnitud del desorden energético en el material. Esta descripción es de carácter empírico pero está ampliamente validada para semiconductores cristalinos y amorfos [100].

A la E_U se le atribuyen dos contribuciones: una independiente de la temperatura, asociada al desorden estático intrínseco (defectos, desorden composicional), y otra dependiente de la temperatura, relacionada con el desorden dinámico inducido por fonones [100].

El parámetro E_0, denominado foco de Urbach, corresponde a la energía en la cual convergen las extrapolaciones lineales de $\ln(\alpha(E))$ obtenidas a distintas temperaturas y se encuentra típicamente próximo al borde de banda fundamental; en muchos semiconductores directos coincide casi con la energía del estado excitónico más bajo a 0 *K* y se comporta de una forma característica para la absorción casi coincidiendo con la energía del estado más bajo del excitón libre a 0 *K* [102,103].

En semiconductores convencionales, E_0 suele asociarse al gap electrónico y tomar valores iguales o superiores a la energía de *band gap.* En numerosas perovskitas halogenuras, en cambio, donde la absorción en el borde de bandas está

fuertemente dominada por excitones, el máximo óptico relevante se sitúa a una energía inferior al gap electrónico, en torno a la energía excitonica ($E_{EX} = E_g - E_B$), con E_B la energía de ligadura del excitón [104].

Los valores de E_U se obtienen graficando $ln(\alpha)$ en función de la energía y realizando un ajuste lineal en la región exponencial próxima y por debajo de *band gap*. La inversa de la pendiente de este ajuste define a E_U. En general, un E_U pequeño se asocia a alta calidad estructural y excelentes propiedades electrónicas, como elevadas movilidades y tiempo de vida largos [105].

Si el análisis se realiza a diferentes temperaturas, las rectas obtenidas convergen en el foco de Urbach. La dependencia típica de E_U con la temperatura (*T*) suele describirse mediante la ecuación 2.30 [101]:

$$E_U(T) = E_U(0)\coth\left(\frac{E_{PH}}{2K_B T}\right) \tag{2.30}$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, $E_U(0)$ cuantifica el desorden estático en el límite de *T* a 0 *K* y E_{PH} es la energía asociada a la interacción electrón-fonón, y se la suele asociar con la energía E_{LO} en el modelo de Segall.

En dispositivos optoelectrónicos, un valor bajo de E_U es indicativo de un material con desorden reducido y de mínimas pérdidas de voltaje. Se ha observado una correlación casi universal entre la energía de Urbach y el déficit de voltaje de circuito abierto (VOC), de modo que una reducción de E_U disminuye el déficit y permite establecer límites de eficiencia más realistas que los del modelo ideal de Shockley-Queisser [100,106].

En perovskitas $Pb - I$ de alta calidad, como $MAPbI_3$, se han reportado valores de E_U del orden de 13 *meV* a temperatura ambiente y contribuciones estáticas de solo 3-5 *meV*, comparables o incluso inferiores a los de semiconductores cristalinos convencionales como Si o $GaAs$ [105]. Estos valores explican sus excelentes propiedades optoelectrónicas y los muy bajos déficits de VOC observados.

Por el contrario, composiciones o procesos de fabricación que introducen mayor desorden estructural incrementan E_U, favorecen la recombinación no radiativa y deterioran el rendimiento en celdas solares fotovoltaicas y LEDs [105].

En dispositivos fotovoltaicos y emisores basados en perovskitas, se intenta mantener valores reducidos de la energía de Urbach mediante el control de la composición, la cristalinidad y la pasivación de defectos, constituyendo actualmente un criterio central para optimizar el rendimiento óptico-electrónico.

3. Metodología experimental

3.1. Preparación de muestras

3.1.1. Películas de perovskitas de $CsPbBr_3$

En esta sección se presenta la preparación de muestras de perovskitas de $CsPbBr_3$ depositadas sobre un sustrato de Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO), mediante el método de *spin-coating*. Estas perovskitas han mostrado en estudios recientes ser estables bajo condiciones ambientales debido a su composición inorgánica [107-110], y poseen una energía de *band gap* directo de 2.43 *eV* a temperatura ambiente [26]. Las muestras fueron preparadas por el Dr. Martin Faundez bajo la supervisión de la Lic. Patricia Diaz y el Dr. Daniel Ramirez del Instituto de Química y Bioquímica - Facultad de Ciencias - Universidad de Valparaíso - Chile.

El *FTO* se cortó en cuadrados de 2.4 *cm* x 2.5 *cm* desde planchas de grado TEC 7, de resistividad de lámina de 15 *Ω* por cuadrado, provistas por Sigma-Aldrich. Se lavaron uno a uno con solución Hellmanex III (R) al 2% v/v usando un cepillo suave, y luego se dejaron en un baño ultrasónico con solventes por 8 *min* en el siguiente orden: agua desionizada caliente dos veces, acetona, etanol. Se almacenaron en etanol y antes de utilizarlos se lavaron uno a uno con agua desionizada, se secaron con corriente de nitrógeno y se les hizo un tratamiento de plasma en vacío a 20 *mW* por 10 *s*.

La síntesis se desarrolló en dos etapas. La primera consistió en recubrir el sustrato con $PbBr_2$ (≧ 98%, Sigma-Aldrich) por *spin-coating*, usando una alícuota de 50 μL de una solución 1,00 *M* en *Dimethyl Methyl Formamide* (DMF) (SeccoSolv, Merck), filtrada y mantenida a 70 °*C*. La alícuota primero se esparció uniformemente por el *FTO* y luego se llevó a 2500 *RPM* por 30 *s*. Las muestras se dejaron a 120 °*C* por 30 *min*.

En la segunda etapa, se convirtió $PbBr_2$ a $CsPbBr_3$ por *spin-coating* en varios ciclos usando alícuotas de 50 μ*L* de una solución de $CsBr$ (99,9 %, Sigma-Aldrich) 0.07 *M* en metanol (anhidro 99,9%, Sigma-Aldrich), filtrada y mantenida a temperatura ambiente. La muestra, mantenida a 120 °*C*, se enfrió a temperatura ambiente por 1 min, se llevó a 3000 *RPM*, se depositó la alícuota mientras la muestra giraba y se mantuvo a velocidad constante por 30 s. Luego, para completar un ciclo, se llevó a 250 °*C* por 5 *min* y finalmente a 120 °*C* por 5 min. Las muestras se sintetizaron usando entre 4 y 8 ciclos de esta etapa, obteniendo 4 muestras en total (4, 5, 6 y 8 ciclos).

Luego de ser almacenadas en un desecador y en oscuridad durante dos meses, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 250 °*C* por 20 *min* por el Grupo de Física del Estado Sólido, del Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, procediendo luego a una caracterización óptica de las mismas. Las muestras presentaron un color amarillo claro y bajo iluminación ultravioleta, exhibieron una fotolumisencia de color verde, tal como se muestra en la Figura 3.1, para el caso representativo de la muestra de 4 ciclos.

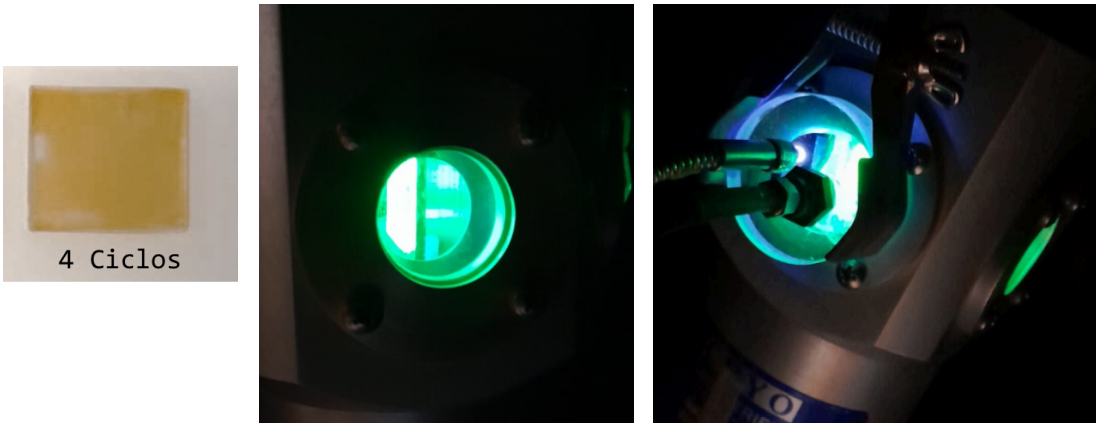


Figura 3.1: Fotografías de la muestra de $CsPbBr_3$ obtenida con 4 ciclos de spin-coating: (izquierda) aspecto macroscópico del film, (centro y derecha) emisión de fotoluminiscencia bajo iluminación ultravioleta (365 nm) dentro del crióstato a 50 K.

3.1.2. Nanopartículas de perovskitas de $CsPbI_3$

En esta sección se describe la preparación de nanopartículas de perovskitas de $CsPbI_3$. Las muestras fueron sintetizadas en colaboración con la Quím. Isabel Galain, integrante del Grupo de Nanomateriales y Radiaciones del Área de Radioquímica de la Facultad de Química de la Universidad de la República.

El método de síntesis empleado fue el de *hot injection*, el cual consiste en la inyección en caliente del precursor de cesio en una solución del precursor de plomo mantenida a mayor temperatura. En particular, se inyectaron 0.4 *mL* de una solución 0.06 *M* del precursor de Cs al precursor de Pb.

Para la preparación de los precursores, el precursor de Cs se sintetizó de manera independiente mediante la adición de 0.407 *g* de carbonato de cesio (Cs_2CO_3, Aldrich 99%) a 22 *mL* de 1-octadeceno (*ODE*, Aldrich 90%) y 1.25 *mL* de ácido oleico (*OA*, Aldrich 90%), para luego ser calentado a 120 °*C* durante 1 hora bajo atmósfera inerte, hasta lograr la completa disolución del compuesto.

Por otra parte, el precursor de Pb se preparó añadiendo 86.7 *mg* de yoduro de plomo (PbI_2, Aldrich 99%) a 5 *mL* de ODE, siendo luego calentado a 180 °*C* durante una hora bajo una atmósfera inerte. Posteriormente, se agregaron 2 *mL* de *OA* seguido por 2 *mL* de 3-aminopropyltriethoxysilane (*APTES*, Aldrich 99%), continuando el calentamiento hasta lograr la completa disolución de PbI_2. Una vez disuelto, la temperatura de la solución se mantuvo en 180 °*C* para la posterior etapa de síntesis.

Para la síntesis de las nanopartículas, el precursor del Cs se inyectó en caliente en la solución de precursor de Pb ya disuelto. Para ello, se utilizaron 0.4 *mL* del precursor de Cs, inyectados mediante una jeringa. La reacción se dejó transcurrir durante 10 *s* y posteriormente se detuvo de forma inmediata mediante la adición de tolueno a 4 °*C* y la inmersión del balón de reacción en un baño de hielo, deteniendo así el crecimiento de las nanopartículas.

Finalmente, el producto de la reacción consiste en un precipitado de color negro, el cual fue lavado y centrifugado tres veces con tolueno a 13000 *RPM* durante 20 *min* en cada ciclo, con el fin de eliminar residuos de precursores y ligandos no reaccionados. La muestra obtenida, denominada *Rupert* (muestra R),

presento un color negro homogeneo, caracteristico de la fase estable de la perovskita $CsPbI_3$.

Bajo iluminación ultravioleta, la muestra mostro una intensa fotoluminiscencia de color magenta, tal como se muestra en la Figura 3.2. Para el estudio de sus propiedades ópticas se prepararon películas delgadas mediante el método de *drop casting*, el cual consiste en depositar de manera controlada gotas de la dispersión sobre un substrato de vidrio, permitiendo el secado progresivo del tolueno residual.



Figura 3.2: Fotografía correspondientes a las muestras R de $CsPbI_3$ donde se observa, bajo luz UV, la intensa fotoluminiscencia a minutos de ser sintetizada.

Se realizó una segunda síntesis de perovskitas, con el objetivo de obtener nanopartículas de perovskitas de menor tamaño. Para ello, el tiempo transcurrido entre la inyección del precursor de Cs en el precursor de Pb y el enfriamiento mediante la adición de tolueno y la inmersión en un baño de hielo se redujo al mínimo, realizándose de forma inmediata, en contraste con los 10 *s* de espera utilizados en la síntesis anterior.

La primera muestra sintetizada fue denominada *Ludovica* (muestra L). Durante su preparación se produjo una falla en el mantenimiento de la atmósfera inerte, por lo que se esperaba que el resultado no tuviera la fase $\gamma - CsPbI_3$ deseada. La muestra resultante presentó el color oscuro característico y una fotolumniscencia rojiza, sin embargo, se observó la presencia de un precipitado amarillo en el fondo del balón de reacción.

Con el fin de mejorar la calidad de las nanopartículas, la síntesis se repitió, utilizando el mismo precursor de Cs preparado para la muestra L. En esta oportunidad se obtuvo una muestra de alta calidad, que no presentó precipitado amarillo y exhibio un color oscuro homogéneo junto con una fotoluminiscencia rojiza muy intensa a simple vista. Esta última muestra fue denominada *Magnolia* (muestra M).

En la Figura 3.3 se presentan fotografías correspondientes a las muestras M y L. A la derecha de la imagen se muestran las mismas muestras bajo iluminación ultravioleta a temperatura ambiente.

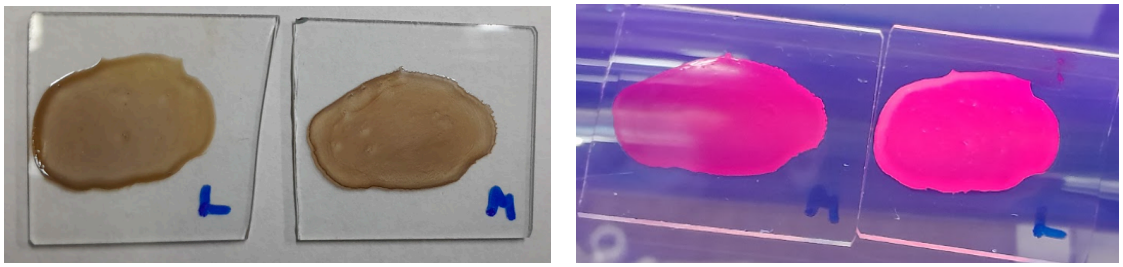


Figura 3.3: Fotografías de las muestras M y L de $CsPbI_3$: (izquierda) aspecto macroscópico, (derecha) emisión de fotoluminiscencia bajo iluminación ultravioleta a temperatura ambiente en el mismo día de ser sintetizadas.

Finalmente, el estudio de caracterización óptica a bajas temperaturas se realizó únicamente sobre la muestra R. Por otra parte, las muestras M y L no pudieron ser caracterizadas ópticamente, ya que se degradaron rápidamente bajo condiciones experimentales. No obstante, estas muestras conservaron estabilidad suficiente para la realización de las caracterizaciones estructurales mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.2. Técnicas experimentales

3.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización morfológica, el tamaño y la estructura cristalina de las nanopartículas de $CsPbI_3$ se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (*HR-TEM*). Las mediciones se realizaron utilizando un microscopio *JEOL JEM-2100*, operado a un voltaje de aceleración de 200 *kV,* instalado en el Laboratorio de Alta Resolución del Departamento de Desarrollo Tecnológico del Centro Universitario Regional del Este (CURE - UdelaR). Este equipo posee una resolución espacial de hasta 2.3 Å, permitiendo la observación de distancias interatómicas.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes y evaluar el grado de orden estructural.

En el caso de las nanopartículas de $CsPbI_3$, la identidad del material se comprobó mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean, perteneciente al Departamento de Desarrollo Tecnológico del Centro Universitario Regional del Este (CURE-UdelaR). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente empleando radiación $Cu\,K\alpha$, con una longitud de onda de λ =1.5418 Å.

Por otra parte, la caracterización cristalográfica de las perovskitas de $CsPbBr_3$ depositadas sobre sustratos de FTO se llevó a cabo en el instituto de Física de la Facultad de ingeniería (IFFI, UdelaR), por el Dr. Enrique Dalchiele. Los patrones de difracción se obtuvieron mediante en geometría estándar θ-2θ, utilizando un difractómetro *Philips PW1840*, operado a 30 *kV* y 40 *mA*, con radiación $Cu\,K\alpha$ con una longitud de onda de λ=1.5406 Å.

3.2.3. Caracterización óptica a bajas temperaturas

Para la caracterización óptica a bajas temperaturas se utilizó un crióstato de ciclo cerrado (CTI *Cryogenics CRYODYNE*), que permitió variar la temperatura de 290 a 20 *K*, aplicando una rampa de enfriamiento de 4 *K/min*. El sistema operó en conjunto con un compresor de helio (8200 CRYO) y un controlador de temperatura (*LAKESHORE 321*), los cuales garantizan un control térmico estable durante las mediciones.

El enfriamiento se realiza mediante un dedo frío sobre el cual se monta la muestra, alojada dentro de un cabezal óptico provisto de ventanas circulares de cuarzo en sus cuatro lados, permitiendo el acceso óptico para las mediciones de absorbancia (α) y fotoluminiscencia (PL). Durante todo el proceso se mantuvo un alto vacío, alcanzando mediante una bomba de vacío (*HI-CUBE PFEIFFER VACUUM*), con el fin de asegurar un adecuado aislamiento térmico.

Para cada temperatura se adquirieron los espectros de PL y de transmitancia (T). A partir de este último se obtuvo el espectro de absorbancia (α) utilizando la ley de *Lambert-Beer*, expresada en la ecuación 3.1:

$$\alpha = - ln(T) \tag{3.1}$$

donde la transmitancia se define como el cociente entre la intensidad de luz transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente de la fuente, según:

$$T(\lambda) = \frac{I_{Muestra}}{I_{Fuente}} \tag{3.2}$$

La configuración completa del montaje experimental se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4.

Para la adquisición de los espectros de PL se utilizó como fuente de excitación un LED UV de 365 *nm* y 9,8 *mW* de potencia (*Thorlabs* M365FP1 LED), acoplado a una fibra óptica de 1500 μm de diámetro. El extremo libre de la fibra óptica se posicionó de manera que la radiación incide normalmente sobre la superficie de la muestra. Asimismo, se incorporó un filtro pasabajo de 400 *nm* con el objetivo de suprimir la radiación residual de la fuente de excitación y evitar que opacara la contribución excitónica del espectro de PL.

De forma independiente, para la adquisición de los espectros de transmisión se empleó una lámpara halógena *Ocean Optics* HL 2000 como fuente de

iluminación. La luz fue guiada mediante una fibra óptica de 1500 μm de diámetro, y dirigida de manera normal al plano de la muestra.

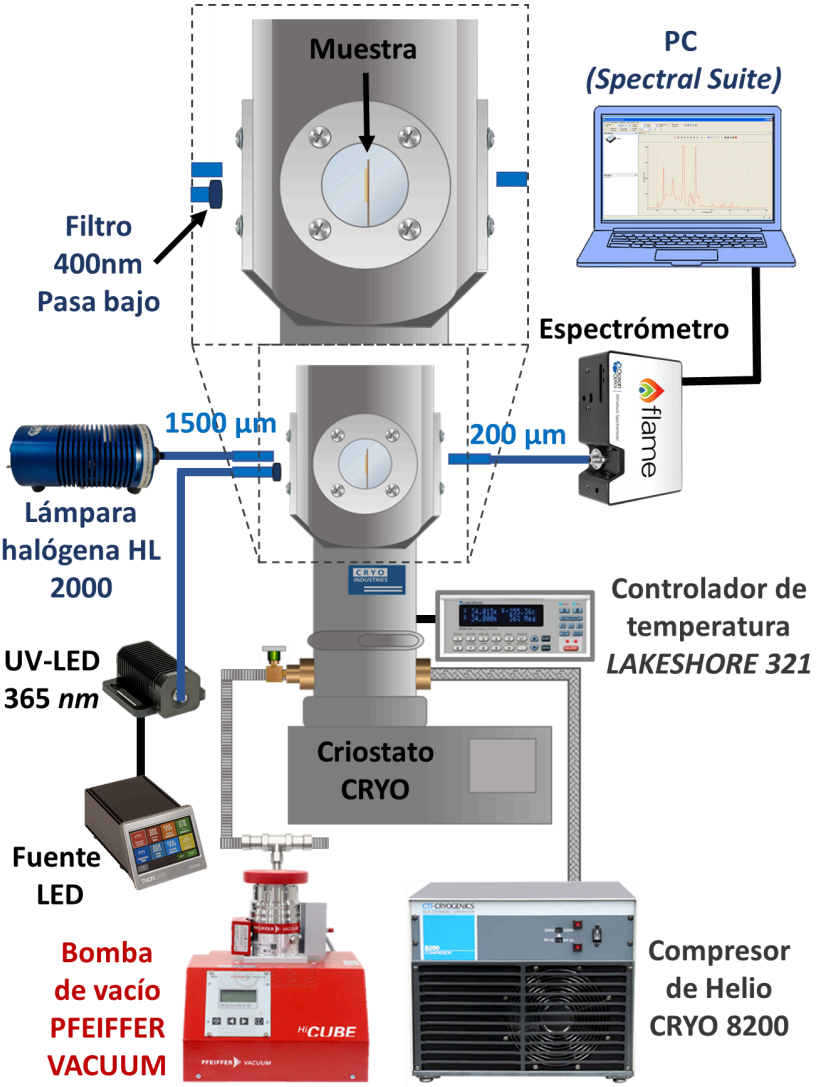


Figura 3.4: Esquema del montaje para la adquisición de la fotoluminiscencia y la absorbancia para bajas temperaturas.

La recolección de la señal óptica se realizó mediante una fibra óptica de 200 μm de diámetro, colocada perpendicularmente al plano de la muestra y en el extremo opuesto a las fuentes de excitación en el crióstato. Esta fibra se conecta con el espectrómetro, el cual fue seleccionado en función del material estudiado. Para las muestras de $CsPbBr_3$ se utilizó un espectrómetro S2000 *Ocean Optics*, adecuado para este material debido a que su emisión de PL se localiza alrededor de 550 *nm* y el instrumento presenta una respuesta óptica en el rango de 350 a 1000

nm. En el caso de las perovskitas de $CsPbI_3$ se empleó un espectrómetro *Ocean Optics Flame*, dado que la emisión de PL ocurre alrededor de 730 *nm* y el espectrómetro S2000 *Ocean Optic* presenta en ese rango espectral la aparición de un armónico de la fuente que interfiere con la correcta adquisición del espectro. La recolección de datos fue mediante el software *Spectral suite*.

4. Resultados:
Películas de perovskitas de $CsPbBr_3$

4.1. Caracterización estructural

4.1.1 Resultados

La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de $CsPbBr_3$ depositadas sobre *FTO* con distinto número de ciclos de *spin-coating*. Los picos asociados al substrato de *FTO* se indican mediante líneas verticales de color cian, mientras que las reflexiones características de la fase ortorrómbica de $CsPbBr_3$ (ICDD) se señalan en color violeta.

En todas las muestras se observa una buena correspondencia entre posiciones angulares de los picos experimentales y las reflexiones esperadas para $CsPbBr_3$, lo que confirma la correcta formación de la fase cristalina, sin fases secundarias detectables.

El tamaño de cristalita en función del número de ciclos de *spin-coating* se muestra en la Figura 4.2. Dichos valores se estimaron a partir de la ecuación de Scherrer, utilizando el ancho completo a media altura obtenido del ajuste mediante una función *pseudo-Voigt* del pico ubicado alrededor de 21.5 ° [111]. Se observa un incremento monótono del tamaño de cristalita con el número de ciclos, variando en el rango de 33 a 42 *nm*. Estos valores son significativamente mayores que el radio de Bohr del excitón del $CsPbBr_3$, reportado del orden de 7 *nm,* lo que sugiere que no se esperan efectos asociados al confinamiento cuántico significativos en las propiedades ópticas del material [112].

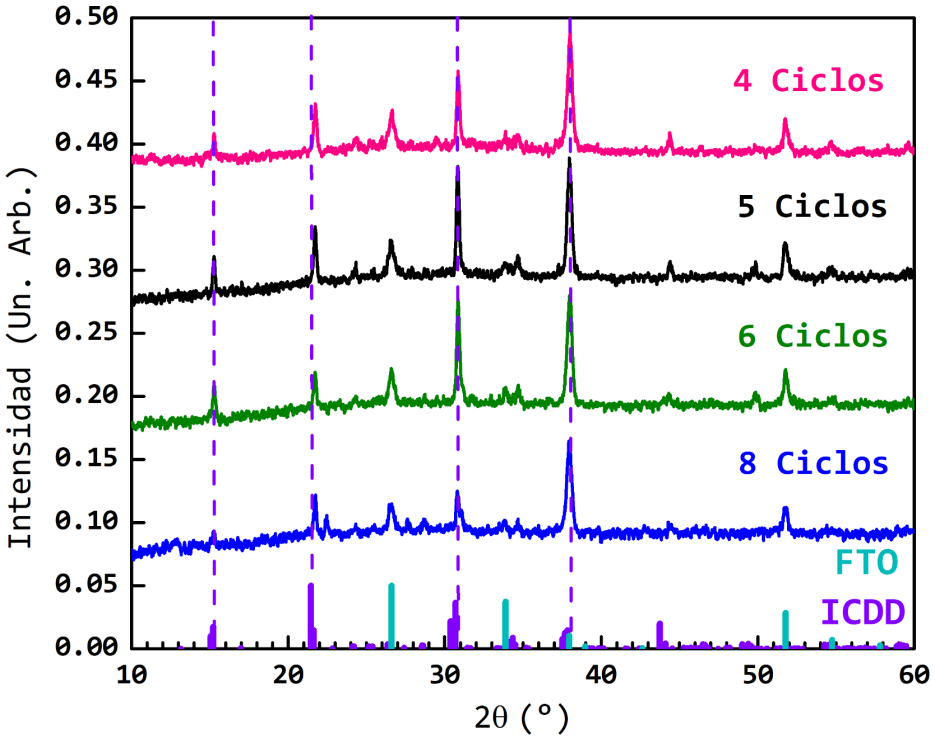


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos X para las muestras con 4 ciclos (rosa), 5 ciclos (negro), 6 ciclos (verde) y 8 ciclos (azul). Las líneas verticales en la parte inferior corresponden a los patrones ICDD (pdf 00-018-0364) de $CsPbBr_3$ *ortorrómbica (violeta) y de* SnO_2 *(cian).*

En la gráfica interna de la Figura 4.2 se presenta la distancia interplanar correspondiente al mismo pico, calculada a partir de la ley de Bragg [82]. El valor reportado por el ICDD pdf 00-018-0364 es de 4.136 *Å*, por lo que los resultados experimentales indican que las muestras están sometidas a una tensión de compresión, al presentar todas, un menor valor al reportado. En particular, la muestra depositada con 5 ciclos presenta la menor tensión residual entre las estudiadas.

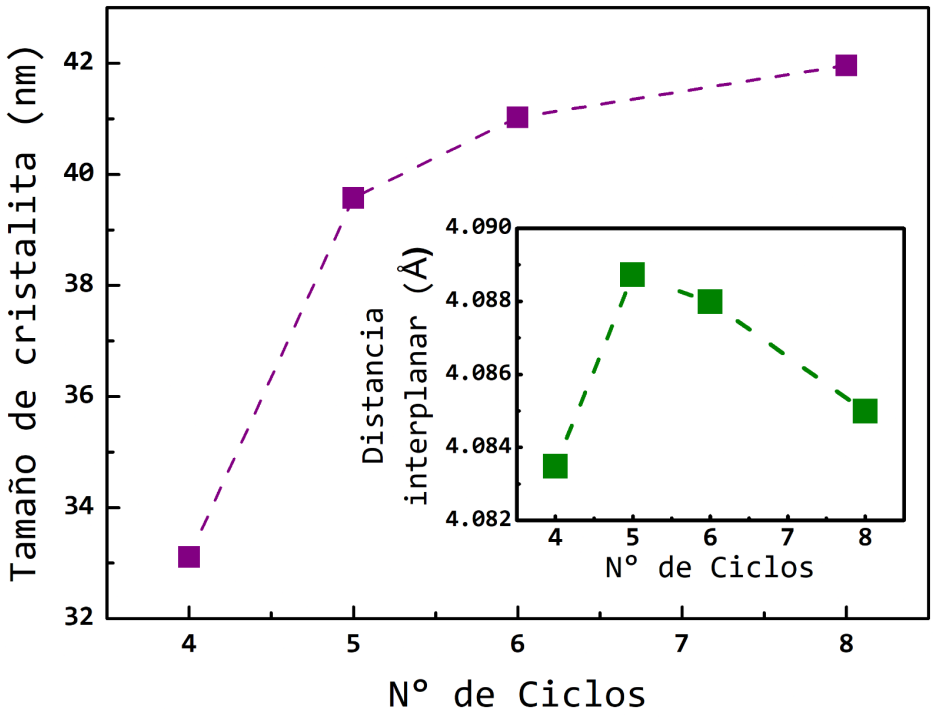


Figura 4.2: Tamaño de cristalita (nm) en función del número de ciclos. Gráfica interna: Distancia interplanar (Å) en función del número de ciclos.

4.1.2. Conclusiones de la caracterización estructural

Los resultados de difracción de rayos X para las perovskitas de $CsPbBr_3$ indican que todas las muestras cristalizan en la fase ortorrómbica característica, sin evidencia de fases secundarias. La buena correspondencia entre picos experimentales y los patrones de referencia ICDD confirma que el proceso de síntesis y deposición mediante *spin-coating* resulta adecuado para la obtención de películas de alta pureza estructural sobre substratos de *FTO*.

El análisis del ancho de los picos de difracción muestra que el tamaño de cristalita aumenta de forma monótona con el número de ciclos de *spin-coating*, alcanzando valores de 33 a 42 *nm*. Estos tamaños son considerablemente mayores que el radio de Bohr del excitón en $CsPbBr_3$, lo que permite descartar la presencia de efectos de confinamiento cuántico. En consecuencia, las propiedades ópticas del

material estarán gobernadas principalmente por la estructura cristalina y las interacciones excitón-fonón propias del material, más que por efectos de tamaño.

Asimismo, el estudio de la distancia interplanar revela la presencia de una tensión residual de compresión en todas las muestras, siendo la película depositada con cinco ciclos la que presenta el menor grado de deformación estructural.

4.2. Caracterización óptica a bajas temperaturas: $CsPbBr_3$

4.2.1. Resultados

En esta sección se presentan los resultados experimentales de la caracterización óptica a bajas temperaturas, realizada en el rango de 20 a 290 *K*, correspondientes a muestras de $CsPbBr_3$ obtenidas mediante síntesis por *spin coating* con 4, 5, 6 y 8 ciclos de deposición.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los espectros normalizados de fotoluminiscencia (PL) y la absorbancia (α) de la muestra con 8 ciclos, seleccionada por la buena calidad de sus datos ópticos, medidos a 20 *K* y a 290 *K,* respectivamente. En ambas figuras, sobre los datos experimentales de la absorbancia se superponen, mediante líneas punteadas, las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal que conforman la función de Elliott, la cual se presenta mediante una curva continua (ecuación 2.15). Estas perovskitas se caracterizan por presentar, incluso a temperatura ambiente, una marcada contribución excitónica, representada como un pico en el espectro de la absorbancia, en contraste con otras perovskitas inorgánicas como las $CsPbI_3$.

En estas figuras se indican diversos parámetros cuya dependencia con la temperatura ha sido analizada. En particular, en el rango entre 20 y 290 *K* se observan incrementos aproximados de 55 *meV* en el ancho a media altura del espectro de la fotoluminiscencia (Γ_{PL}), 37 *meV* para el *Stokes shift* (SS) y 13 *meV* para la energía de ligadura del excitón (E_B). Asimismo, en ambas figuras se señalan, mediante líneas verticales a trazos, la energía de *band gap* (E_g), determinado como

el punto medio de la función Sigmoidal, y la energía del excitón, asociada a la posición central de la función Gaussiana dentro de la función de Elliott. A grandes rasgos, ambos parámetros exhiben un aumento con la temperatura, comportamiento que será analizado con más profundidad posteriormente en este trabajo.

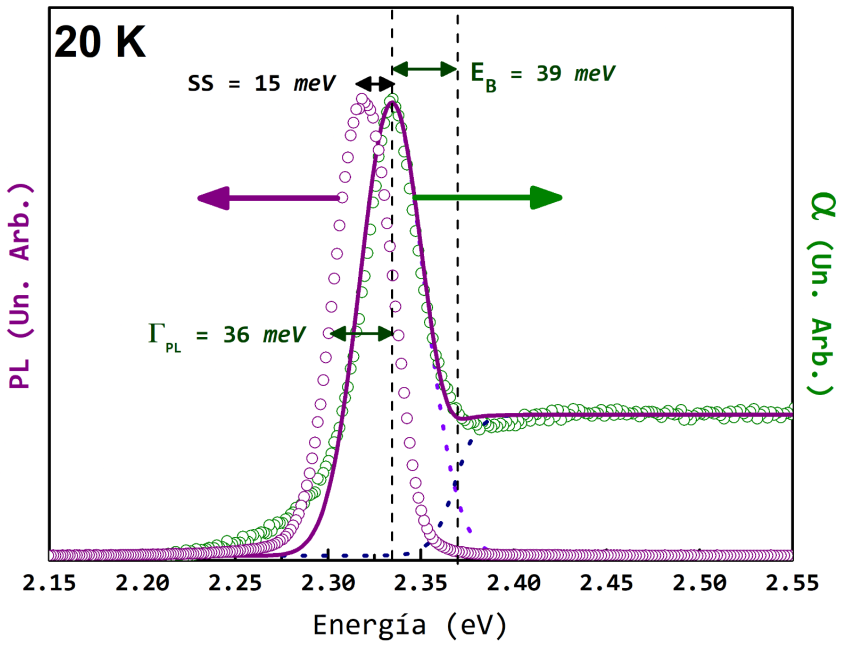


Figura 4.3. Espectro de fotoluminiscencia (PL) y de absorbancia (α) normalizadas en función de la energía para 20 K. Superpuestos, ajuste de la función de Elliott en una curva continua sobre datos experimentales de α, en línea punteada las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal de la función de Elliott. Datos experimentales correspondientes a la muestra de 8 ciclos de $CsPbBr_3$.

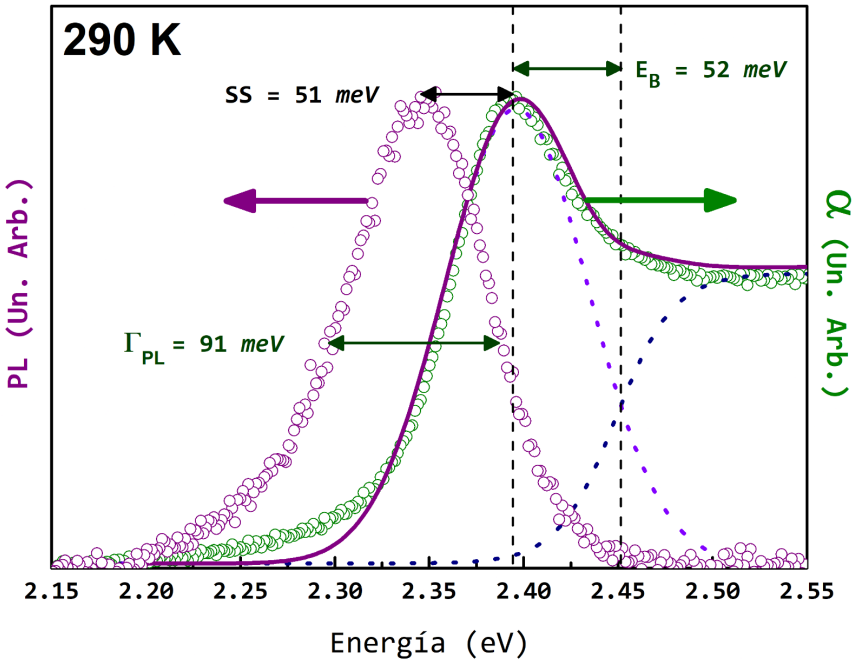


Figura 4.4. Espectro de fotoluminiscencia (PL) y de absorbancia (α) normalizadas en función de la energía para 290 K. Superpuestos, ajuste de la función de Elliott en una curva continua sobre datos experimentales de α, en línea punteada las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal de la función de Elliott. Datos experimentales correspondientes a la muestra de 8 ciclos de $CsPbBr_3$.

Así como se observa que el máximo de la contribución Gaussiana en el espectro de PL presenta un corrimiento al rojo al disminuir la temperatura, un comportamiento similar se evidencia en el pico exitónico del espectro de α. Este corrimiento se atribuye principalmente a la variación del E_g con la temperatura, tal como se muestra en la Figura 4.5.

El E_g exhibe el comportamiento típico reportado para perovskitas, aumentando con la temperatura, que es lo contrario a lo que sucede en los semiconductores tetragonales convencionales. En términos de números de ciclos de deposición, la variación del E_g resulta prácticamente despreciable en todo el rango de temperatura estudiado. Esto se ilustra en la gráfica interna de la Figura 4.5, donde se presentan valores de E_g para temperaturas seleccionadas, evidenciando diferencias mínimas entre muestras con distinto número de ciclos.

Asimismo, la ausencia de correlación entre E_g y el tamaño de cristalita mostrado en la Figura 4.2 indica que no se observan efectos de confinamiento cuántico en estas muestras.

Cabe destacar que la muestra con 5 ciclos, previamente identificada como aquella que presenta condiciones estructurales óptimas, exhibe el menor valor de E_g a temperatura ambiente, aunque muy cercano al correspondiente a la muestra de con 6 ciclos. Si bien esta diferencia es pequeña, adquiere relevancia en aplicaciones donde variaciones del orden de 15 *meV* pueden tener implicaciones prácticas significativas.

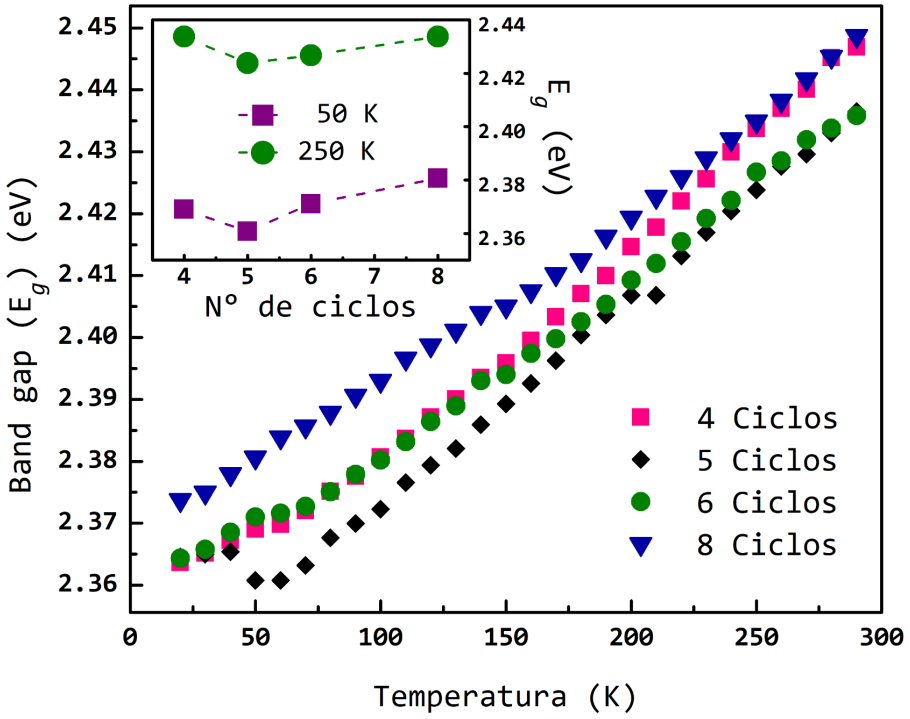


Figura 4.5. Energía de band gap (E_g) en función de la temperatura, para los distintos números de ciclos. Gráfica interna: Valores de E_g en función del número de ciclos para 50 y 250 K.

La Figura 4.6 muestra la dependencia de la energía de ligadura del excitón (E_B) con la temperatura, para las distintas muestras. Para todas ellas se observa un crecimiento casi monótono de este parámetro al aumentar la temperatura. Asimismo, a temperatura ambiente se reproduce el mismo agrupamiento observado

previamente para la energía de *band gap*, obteniéndose los menores valores de E_B para las muestras con 5 y 6 ciclos (~ 40 *meV*) y los mayores para las muestras con 4 y 8 ciclos (~ 52 *meV*).

Estos resultados refuerzan la idea de una mejor calidad estructural en las muestras de 5 y 6 ciclos, ya que presentan las energías de ligadura más bajas dentro del conjunto estudiado y valores cercanos a la energía térmica a temperatura ambiente (~ 25 *meV*).

Por otra parte, la dependencia con la temperatura para E_B difiere de manera significativa entre las distintas muestras, lo que respalda la existencia de una correlación entre la energía de ligadura del excitón y la morfología del material. Esta relación puede entenderse a partir de la dependencia de E_B con la constante dieléctrica del material y las masas efectivas de los portadores, tal como se describe en la ecuación 2.10. En particular, el incremento de E_B con la temperatura puede explicarse porque el aumento de la energía de *band gap* reduce la dispersión de las bandas electrónicas, lo que conduce a un incremento de las masas efectivas y, en consecuencia, de la energía de ligadura excitónica. Asimismo, la disminución de la constante dieléctrica efectiva del material con la temperatura contribuye adicionalmente al aumento de E_B. En este sentido, las diferencias observadas entre muestras ponen de manifiesto cómo condiciones de síntesis afectan la estructura cristalina de la perovskita y, en consecuencia, sus propiedades excitónicas.

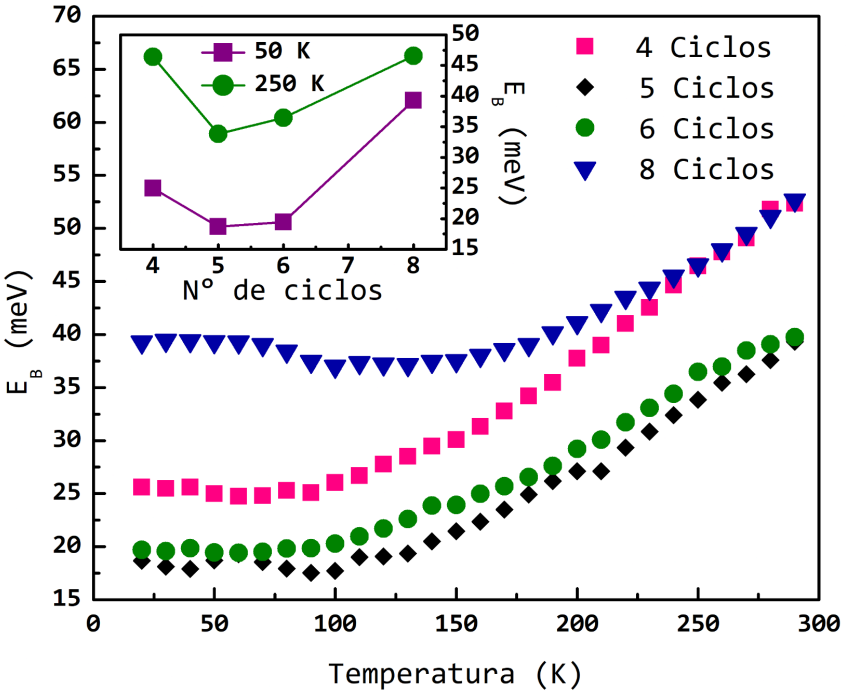


Figura 4.6. Energía de ligadura del excitón (E_B) en función de la temperatura, para los distintos números de ciclos. Gráfica interna: Valores de E_B en función del número de ciclos para 50 y 250 K.

La Figura 4.7 muestra la dependencia con la temperatura del ancho completo a media altura para el espectro de la fotoluminiscencia (Γ_{PL}) para todas las muestras. El valor de Γ_{PL} se obtiene a partir de un ajuste Gaussiano aplicado al pico máximo del espectro de PL. Se observa que este parámetro permanece aproximadamente constante a bajas temperaturas y aumenta de manera monótona al incrementar la temperatura, a partir de los 70 *K*. Sobre los datos experimentales se superpone un ajuste basado en el modelo de Segall, expresado en la ecuación 2.21, donde se asume que la contribución asociada a la interacción excitón-fonón acústico (AC) resulta despreciable frente al término correspondiente a fonones LO. Esta aproximación se adopta en base a reportes previos para perovskitas halogenadas, por lo que el parámetro Φ_{AC} se fijó en cero durante el ajuste.

La gráfica interna de la Figura 4.7 presenta los valores obtenidos del ensanchamiento inhomogéneo (Γ_{INH}) y de la energía característica de los fonones

ópticos longitudinales (E_{LO}) en función del número de ciclos. La variación de Γ_{INH} muestra que las muestras con 4 y 5 ciclos presentan los valores más bajos, lo cual sugiere un menor grado de desorden estructural. Asimismo, la energía E_{LO} alcanza su valor mínimo en la muestra de 5 ciclos. Un menor valor de E_{LO} implica una menor energía vibracional de los fonones ópticos longitudinales, lo que puede interpretarse como un ablandamiento de la red cristalina.

En efecto, si se consideran los datos de difracción de rayos X, se observa que esta muestra exhibe la menor distancia interplanar, como se muestra en la gráfica interna de la Figura 4.2. Este resultado podría estar asociado a una menor distorsión de la red cristalina, en concordancia con observaciones previas reportadas [59].

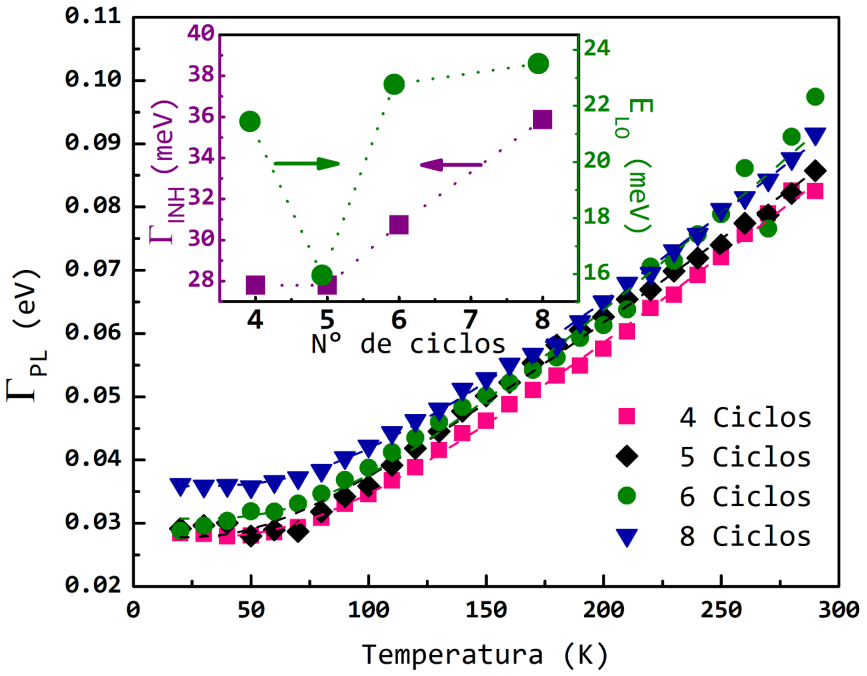


Figura 4.7. Ancho de media altura de la fotoluminiscencia (Γ_{PL}) en función de la temperatura, para los distintos números de ciclos. Superpuesto se muestran sus ajustes correspondientes con el modelo de Segall (ecuación 2.21). Gráfica interna: Ensanchamiento inhomogéneo (Γ_{INH}) y la energía característica de los fonones ópticos (E_{LO}) en función del número de ciclos.

Asimismo, la dominancia del término asociado a los fonones ópticos en Γ_{PL} a temperatura ambiente puede vincularse con la forma Gaussiana del espectro de PL, característica de sistemas con un fuerte acoplamiento excitón-fonón. En este régimen, la interacción excitón-fonón conduce a un ensanchamiento Gaussiano de la emisión, como se ha reportado previamente en la literatura [52].

El área del pico de emisión para cada temperatura se determina a partir del ajuste Gaussiano aplicado al espectro de PL de cada muestra. A partir de estos valores se construye la Figura 4.8, que muestra el área integrada normalizada del espectro de PL, en función del inverso de la temperatura, conocida como gráfica de Arrhenius.

Para describir adecuadamente la dependencia con la temperatura, se emplea un modelo con dos energías de activación, tal como se expresa en la ecuación 2.26. La presencia de dos energías de activación se atribuye a la existencia de distintos canales involucrados en el proceso de disociación del excitón, caracterizados por energías E_1 y E_2. Uno de estos canales corresponde a la recombinación radiativa responsable de la emisión de fotoluminiscencia, mientras que el otro puede estar asociado a procesos de disociación del excitón mediante excitación térmica asistida por fonones hacia las bandas electrónicas. Alternativamente, podrían intervenir procesos de localización vinculados a estados asociados a defectos. Sin embargo, se ha reportado que las perovskitas halogenadas presentan una alta tolerancia a defectos, ya que muchos defectos intrínsecos generan estados resonantes cercanos a las bandas en lugar de niveles profundos en el *gap* [94,113]. Los valores experimentales de éstas se presentan en la gráfica interna superior de la Figura 4.8.

De estas energías, una de ellas puede identificarse con la energía de ligadura del excitón (E_B). Para las muestras sintetizadas con 4, 6 y 8 ciclos, los valores de E_B se encuentran en el rango de 50 a 60 *meV*, en buen acuerdo con los valores extraídos a partir de la función de Elliott (Figura 4.6). La segunda energía de activación, para estas muestras, se sitúa en el rango de 8 a 11 *meV*, lo que corresponde a un canal adicional de disociación excitónica ya discutido previamente, asociado a procesos no radiativos de baja energía. La presencia de este canal sugiere la participación de estados localizados o mecanismos asistidos

por fonones, tal como ha sido reportado en sistemas de perovskitas halogenadas [94].

La gráfica interna inferior de la Figura 4.8 presenta el caso particular de la muestra sintetizada con 5 ciclos. En este caso, el modelo de Arrhenius no resulta aplicable, ya que para temperaturas por debajo de 50 *K* el área integrada del espectro de PL muestra una caída abrupta. Este comportamiento se le atribuye a un cambio en la estructura de bandas del material, que produce un desplazamiento del máximo del espectro de PL. Esta interpretación se ve reforzada por la dependencia con la temperatura de la energía del *band gap* (Figura 4.5), donde también se observa una discontinuidad por debajo de 50 *K*.

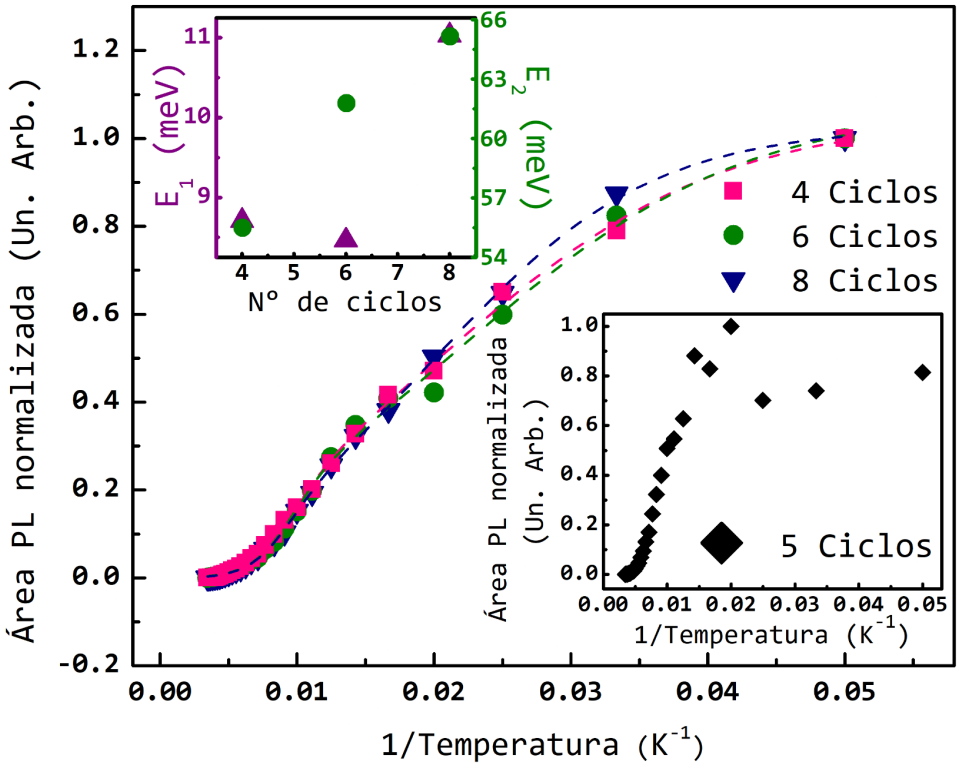


Figura 4.8. Área de la fotoluminiscencia (PL) normalizada en función del inverso de la temperatura para los ciclos 4, 6 y 8. Superpuesto, ajuste de la función de Arrhenius para dos energías de activación. Gráfica interna superior: Energías de activación (E_1 y E_2) calculadas por la ecuación de Arrhenius, para 4, 6 y 8 ciclos. Gráfica interna inferior: Área de la fotoluminiscencia (PL) normalizada en función del inverso de la temperatura para la muestra de 5 ciclos.

En la gráfica interna de la Figura 4.9 se muestra la evolución de la posición del máximo de PL con la temperatura para las distintas muestras. A bajas temperaturas, el máximo de emisión sigue una tendencia similar a la de la energía de *band gap* (Figura 4.5), desplazándose de forma consistente con su variación térmica. Sin embargo, al aumentar la temperatura se observa un cambio en este comportamiento: en el régimen de altas temperaturas (200 – 300 *K*) el máximo de PL presenta un corrimiento al rojo al incrementar la temperatura.

Para analizar este comportamiento se evaluó el Stokes *shift* en función de la temperatura, cuyos resultados también se presentan en la Figura 4.9. Se observa que, independientemente del número de ciclos, todas las muestras presentan un aumento monótono del Stokes *shift* al incrementar la temperatura.

Este incremento del Stokes *shift* puede atribuirse al mayor acoplamiento excitón-fonón y a procesos de relajación energética previos a la recombinación radiativa. A medida que la temperatura aumenta, las excitaciones ópticas pueden relajarse hacia estados de menor energía antes de recombinar, lo que incrementa la diferencia entre las energías de absorción y emisión. Como consecuencia, el máximo de PL experimenta un corrimiento al rojo en el régimen de altas temperaturas.

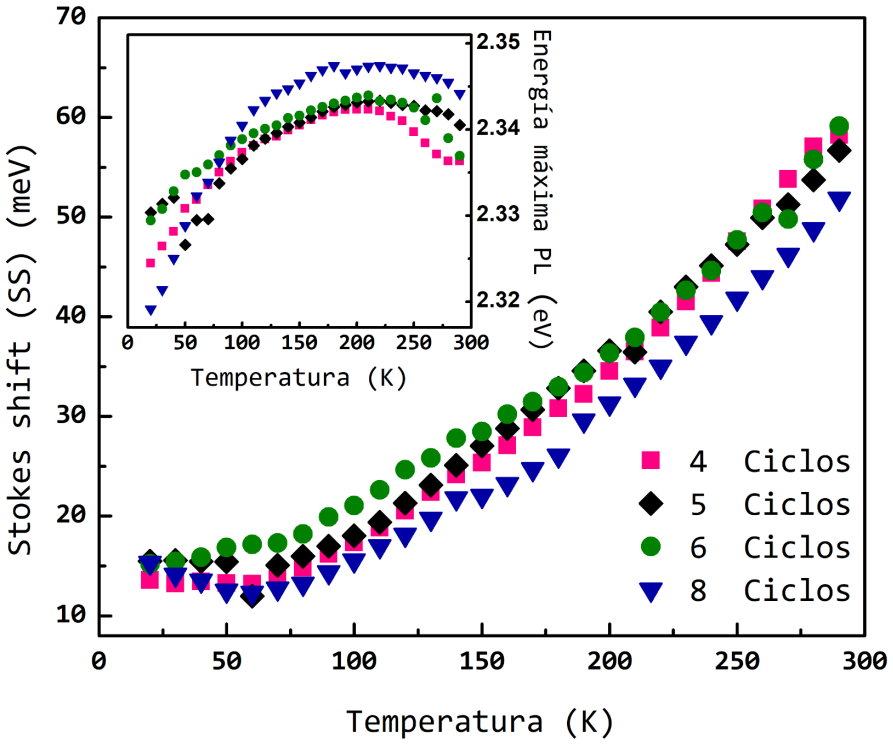


Figura 4.9: Stokes shift en función de la temperatura, para los distintos números de ciclos. Gráfica interna: Energía máxima de PL en función de la temperatura para los distintos números de ciclos.

La Figura 4.10 presenta la representación gráfica correspondiente a la ecuación de Gurioli (ecuación 2.28). Este modelo se deriva bajo la suposición de un cristal ordenado, en el cual el *Stokes shift* se origina en la termalización de los excitones luego del proceso de absorción, como consecuencia del ensanchamiento inhomogéneo de la banda excitónica. Se observa que los datos experimentales siguen la tendencia lineal esperada para el modelo.

Sobre los datos experimentales se aplican ajustes lineales, a partir de los cuales se extraen las pendientes correspondientes a cada muestra. Estos valores se resumen en la gráfica interna de la Figura 4.10. Se observa que, al aumentar el número de ciclos, la pendiente disminuye levemente, aunque todos valores permanecen cercanos al valor teórico de 0.180, lo que indica una buena concordancia con el modelo de Gurioli. Los errores relativos de las pendientes se encuentran en un rango de 2.7 a 22 %.

En aquellos casos en los que las pendientes resultan mayores que el valor esperado por el modelo, esta desviación puede estar asociada a una temperatura excitónica efectiva superior a la temperatura de red. También se tiene que considerar la posibilidad que el modelo no se rige por un ajuste Gaussiano de la ecuación 2.28 como está planteado el modelo Gurioli, ya que, de ser así el factor numérico sería distinto de 0.18 [98]. Considerando este aspecto, es posible afirmar que la disminución del Stokes *shift* al reducir la temperatura está directamente vinculada con el comportamiento del ancho a media altura del espectro de PL (Γ_{PL}) (Figura 4.7). Mas aún, este resultado refuerza que el origen de la PL está asociado al mismo proceso responsable del pico Gaussiano observado en el espectro de absorbancia, es decir, a la recombinación de excitones libres.

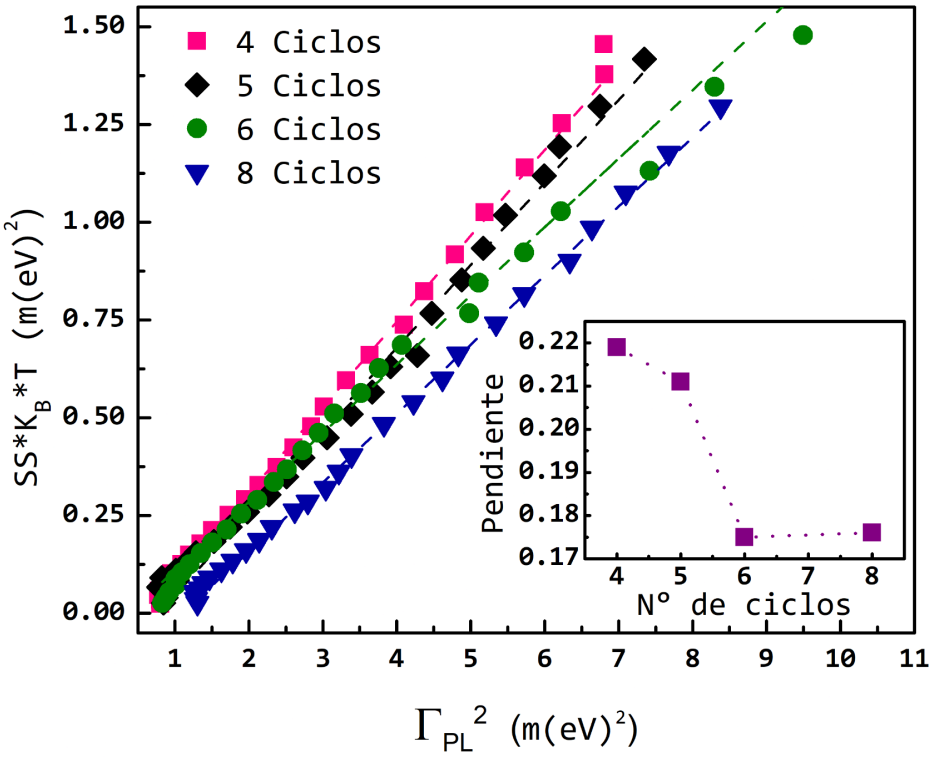


Figura 4.10: Gráfica del modelo de Gurioli, $SS\,k_B T$ en función del Γ_{PL} al cuadrado. Superpuestos, ajustes lineales correspondientes para cada número de ciclos. Gráfica interna: Pendiente de los ajustes lineales en función de los ciclos.

Para el análisis de la energía de Urbach se introduce la Figura 4.11, en la cual se representa, para bajas energías (cercanas y por debajo de la energía de *band gap*), el logaritmo de la absorbancia, $ln(\alpha)$, en función de la energía. Sobre los

datos experimentales se superponen, mediante líneas a trazos, los ajustes lineales correspondientes, mostrándose de manera representativa únicamente algunas temperaturas seleccionadas.

Estos ajustes se realizan de acuerdo con la Ec. 2.29, a partir de la cual se obtienen los valores de la energía de Urbach (E_U) como la pendiente de cada ajuste lineal, para cada temperatura y para cada muestra.

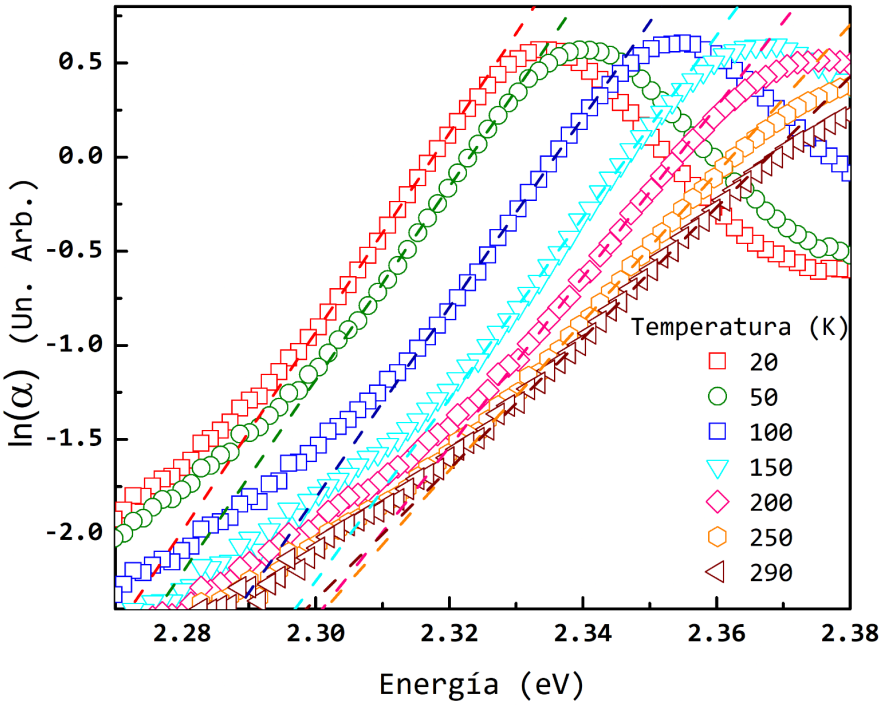


Figura 4.11: Logaritmo del borde de la absorbancia (α) para bajas energías para algunas temperaturas seleccionadas, con sus respectivos ajustes lineales (líneas punteadas). Correspondiente a la muestra de 8 ciclos.

A partir de los valores de E_U en función de la temperatura se construye la Figura 4.12. Tal como se espera, debido al aumento de la población de fonones con la temperatura, la energía de Urbach crece de manera monótona para todas las muestras. Las muestras con 4, 5 y 6 ciclos exhiben un comportamiento similar, con valores de E_U comprendidos aproximadamente entre 12 a 23 *meV*, mientras que la

muestra de 8 ciclos presenta un desorden sistemáticamente mayor, alcanzando valores del orden de 27 *meV* a temperatura ambiente.

La dependencia de la energía de Urbach se modela mediante la Ec. 2.30, y los parámetros extraídos, $E_u(0)$ y E_{PH}, se muestran en la gráfica interna de la Fig. 4.12. El parámetro $E_U(0)$ se asocia al desorden estático de la estructura cristalina, mientras que E_{PH} está vinculado a la energía efectiva de los fonones, característica del desorden dinámico.

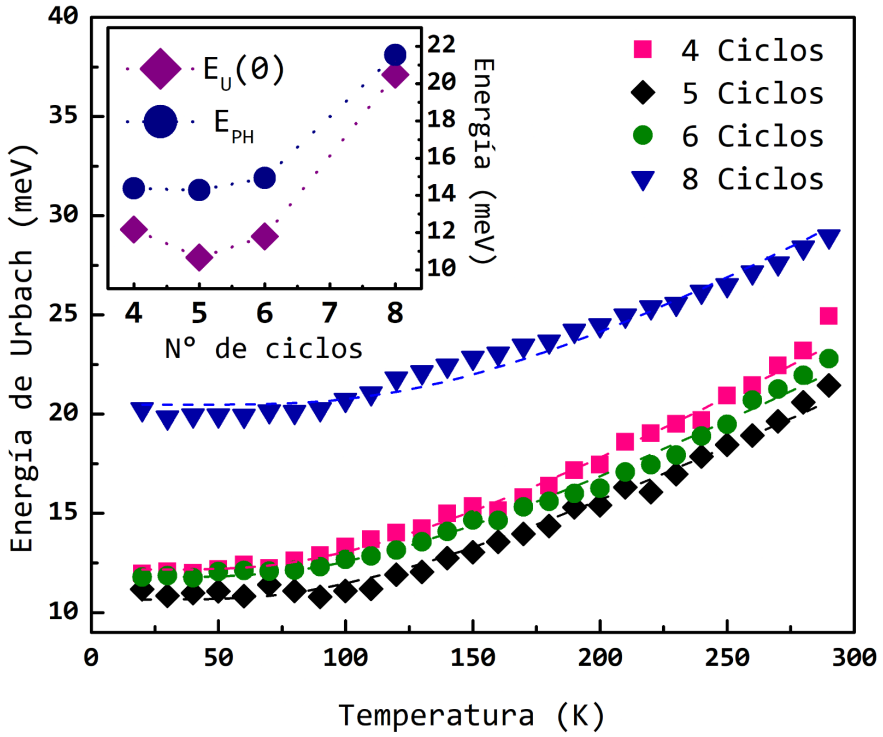


Figura 4.12: Energía de Urbach en función de la temperatura superpuesto con el ajuste del modelo de la ecuación 2.30 para los distintos números de ciclos. Gráfica interna: Energía de Urbach ($E_U(0)$) y energía de los fonones involucrados (E_{PH}) en función del número de ciclos.

Ambos parámetros alcanzan sus valores mínimos en la muestra de 5 ciclos, lo que refuerza la idea de una mayor calidad estructural en esta muestra, con un valor tan pequeño como 10 *meV*. En el caso de E_{PH}, los valores obtenidos se

encuentran en el mismo orden de magnitud que la energía característica asociada a los fonones ópticos (E_{LO}) (16 - 24 *meV*) en la gráfica interna de la Figura 4.7 .

Esta convergencia sugiere un acoplamiento reducido entre las excitaciones electrónicas y las vibraciones de la red. Un acoplamiento excitón-fonón más débil no solo limita el ensanchamiento óptico inducido por el desorden, sino que también puede favorecer el transporte de carga. En perovskitas halogenadas, la dispersión con fonones ópticos constituye uno de los principales mecanismos que restringen la movilidad de los portadores, por lo tanto, una menor intensidad del acoplamiento excitón-fonón puede traducirse en tiempos de dispersión más prolongados [106,114].

4.2.2. Conclusiones de la caracterización óptica

En esta sección se presentó un estudio intensivo de la caracterización óptica a bajas temperaturas de muestras de $CsPbBr_3$ sintetizadas por *spin-coating* con distinto número de ciclos de deposición. El análisis conjunto de los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia permitió extraer parámetros fundamentales del material y evaluar su dependencia con la temperatura y con las condiciones de síntesis.

El ajuste de los espectros de absorbancia mediante la función de Elliott evidenció una contribución excitónica claramente identificable incluso a temperatura ambiente, característica distintiva de las perovskitas halogenadas de $CsPbBr_3$. A partir de estos ajustes se determinaron la energía del *band gap* y la energía del excitón, observándose un comportamiento con la temperatura consistente con el esperado para este tipo de materiales, contrario al observado para semiconductores tetragonales convencionales, con un aumento de la energía del *band gap* al incrementar la temperatura y una dependencia débil con el número de ciclos, descartando efectos de confinamiento cuántico.

El análisis de la fotoluminiscencia mostró un corrimiento al rojo del máximo de emisión y un ensanchamiento progresivo del ancho completo a media altura al aumentar la temperatura, efectos atribuidos a la termalización excitónica y al

acoplamiento excitón–fonón. El modelado del ensanchamiento espectral mediante el modelo de Segall permitió identificar la contribución dominante de fonones ópticos a altas temperaturas y del ensanchamiento inhomogéneo a bajas temperaturas, siendo las muestras con 5 ciclos las que presentan los valores más bajos de desorden estructural y fonones más blandos, en concordancia con los resultados estructurales.

La energía de ligadura del excitón y el Stokes *shift* mostraron dependencias con la temperatura compatibles con un sistema dominado por excitones libres, tendencia esperada del E_B, según su dependencia con la masa efectiva y constante dieléctrica. En particular, el estudio del modelo de Gurioli confirmó que el Stokes *shift* se origina en la termalización de los excitones dentro de una banda excitónica inhomogéneamente ensanchada, validando la naturaleza excitónica de la emisión. Las pendientes obtenidas se mantienen cercanas al valor teórico, lo que indica una buena calidad estructural general, con leves desviaciones atribuibles a efectos térmicos o estructurales.

El estudio del área integrada de la fotoluminiscencia mediante gráficos de Arrhenius reveló la presencia de dos canales de activación térmicos, uno de los cuales se asocia a la energía de ligadura del excitón y el otro a procesos no radiativos de baja energía, posiblemente relacionados con estados de defecto o mecanismos asistidos por fonones. La energía de Urbach, obtenida a partir de la absorbancia para bajas energías, mostró un incremento monótono con la temperatura y permitió cuantificar tanto el desorden estático como dinámico del sistema, destacándose nuevamente la muestra de 5 ciclos como la de mejor calidad estructural.

Finalizando, los resultados evidencian un fuerte vínculo entre las propiedades ópticas, la interacción excitón–fonón y la calidad estructural de las muestras. En particular, la muestra sintetizada con 5 ciclos presenta un equilibrio óptimo entre bajo desorden, menor acoplamiento excitón–fonón y parámetros excitónicos favorables, colocándose como la más destacada dentro del conjunto estudiado.

5. Resultados: Nanopartículas de perovskitas de $CsPbI_3$

5.1. Caracterización estructural

5.1.1. Resultados: Muestra R

En las Figs. 5.1 y 5.2 se muestran imágenes TEM, para la muestra R. En la Fig. 5.1 se observa una gran densidad de población de nanopartículas, la mayoría presentan una forma cúbica. Los bordes aparecen ligeramente redondeados en algunas de ellas o poco definidos. Se encuentran de forma homogénea y dispersa sobre la grilla, sin presentar estructuras aglomeradas de nanopartículas.

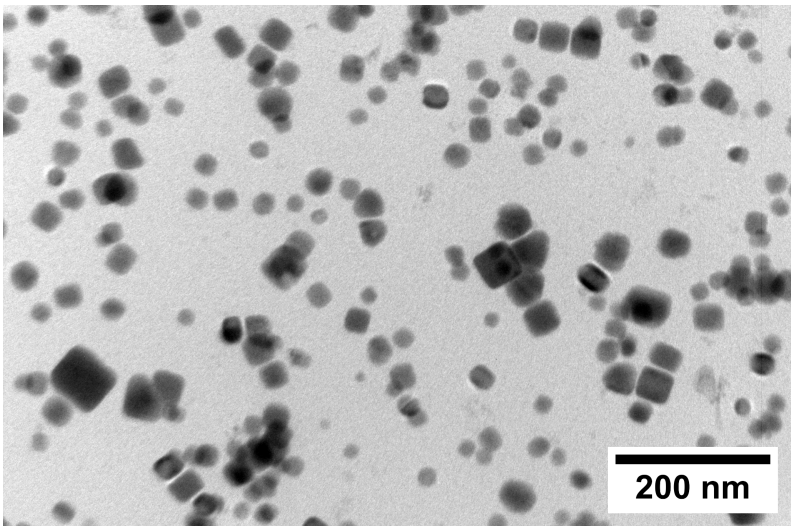


Figura 5.1: Imágen TEM para nanopartículas de $CsPbI_3$ de la muestra R.

En la Figura 5.2 es posible, incluso, distinguir el ordenamiento periódico de la estructura cristalina y los planos cristalinos. Esto puede confirmar una buena definición estructural, donde la síntesis forma nanopartículas cristalinas, no amorfas.

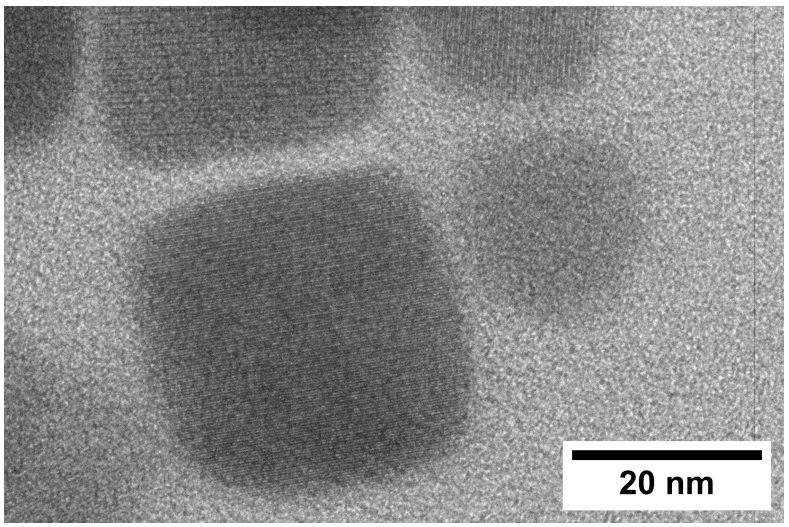


Figura 5.2: Imágen TEM para nanopartículas de $CsPbI_3$ de la muestra R.

En la Figura 5.3 se presenta una distribución de tamaño de nanopartículas con ajuste mediante una función distribución *log-normal*. El valor del tamaño promedio obtenido es de 27.8 ± 6.0 *nm,* lo cual es menor a tamaños ya reportados utilizando el mismo método de síntesis [75]. Este tamaño es mayor, pero del orden del radio de Bohr del excitón (12 *nm*), por lo que se puede esperar leves efectos asociados al confinamiento cuántico [27].

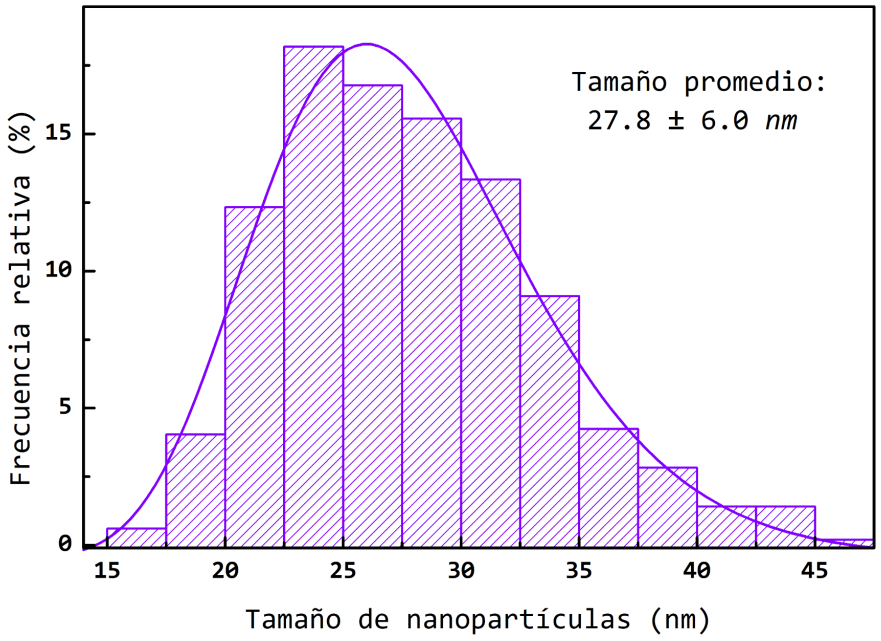


Figura 5.3: Histograma del tamaño de nanopartículas (nm) para la muestra R, la curva continua corresponde a un ajuste mediante una función de distribución log-normal.

En la Figura 5.4 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra R. En dicho patrón se identifican patrones característicos asociados a la fase $\delta - CsPbI_3$ y a la fase $\gamma - CsPbI_3$, cuyos picos más intensos se indican mediante líneas verticales a trazos junto con la asignación de sus respectivos planos cristalinos.

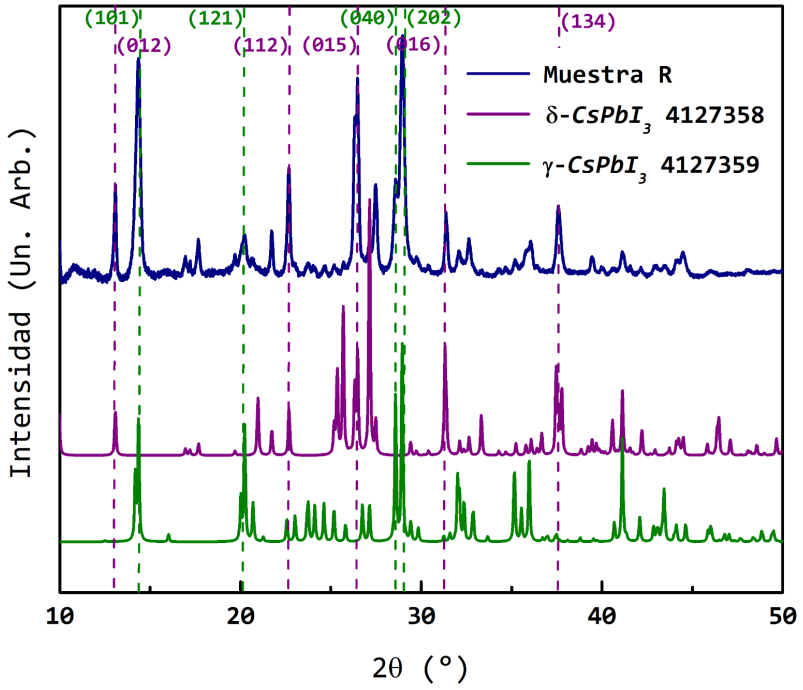


Figura 5.4: Patrón de difracción de rayos X para la muestra R (azul) comparados con los patrones de referencia de las fases $\delta - CsPbI_3$(violeta, COD file 4127358) y $\gamma - CsPbI_3$(verde, COD file 4127359). Las líneas a trazos indican las posiciones angulares de los planos cristalográficos característicos, señalados por sus respectivos índices de Miller.

La presencia simultánea de picos bien definidos correspondientes a ambas fases sugiere la coexistencia de $\delta - CsPbI_3$ y $\gamma - CsPbI_3$ en la muestra. Este resultado es relevante ya que indica que la síntesis no condujo a una fase cristalina única sino una mezcla de fases.

Asimismo, la coexistencia de dos fases puede dar lugar a heterogeneidades estructurales locales, lo cual podría influenciar en sus propiedades ópticas, como la energía de *band gap* y la energía de ligadura del excitón, en concordancia con la dependencia de estos parámetros con la estructura cristalina y la constante dieléctrica.

5.1.2. Resultados: Muestra M

En la Fig. 5.5 se muestra una imagen TEM para la muestra M. El estudio TEM revela una morfología limpia, una distribución uniforme y una población numerosa de las nanopartículas. Estas presentan una morfología mucho más definida y de carácter cúbico, lo que es indicativo de una elevada cristalinidad, aunque sus bordes aparecen levemente redondeados,.

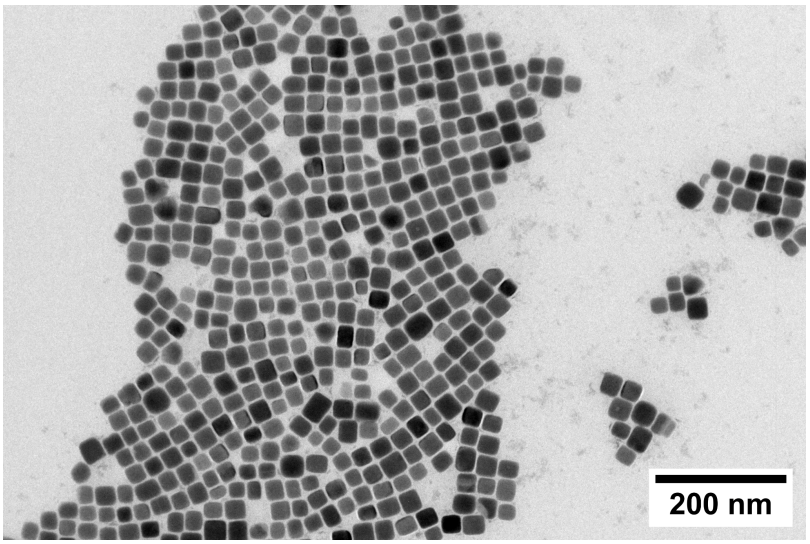


Figura 5.5 : Imagen TEM, mostrando numerosas nanopartículas correspondientes a la muestra M.

Al acercarnos más a las nanopartículas como se presenta en la Figura 5.6, se observa de forma más detallada los ordenamientos atómicos y la separación interplanar de la estructura cristalina. También es posible ver con gran claridad los patrones periódicos, con diferentes orientaciones distinguibles para cada nanopartícula.

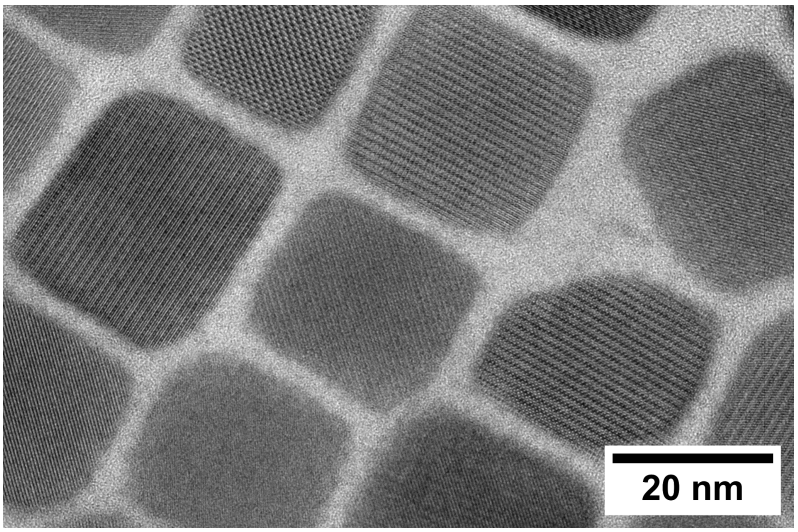


Figura 5.6: Imagen TEM, correspondiente a la muestra M.

Se presenta un estudio estadístico mediante el ajuste de la función distribución *log-normal* representada en la Figura 5.7, obteniendo como resultado un tamaño promedio de 28.0 ± 3.9 *nm,* siendo este resultado muy cercano a la muestra R y menor a los previamente ya reportados para este método de síntesis [75].

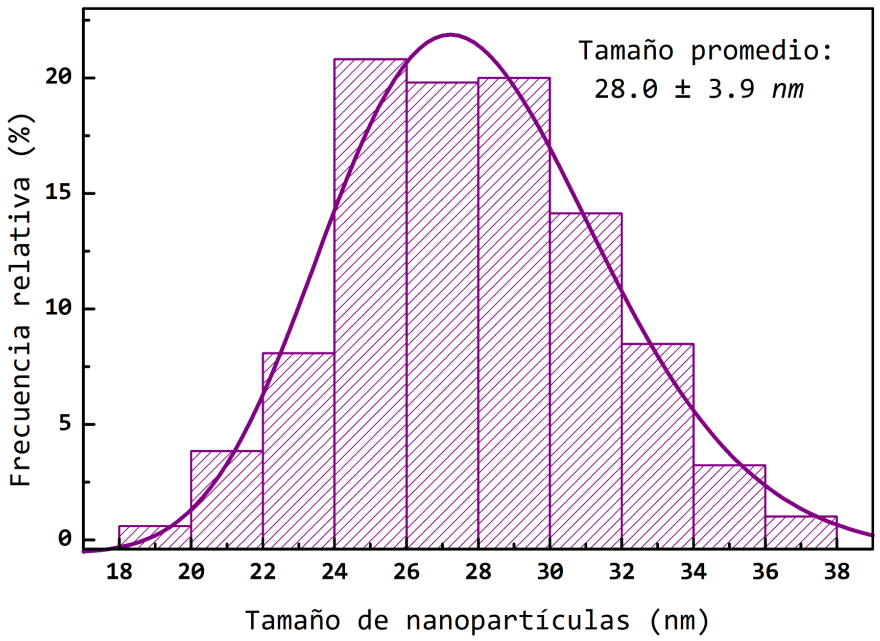


Figura 5.7: Histograma del tamaño de nanopartículas (nm) para la muestra M, la curva continua corresponde a un ajuste mediante una función de distribución log-normal.

En la Fig. 5.8 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra M, junto con los patrones de referencia de las fases $\delta - CsPbI_3$ y $\gamma - CsPbI_3$. En este caso, el difractograma experimental muestra picos bien definidos que coinciden mayoritariamente con las posiciones características de la fase $\gamma - CsPbI_3$, como se indica mediante las líneas verticales a retazos y la asignación de los planos cristalinos correspondientes.

A diferencia de lo observado para la muestra R, no se evidencian picos intensos atribuibles a la fase $\delta - CsPbI_3$, lo que sugiere que la muestra M presenta una mayor pureza de fase, dominada por la estructura γ. Esto indica que las condiciones de síntesis descritas anteriormente para esta muestra favorecieron la estabilización de la fase negra en la perovskita, reduciendo la formación de la fase amarilla.

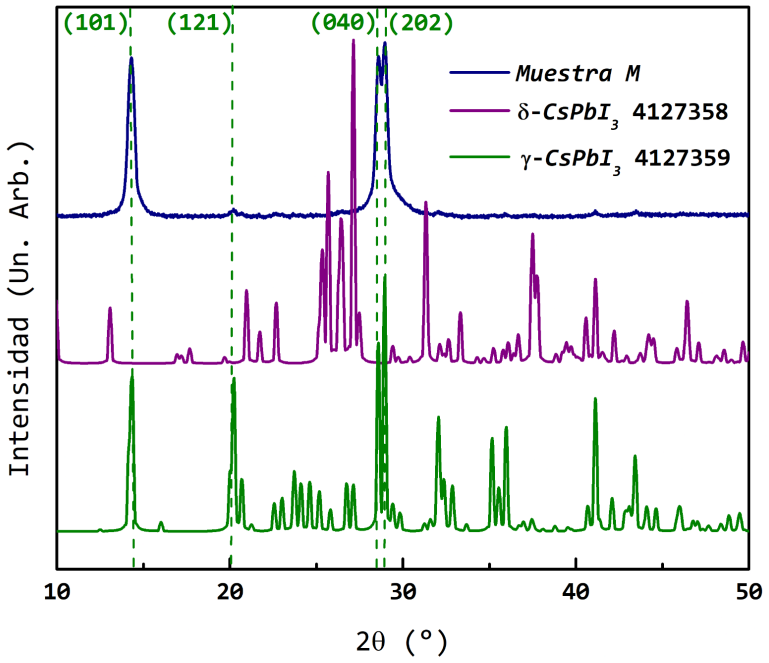


Figura 5.8: Patrón de difracción de rayos X para la muestra M (azul) comparados con los patrones de referencia de las fases $\delta - CsPbI_3$(violeta, COD file 4127358) y $\gamma - CsPbI_3$(verde, COD file 4127359). Las líneas a trazos indican las posiciones angulares de los planos cristalográficos característicos, señalados por sus respectivos índices de Miller.

5.1.3. Resultados: Muestra L

Para la muestra L se presenta una imagen TEM en la Fig. 5.9, en donde también se observa la formación de una gran población de nanopartículas. Estas presentan morfología predominantemente cúbica, y, a diferencia de la muestra M, las nanopartículas tienden a agruparse formando cadenas y agregados alargados, en vez de una distribución más compacta.

A diferencia del resto de las muestras, ésta presentaba la aparición de varias estructuras tipo nanohilos. En la Fig. 5.10 se muestra un caso representativo. Si bien el origen de estas estructuras aún está en discusión, su formación podría estar asociada a la exposición prolongada de muestras del mismo compuesto a luz de alta energía [115]. Se cree que este comportamiento es consecuencia de la degradación de los ligandos que separan las nanopartículas y contribuyen a mantener su morfología compacta y de forma aproximadamente cuadrada. Al desaparecer esta barrera, las nanopartículas pueden acoplarse entre sí, dando lugar a la formación de cadenas elongadas que evolucionan hacia estructuras tipo nanohilos [115].

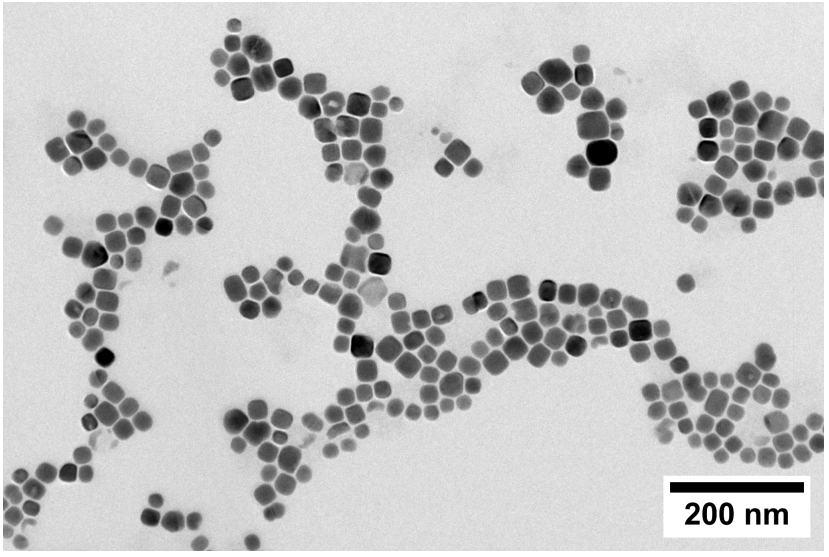


Figura 5.10 : Imagen TEM correspondiente a la muestra L.

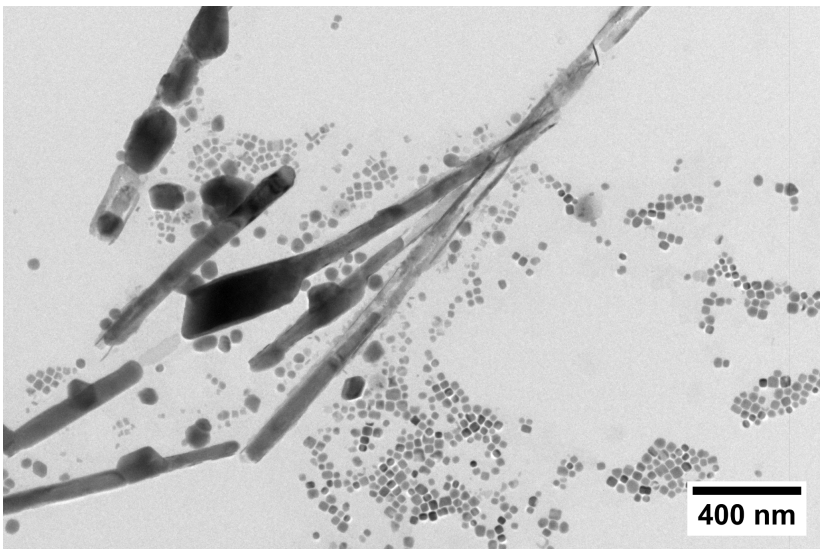


Figura 5.11 : Imagen TEM, correspondiente a la muestra L.

Una imagen TEM correspondiente a la muestra L se presentaba en la Fig. 5.12. Se observa, al igual que las muestras anteriores, el patrón que forman los planos cristalinos, siendo posible identificar la orientación de los planos cristalinos en cada nanopartícula.

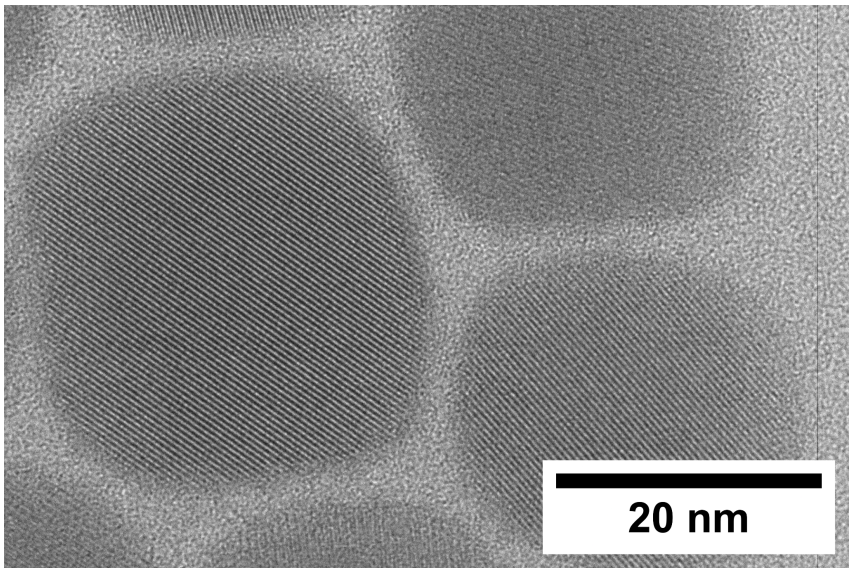


Figura 5.12: Imagen TEM, correspondiente a la muestra L.

De la misma forma que las muestras anteriores en la Figura 5.13 se presenta un histograma de tamaños de las nanopartículas. Sobrepuesto una curva de ajuste

mediante la función distribución *log-normal* obteniendo un promedio de 29.3 ± 5.8 *nm,* siendo éste mayor en comparación con el resto de las muestras preparadas en este trabajo.

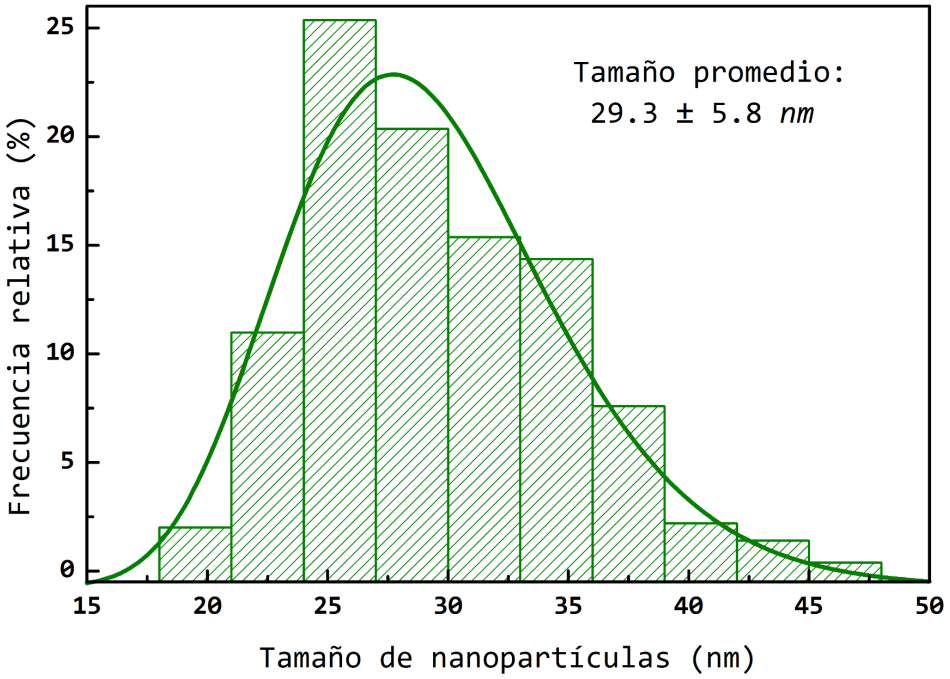


Figura 5.13: Histograma del tamaño de nanopartículas (nm) para la muestra L, la curva continua corresponde a un ajuste mediante una función de distribución log-normal.

En la Figura 5.14 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra L, junto con los patrones de referencia de las fases $\delta - CsPbI_3$ y $\gamma - CsPbI_3$. El difractograma experimental presenta picos que coinciden principalmente con las posiciones características de la fase $\gamma - CsPbI_3$, como se indica en la figura mediante líneas verticales a trazos y la asignación de los planos cristalinos correspondientes.

Sin embargo, a diferencia de la muestra M, se observan señales de menor intensidad que podrían asociarse a la fase $\delta - CsPbI_3$, lo que sugiere la presencia de una fase secundaria residual. En este sentido, la muestra L exhibe una estructura cristalina mayoritariamente γ, aunque con un grado de mezcla de fases más reducido que el observado en la muestra R.

La presencia de esta fase secundaria puede vincularse con las observaciones realizadas durante el proceso de síntesis de la muestra L, donde se evidenció la formación de un precipitado amarillo en el fondo de balón, indicativo de una posible segregación de fases o de una conversión parcial hacia la fase δ.

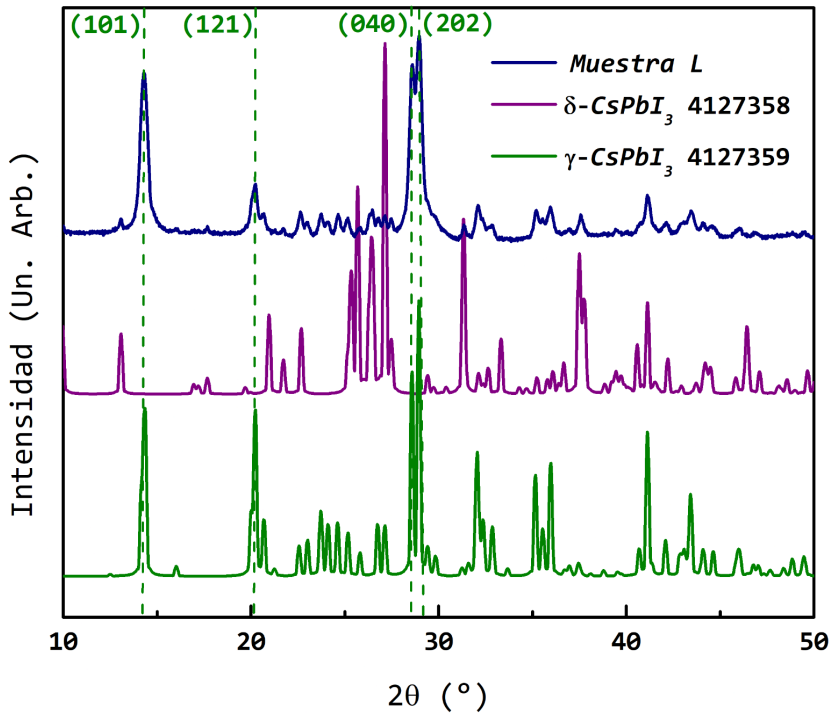


Figura 5.14: Patrón de difracción de rayos X para la muestra L (azul) comparados con los patrones de referencia de las fases $\delta - CsPbI_3$ *(violeta, COD file 4127358) y* $\gamma - CsPbI_3$ *(verde, COD file 4127359). Las líneas a trazos indican las posiciones angulares de los planos cristalográficos característicos, señalados por sus respectivos índices de Miller.*

5.1.4. Conclusiones de la caracterización estructural

A partir de los estudios estructurales realizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD), se evidencia que las tres muestras de $CsPbI_3$ presentan nanopartículas altamente cristalinas, con una morfología predominantemente cúbica y tamaños promedios del orden de 27 a 29

nm. Estos valores son comparables entre sí y se encuentran dentro del rango reportado para nanopartículas sintetizadas por el método de *hot injection*, aunque con dispersiones de tamaño reducidas, lo que indica un buen control del proceso de síntesis.

Asimismo, es posible asociar el precipitado amarillo observado en el fondo del balón de reacción con la fase $\delta - CsPbI_3$, conocida por ser la fase no perovskita y ópticamente inactiva, presentando fotoluminiscencia nula o despreciable. Por otro lado, la fase $\gamma - CsPbI_3$, responsable del color negro característico de las muestras y de la intensa respuesta fotoluminiscente, fue identificada a partir de la coincidencia entre color, la presencia de PL y los picos observados en los patrones de difracción de rayos X.

La transición de la fase perovskita negra ($\gamma - CsPbI_3$) hacia la fase amarilla ($\delta - CsPbI_3$) constituye el principal mecanismo de inestabilidad estructural a temperatura ambiente, siendo responsable de la degradación progresiva de sus propiedades ópticas.

La muestra R se distingue notablemente del resto por presentar una coexistencia clara de las $\delta - CsPbI_3$ y $\gamma - CsPbI_3$, observadas en la difracción de rayos X. Resulta particularmente destacable que la muestra R haya conservado su color negro característico y una fotoluminiscencia destacable incluso luego de al menos dos años desde su síntesis, un comportamiento inédito para este tipo de perovskitas, usualmente limitadas por su rápida degradación hacia la fase δ. Estos resultados sugieren que la coexistencia de fases podría desempeñar un rol importante en la estabilización óptica y estructural de la muestra.

Por otra parte, las muestras M y L fueron sintetizadas con el objetivo de reproducir y optimizar la síntesis, mejorar la calidad estructural y explorar la posibilidad de obtener nanopartículas de menor tamaño al reducir tiempos de crecimiento dentro de su síntesis. Si bien estas muestras no conservaron su estabilidad el tiempo suficiente como para realizar estudios ópticos a bajas temperaturas, los análisis estructurales indican una mejora en la pureza de la fase, particularmente en la muestra M donde se observa una dominancia de la fase γ. En el caso de la muestra L, se detecta una pequeña contribución residual de la fase δ,

consistente con la presencia del precipitado amarillo, asociado a la fase δ, observado durante la síntesis.

Finalizando, estos resultados indican que las condiciones de síntesis permiten mejorar la calidad estructural y la pureza de fase de las nanopartículas de $CsPbI_3$. Sin embargo, la estabilidad óptica a largo plazo parece estar fuertemente influenciada por la coexistencia de fases, como se evidencia en la muestra R. Este comportamiento entre estabilidad estructural, pureza de fases y estabilidad óptica resalta la complejidad inherente al control de las propiedades de las perovskitas.

5.2. Caracterización óptica a bajas temperaturas

5.2.1. Resultados: Muestra R

En las Figuras 5.15 y 5.16 se presentan, respectivamente, los espectros normalizados de la absorbancia (α) y de fotoluminiscencia (PL) de la muestra R a 20 *K* y a 290 *K* respectivamente. En ambas figuras, sobre los datos experimentales de α se superponen, mediante líneas punteadas, las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal que conforman la función de Elliott, la cual es representada por una curva continua (ecuación 2.15). Asimismo, sobre los datos experimentales de PL se incluye el ajuste Gaussiano correspondiente, representado también por una curva continua.

Puede observarse que, incluso a temperatura ambiente, la contribución Gaussiana asociada a los niveles excitónicos en el espectro de absorbancia es aún identificable, aunque significativamente menos pronunciada que en otras perovskitas halogenadas, como $CsPbBr_3$. Cabe destacar que el ajuste mediante la función de Elliott reproduce adecuadamente la región correspondiente al primer nivel excitónico; sin embargo, para energías mayores a la del máximo de la contribución Gaussiana se observan desviaciones respecto a los datos experimentales. Estas discrepancias pueden atribuirse a una limitación inherente del modelo utilizado, el cual considera únicamente el primer estado excitónico ligado de la función de Elliott, . En este régimen energético, es razonable suponer la presencia

de contribuciones adicionales asociadas a niveles excitónicos superiores, cuya influencia no se encuentra contemplada explícitamente en el modelo utilizado. Esta limitación del ajuste podría, a su vez, incidir en los valores extraídos a partir de la función de ajuste Sigmoidal, introduciendo posibles desviaciones sistemáticas.

A partir de una observación directa de los espectros, se identifican varios parámetros que presentan una dependencia con la temperatura. En particular, se observa una variación aproximada de 52 *meV* para el ancho completo a media altura de la fotoluminiscencia (Γ_{PL}) y 14 *meV* para la energía de ligadura del excitón (E_B). En contraste, el *Stokes shift* (SS) muestra una variación mínima en los extremos del rango de temperaturas analizado.

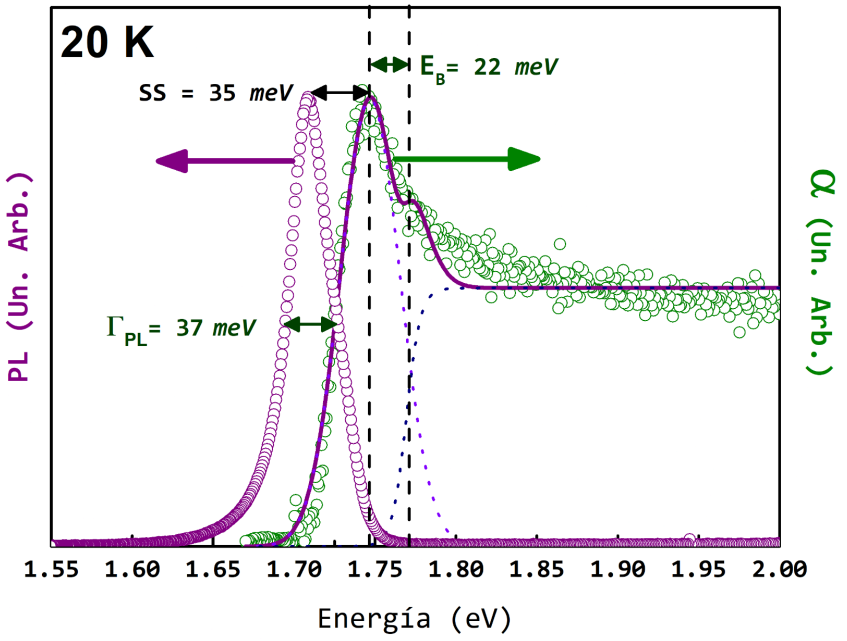


Figura 5.15: Espectros de fotoluminiscencia (PL) y de la absorbancia (α) normalizadas para la muestra R en función de la energía para 20 K. Superpuestos, ajuste de la función de Elliott en una curva continua sobre datos experimentales de α, en línea puntuada las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal de la función de Elliott.

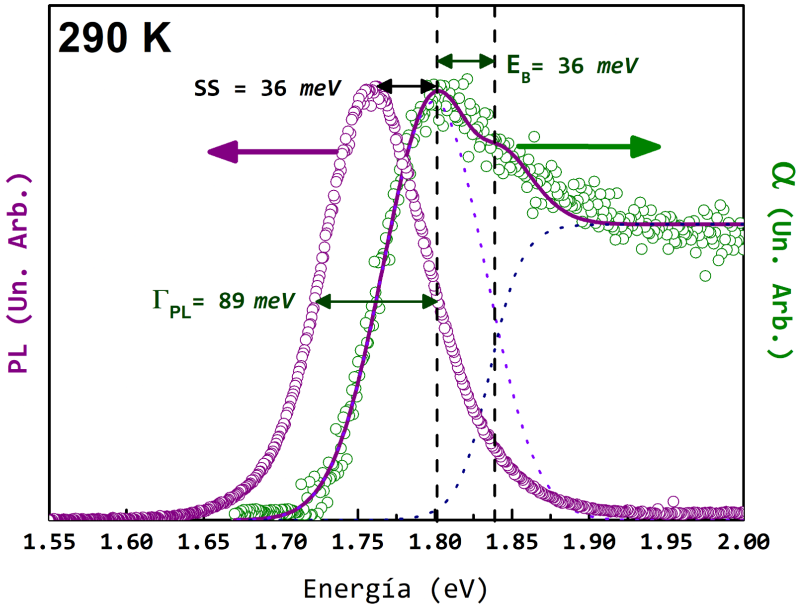


Figura 5.16: Espectros de fotoluminiscencia (PL) y de la absorbancia (α) normalizadas para la muestra R en función de la energía para 290 K. Superpuestos, ajuste de la función de Elliott en una curva continua sobre datos experimentales de α, en línea puntuada las contribuciones Gaussiana y Sigmoidal de la función de Elliott.

Además, en las Figuras 5.15 y 5.16 se indican mediante líneas verticales a trazos el valor de la energía de *band gap* (E_g), determinado como la energía correspondiente al centro de la función Sigmoidal, y la energía del excitón, asociada a la posición central de la función Gaussiana de la función de Elliott. A grandes rasgos, ambos parámetros presentan un aumento con la temperatura, comportamiento que será analizado en mayor profundidad más adelante en este trabajo.

Profundizando el estudio de los parámetros que pueden extraerse del ajuste se encuentra la energía de *band gap* (E_g), así como la energía del excitón. Estos resultados se presentan en la Figura 5.17 en función con la temperatura, junto con la posición de energía del máximo de la fotoluminiscencia (PL), que corresponde al centro de la función Gaussiana utilizada para ajustar los espectros de PL.

La energía del *band gap* exhibe el comportamiento típico observado en perovskitas, aumentando su valor con la temperatura, que es lo contrario al observado en semiconductores tetragonales convencionales, con una variación total de aproximadamente 0.07 *eV*. Este incremento es acompañado por una evolución similar tanto en la energía del excitón como en la energía del máximo de PL. En los tres casos se observa un corrimiento al rojo al disminuir la temperatura.

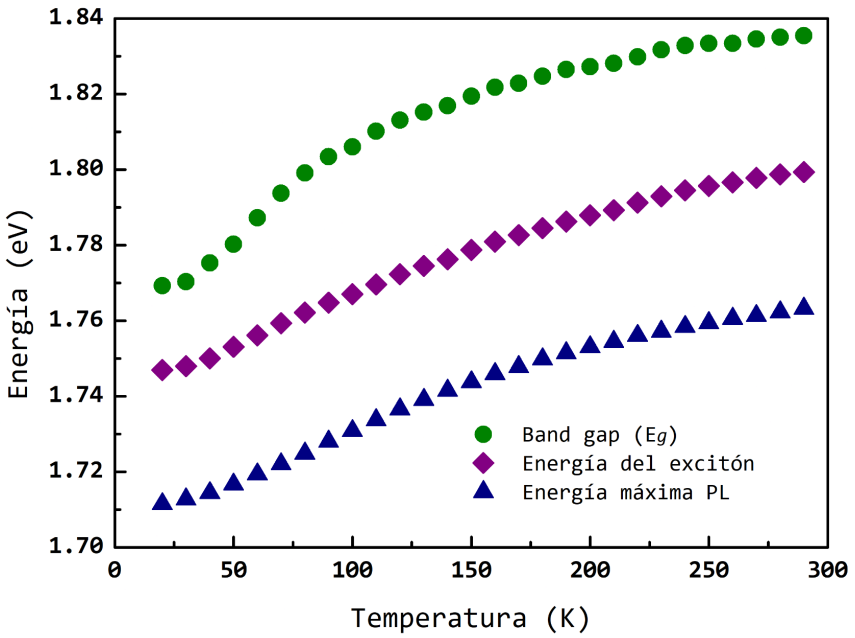


Figura 5.17: Energía de band gap (E_g) (círculos verdes), energía del excitón (rombos violetas) y energía máxima de PL (triángulos azules) en función de la temperatura.

A partir de estos resultados es posible determinar el *Stokes shift* (SS) y la energía de ligadura del excitón (E_B), cuyos valores se presentan en la Figura 5.18. Los datos muestran que la variación del *Stokes shift* con la temperatura es despreciable, mientras que la energía de ligadura del excitón (E_B) exhibe una dependencia marcada y no monótona con la temperatura. Esta magnitud se calcula como la diferencia entre la energía del excitón y la del *band gap*.

En particular, se observa un corrimiento al azul de E_B al descender la temperatura hasta aproximadamente 170 *K*, seguido por un régimen casi constante hasta 100 *K* y, finalmente, una caída abrupta de alrededor de 17 *meV* al alcanzar 20

K. Este comportamiento no se ha reportado para perovskitas de $CsPbI_3$, aún está en discusión la razón del mismo. No obstante, puede atribuirse a características estructurales del material, considerando la dependencia de E_B con la constante dieléctrica y la masa efectiva tal como se describe en la ecuación 2.10 [116]. En este sentido, los resultados de difracción de rayos X presentados en la Figura 5.4 sugieren la coexistencia de más de una fase cristalina, lo que podría inducir variaciones locales en los parámetros estructurales y, en consecuencia, en la constante dieléctrica efectiva del material. Esta posible mezcla de fases podría contribuir al comportamiento anómalo observado en la energía de ligadura del excitón. Asimismo, no puede descartarse que una distribución de tamaños en las nanopartículas contribuya a la dispersión de los parámetros obtenidos a partir de los ajustes.

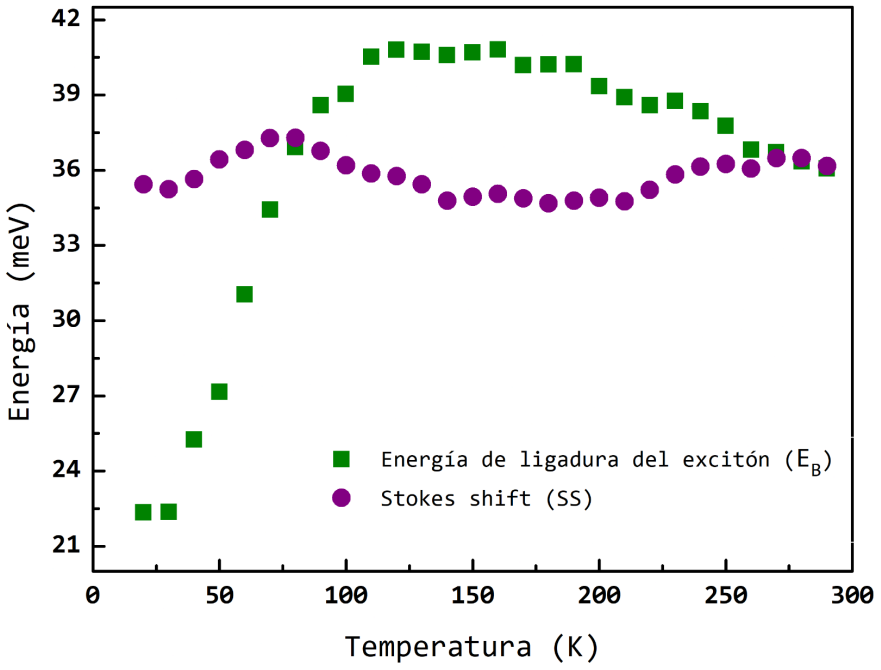


Figura 5.18: Energía de ligadura del excitón (E_B) (cuadrados verdes) y Stokes shift (SS) (círculos violetas) en función de la temperatura.

Adicionalmente, debe considerarse que las limitaciones de ajuste mediante la función de Elliott, que no contempla explícitamente la contribución de niveles excitónicos superiores, podrían influir en la determinación de E_B. La consideración de estos niveles extra introduce nuevos parámetros y mayor complejidad de cálculo,

excediendo el alcance de esta tesis. En particular, una contribución de segundo nivel excitónico en la región energética próxima al primer estado ligado podría introducir desviaciones sistemáticas en el valor extraído de la energía de ligadura del excitón, contribuyendo al comportamiento no monótono observado.

Por otra parte, resulta relevante destacar que, a temperatura ambiente la energía de ligadura del excitón presenta un valor aproximadamente 10 *meV* mayor que la energía térmica (~25 *meV*), lo que favorece la estabilidad excitónica a dicha temperatura.

El espectro de fotoluminiscencia (PL) en función de la temperatura se presenta en la Figura 5.19. En dicha representación, los ejes del plano *xy* corresponde a la energía (*eV*) y la temperatura *(K*), mientras que en el eje *z* representa la intensidad del espectro de PL. En esta figura se observa la presencia de un pico centrado alrededor de *1.75 eV*. La evolución de este pico se caracteriza principalmente por dos efectos: la disminución del ancho a media altura (Γ_{PL}) y el corrimiento al rojo de la posición del máximo al disminuir la temperatura, en concordancia con lo observado en la Figura 5.17.

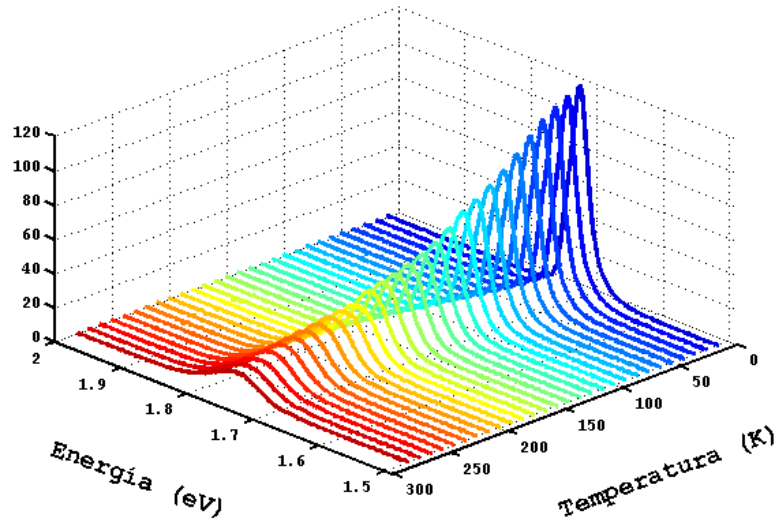


Figura 5.19: Evolución del espectro de la fotoluminiscencia en función de la temperatura.

Continuando con el análisis de la evolución de la fotoluminiscencia con la temperatura, en la Figura 5.20 se exhibe el ancho completo a media altura del espectro de PL (Γ_{PL}) en función de la temperatura. Sobre los datos experimentales se superpone el ajuste obtenido mediante el modelo de Segall, expresado en la ecuación 2.21, considerando despreciable a la contribución a los fonones acústicos (Φ_{AC}).

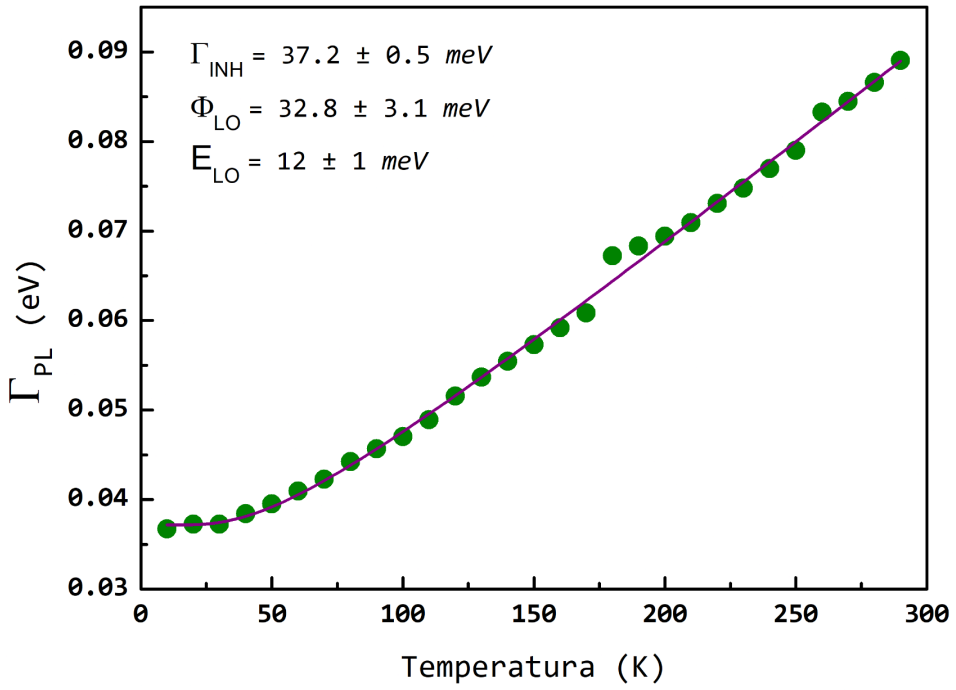


Figura 5.20: Ancho completo a media altura (Γ_{PL}), correspondiente al ajuste Gaussiano aplicado a la fotoluminiscencia (PL) en función de la temperatura. Superpuesto, ajuste de la función de Segall, presentando valores correspondientes al modelo de la ecuación 2.21.

A partir de este ajuste se obtienen el ensanchamiento inhomogéneo Γ_{INH} de 37.2 ± 0.5 *meV* (siendo comparable al mayor valor de Γ_{INH} obtenido en las muestras de $CsPbBr_3$), la constante de acoplamiento de fonones ópticos ϕ_{LO} de 32.8 ± 3.1 *meV* y una energía del fonón óptico E_{LO} de 12 ± 1 *meV*. Estos valores se encuentran en el rango esperado para este tipo de perovskitas y evidencian dos regímenes bien

diferenciados en la emisión de PL: a altas temperaturas domina la interacción con fonones ópticos, mientras que a bajas temperaturas se hacen más evidentes la influencia de imperfecciones cristalinas, siendo el ensanchamiento inhomogéneo el mecanismo predominante [75].

El área normalizada de la fotoluminiscencia en función del inverso de la temperatura se presenta en la Figura 5.21. Sobre estos datos experimentales se superpone el ajuste obtenido a partir del modelo de Arrhenius con una energía de activación (ecuación 2.25), a partir del cual se calcula esta energía con un valor 25 ± 1 *meV,* un poco menor a la energía característica reportada en este tipo de perovskita [75]. Esta energía puede asociarse a la energía de ligadura de excitones libres. En efecto, al comparar los valores presentados en la Figura 5.18, se observa que dicha energía es del mismo orden de magnitud que la energía de ligadura del excitón obtenida a partir del ajuste mediante la función de Elliott.

Por otra parte, esta energía de activación se encuentra cercana, aunque ligeramente por debajo de la energía térmica a temperatura ambiente (~25 *meV*), lo que desincentiva la formación de excitones estables a temperaturas operativas. Este resultado contrasta con los valores de E_B extraídos de la Figura 5.18, y sugiere que, tras la fotoexcitación, una fracción significativa de los excitones puede disociarse térmicamente, dando lugar a una elevada población de portadores libres. En este caso, este fenómeno resulta particularmente favorable para aplicaciones fotovoltaicas.

En consecuencia, la disminución de la intensidad de la fotoluminiscencia con el aumento de la temperatura se atribuye principalmente a la disociación térmica de excitones, lo que indica que la emisión de PL tiene su origen predominante en la recombinación excitónica.

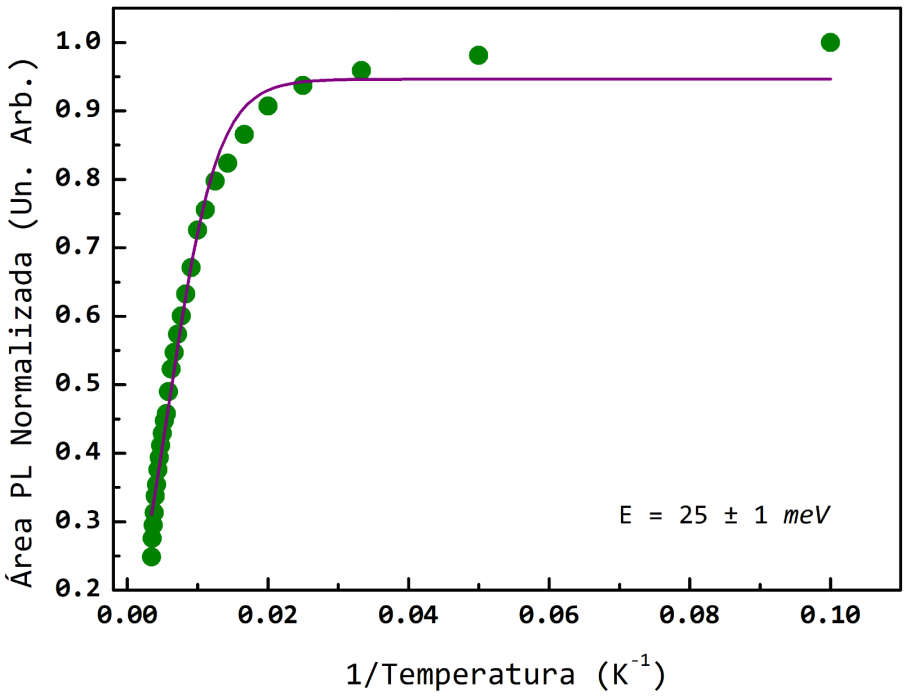


Figura 5.21: Área de la fotoluminiscencia (PL) normalizada en función del inverso de la temperatura. Superpuesto, ajuste de la función de Arrhenius para una energía, con su valor correspondiente.

La aplicación del modelo de Gurioli con los datos experimentales se presenta en la Figura 5.22, donde se observa un comportamiento aproximadamente lineal.

Sobre estos datos se realizó un ajuste lineal, excluyendo los puntos correspondientes a las temperaturas más bajas. La desviación y caída abrupta observadas en el régimen de bajas temperaturas puede asociarse a fenómenos de localización excitónica, los cuales rompen la hipótesis de termalización asumida por el modelo.

El modelo, expresado en la ecuación 2.28, establece que dicha relación debe presentar una pendiente de 0.180 en materiales con una buena calidad estructural. En el sistema estudiado, la pendiente obtenida es 0.118, lo que representa una desviación relativa del 34.4 % respecto del valor predicho por este modelo. Esta diferencia indica un apartamiento significativo del comportamiento ideal esperado, el cual podría atribuirse, en primera instancia, a una calidad estructural limitada del material. En particular, la mezcla de fases evidenciada en el difractograma de rayos

X podría dar lugar a desorden estructural que afectan al proceso de termalización excitónica.

Adicionalmente, no puede descartarse la contribución de otros mecanismos que influyan en la termalización, así como interacciones adicionales no contempladas en el modelo. De manera secundaria, también podría influir la diferencia entre la temperatura efectiva de los portadores, asumida en el modelo de Gurioli, y la temperatura del crióstato utilizada en el experimento.

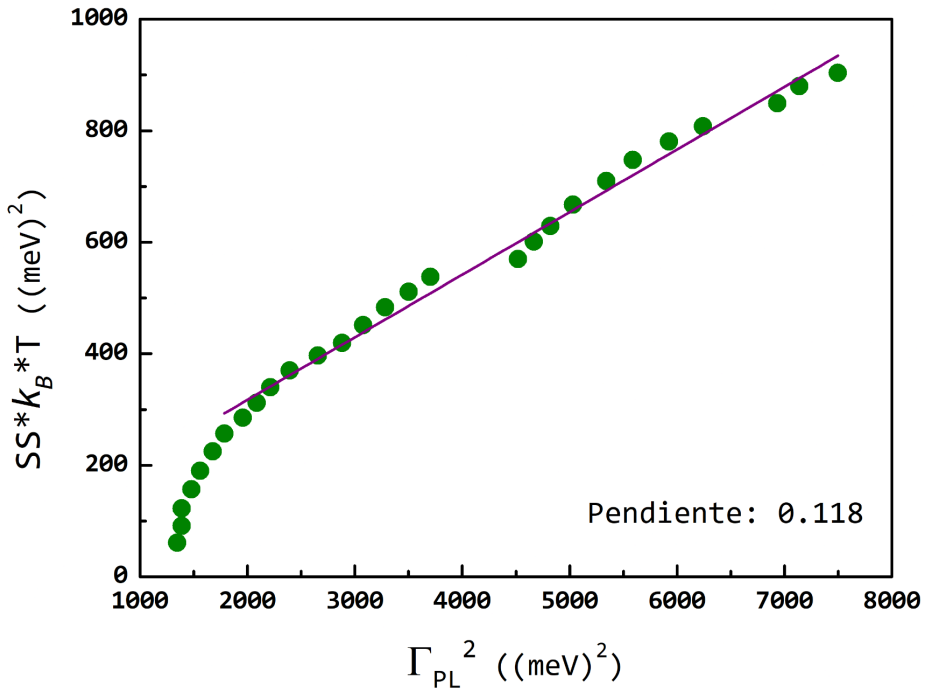


Figura 5.22: Gráfica del modelo de Gurioli, $SS * k_B * T$ en función del Γ_{PL} al cuadrado. Superpuesto, ajuste lineal, con el valor de la pendiente correspondiente.

En la Figura 5.23 se presenta, para bajas energías (inmediatamente por debajo de la energía de *band gap*), el logaritmo de la absorbancia, $(\ln(\alpha))$. Sobre los datos experimentales se superponen, mediante líneas punteadas, ajustes lineales correspondientes a distintas temperaturas, mostrándose de forma representativa solo un conjunto seleccionado de ellas. Estos ajustes se realizan a partir de la ecuación 2.29, la cual permite establecer una relación lineal entre la energía y $ln(\alpha)$,

de donde se extrae la energía de Urbach (E_U) a partir de la pendiente, para cada temperatura.

A partir de estos resultados, en la Figura 5.24 se muestra la dependencia de la energía de Urbach con la temperatura. El comportamiento observado es el esperado de acuerdo con el modelo de la ecuación 2.30, evidenciando un aumento de E_U al incrementar la temperatura. El ajuste de dicho modelo arroja los resultados: $E_U(0)$ = 10.1 ± 0.3 *meV* y E_{PH} = 18.5 ± 0.7 *meV*. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para este tipo de perovskitas, siendo el bajo valor de $E_U(0)$ indicativo de una buena calidad cristalina. Asimismo, E_{PH} resulta cercano al valor de la energía de fonón longitudinal óptico E_{LO} obtenido a partir del modelo de Segall, lo que resulta consistente con que ambos parámetros se asocian a la misma energía característica de los fonones LO.

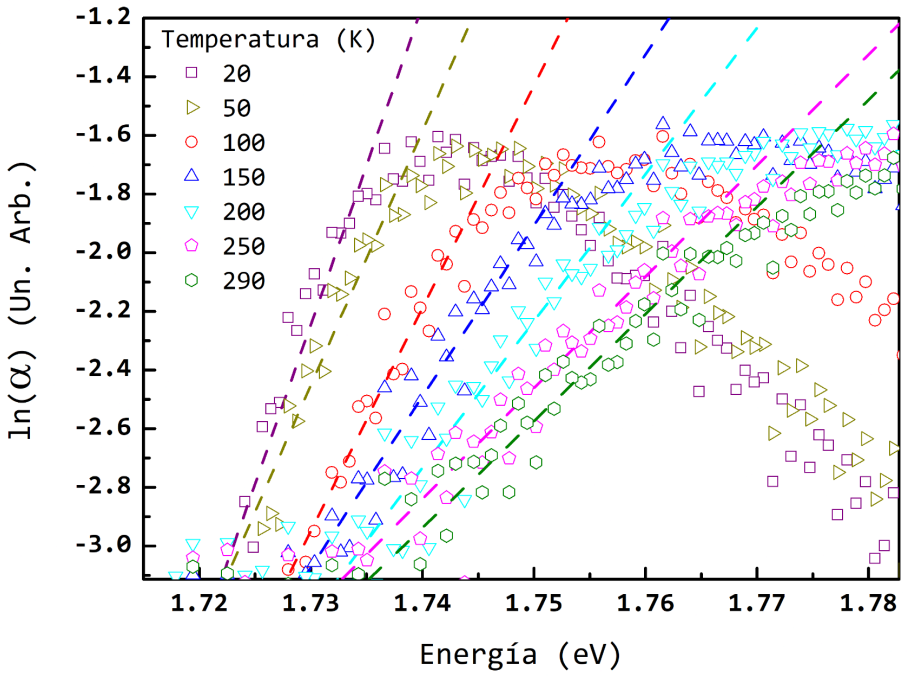


Figura 5.23: Logaritmo del borde de la absorbancia (α) para bajas energías para algunas temperaturas seleccionadas, con sus respectivos ajustes lineales (líneas punteadas).

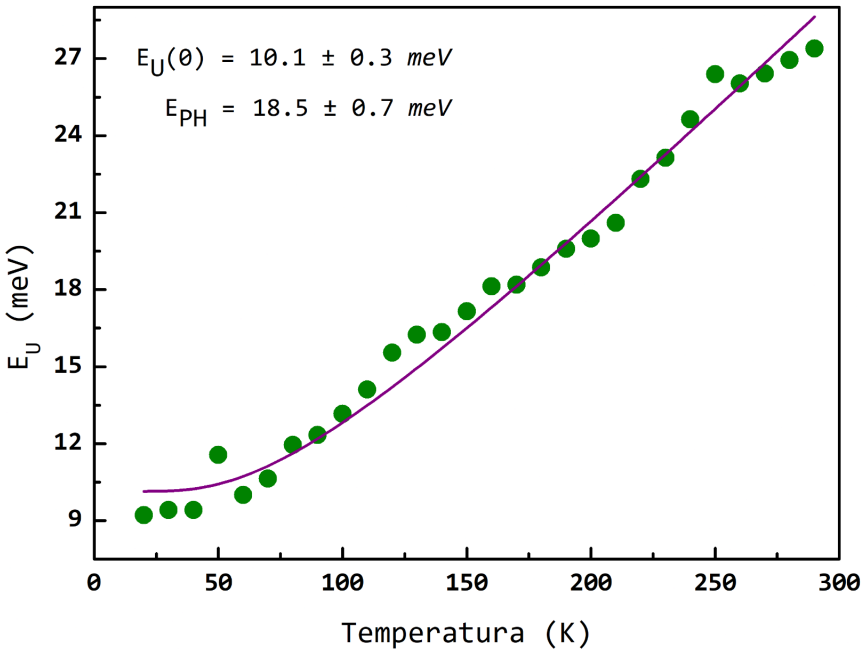


Figura 5.24: Energía de Urbach en función de la temperatura. Superpuesto ajuste correspondiente a la ecuación 2.30 presentando los parámetros resultantes $E_U(0)$ *y* E_{PH}.

5.2.2. Conclusiones de la caracterización óptica

El estudio de la caracterización óptica a bajas temperaturas de la muestra R de nanopartículas de $CsPbI_3$ permitió obtener el comportamiento de las propiedades excitónicas con la temperatura.

Los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia, analizados mediante la función de Elliott, ponen de manifiesto las contribuciones excitónicas incluso a temperatura ambiente, aunque de menor intensidad en comparación con $CsPbBr_3$. El ajuste se adapta de manera adecuada al primer estado excitónico ligado, sin embargo, se observan desviaciones a energías superiores, las cuales pueden atribuirse tanto a la contribución de niveles excitónicos de mayor orden como a las limitaciones del modelo empleado, que no los contempla.

La dependencia térmica de la energía de *band gap*, de la energía del excitón y de la posición del máximo de la fotoluminiscencia muestran un comportamiento

coherente entre sí, caracterizado por un corrimiento al rojo al disminuir la temperatura. Estos comportamientos son los esperados para este tipo de material.

El análisis del Stokes *shift* muestra una dependencia despreciable con la temperatura, de lo que se puede interpretar que los mecanismos de relajación de los excitones permanecen inalterados con la temperatura. Por otra parte, la energía de ligadura del excitón presenta un comportamiento no monótono con la temperatura. Este comportamiento es anómalo, y no ha sido reportado previamente para el $CsPbI_3$, podría estar asociado a características estructurales del material, en particular a la coexistencia de fases cristalinas, las cuales están vinculadas con la constante dieléctrica y en consecuencia con la energía de ligadura del excitón. Asimismo, no se puede descartar también la influencia de las limitaciones al modelo de Elliott al obtener este parámetro.

La energía de ligadura del excitón a temperatura ambiente resulta comparable o ligeramente superior a la energía térmica, lo que favorece la existencia de excitones estables en condiciones ambientales. Sin embargo, el del área integrada de la fotoluminiscencia mediante el modelo de Arrhenius brinda una energía de activación cercana a 25 *meV*, marcando que la disociación térmica de excitones juega un rol clave en la disminución de la emisión a temperaturas de operación.

El estudio del ensanchamiento del espectro de la fotoluminiscencia mediante el modelo de Segall permitió observar dos comportamientos, en donde a altas temperaturas domina la interacción con fonones ópticos, mientras que a bajas temperaturas lo hace el ensanchamiento inhomogéneo, esperado para este tipo de materiales. Los resultados obtenidos para la energía del fonón óptico longitudinal son consistentes con los extraídos a partir del análisis de la energía de Urbach.

Finalmente, el análisis del Stokes *shift* bajo el marco del modelo de Gurioli evidencia un apartamiento significativo respecto del comportamiento esperado para materiales altamente ordenados. Esta desviación, indica la presencia de desorden estructural que afecta la termalización excitónica, en concordancia con la evidencia estructural de mezcla de fases. Sin embargo, el bajo valor de la energía de Urbach a baja temperatura pone en discusión que, a pesar de las heterogeneidades, la muestra presenta una calidad cristalina en general buena.

En conjunto, los resultados obtenidos muestran que la muestra R, de nanopartículas de $CsPbI_3$ presenta una naturaleza excitónica compleja, en la cual la interacción electrón-fonón, el desorden estructural y la posible coexistencia de fases juegan un rol importante en el comportamiento de sus propiedades ópticas. Estos factores podrían estar estrechamente vinculados con la inusual estabilidad de sus propiedades ópticas observada en esta muestra, diferenciandola de otras mismas de $CsPbI_3$ reportados en la literatura.

6. Conclusiones finales

En esta tesis se estudiaron las propiedades estructurales y ópticas de perovskitas inorgánicas de halogenuros metálicos, particularmente películas delgadas de $CsPbBr_3$ y nanopartículas de $CsPbI_3$, con el objetivo de comprender cómo las condiciones de preparación, la morfología y la estructura cristalina influyen en su respuesta óptica y excitónica.

En el caso de las películas de $CsPbBr_3$ sintetizadas mediante *spin-coating*, los resultados de la difracción de rayos X evidenciaron la formación de la fase ortorrómbica característica sin presencia de fases secundarias, confirmando la adecuada calidad estructural de las películas obtenidas. El análisis del ancho de los picos de difracción permitió determinar un aumento monótono del tamaño de cristalita con el número de ciclos de deposición, alcanzando valores significativamente mayores que el radio de Bohr excitónico. Este resultado permite descartar la presencia de efectos de confinamiento cuántico y efectos de bordes de grano, indicando que las propiedades ópticas observadas están dominadas principalmente por las características intrínsecas del material y por la interacción excitón–fonón.

El estudio de la caracterización óptica dependiente de la temperatura reveló una contribución excitónica claramente identificable en los espectros de absorbancia incluso a temperatura ambiente, en estas perovskitas. A partir del análisis mediante la función de Elliott se determinaron parámetros fundamentales como la energía de *band gap* y la energía del excitón, las cuales presentan una dependencia con la temperatura consistente con la reportada para perovskitas halogenadas. En el caso de la energía de *band gap,* su comportamiento es contrario al observado en semiconductores tetragonales convencionales. El análisis de los espectros de fotoluminiscencia mostró un corrimiento al azul del máximo de emisión y un ensanchamiento progresivo del ancho espectral al aumentar la temperatura. Este comportamiento está dominado por las variaciones de *band gap*, aunque en menor medida pueden contribuir procesos de termalización excitónica y el acoplamiento excitón–fonón.

El modelado del ensanchamiento espectral mediante el modelo de Segall permitió identificar el rol dominante de los fonones ópticos a altas temperaturas y del ensanchamiento inhomogéneo a bajas temperaturas. Asimismo, el análisis del Stokes *shift* en el marco del modelo de Gurioli confirmó el origen excitónico de la emisión y la presencia de una banda excitónica inhomogéneamente ensanchada. En conjunto, los resultados muestran una fuerte correlación entre la calidad estructural de las películas y sus propiedades ópticas, destacando la muestra sintetizada con 5 ciclos de deposición como la que presenta menor desorden estructural y parámetros excitónicos.

En el caso de las nanopartículas de $CsPbI_3$ sintetizadas mediante el método de *hot injection*, la caracterización estructural mediante TEM y difracción de rayos X evidenció la formación de nanopartículas altamente cristalinas con tamaños promedio del orden de 27–29 *nm* y morfología predominantemente cúbica. El análisis estructural también permitió identificar la presencia de la fase perovskita negra ($\gamma - CsPbI_3$), responsable de la respuesta fotoluminiscente, así como la formación de la fase amarilla no perovskita ($\delta - CsPbI_3$), asociada a la degradación estructural del material a temperatura ambiente.

Entre las muestras estudiadas, la muestra R presenta un comportamiento particularmente interesante y destacable, caracterizado por la coexistencia de ambas fases cristalinas y por una estabilidad óptica notable incluso luego de largos periodos de almacenamiento. Este resultado sugiere que la coexistencia de fases podría desempeñar un rol relevante en la estabilización estructural y óptica del material, constituyendo un aspecto de interés para futuros estudios.

La caracterización óptica de la muestra R a bajas temperaturas evidenció la presencia de contribuciones excitónicas en los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia, aunque con menor intensidad relativa para la absorbancia que en el caso de $CsPbBr_3$. El análisis de la dependencia de la energía de *band gap* con la temperatura, la energía excitónica y el máximo de emisión mostró comportamientos coherentes y comparables para perovskitas, caracterizados por un corrimiento espectral.

El estudio de la energía de ligadura excitónica reveló un comportamiento no monótono con la temperatura, resultado que no ha sido reportado previamente para este material. El motivo podría estar asociado a la coexistencia de fases cristalinas observada estructuralmente. Asimismo, el análisis del ensanchamiento espectral mediante el modelo de Segall indicó nuevamente la contribución dominante de la interacción excitón–fonón a altas temperaturas y del ensanchamiento inhomogéneo a bajas temperaturas.

En términos generales, los resultados obtenidos en esta tesis ponen de manifiesto el rol central que juegan los excitones en las propiedades ópticas de las perovskitas halogenadas inorgánicas. Asimismo, evidencian que factores estructurales como el tamaño de cristalita, el desorden estructural y la coexistencia de fases cristalinas pueden influir significativamente en los procesos de recombinación y en la estabilidad óptica de estos materiales.

Finalmente, el estudio comparativo entre películas de $CsPbBr_3$ y nanopartículas de $CsPbI_3$ muestra que, si bien ambos sistemas presentan una respuesta óptica dominada por excitones, las diferencias en morfología, estabilidad de fase y grado de desorden estructural conducen a comportamientos ópticos distintos.

Estos resultados contribuyen a una mejor comprensión de los mecanismos físicos que gobiernan las propiedades ópticas de las perovskitas halogenadas y aportan información relevante para la optimización de estos materiales en aplicaciones optoelectrónicas.

7. Trabajos a futuro

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se identifican diversas líneas de investigación que permitirán profundizar en la comprensión de las propiedades estructurales y ópticas de las perovskitas halogenadas metálicas (MHPs), así como en los mecanismos que gobiernan su estabilidad y desempeño.

Una primera línea de trabajo consiste en realizar un estudio más detallado de las muestras iniciales de nanopartículas de $CsPbI_3$, con el objetivo de determinar cuantitativamente el porcentaje relativo de las distintas fases cristalinas presentes desde el inicio de la síntesis. Esta caracterización permitiría establecer correlaciones más precisas entre la composición de fases y las propiedades fotoluminiscentes observadas. En este marco, resulta particularmente importante e interesante analizar la evolución de dichas fases a lo largo del tiempo y bajo distintas condiciones ambientales, tales como temperatura, humedad o almacenamiento prolongado, con el fin de comprender los procesos de transformación estructural y degradación que afectan a estos materiales, y de esta forma, poder comprender lo que hay detrás de la particular alta estabilidad en el tiempo de la fase γ, visto en la muestra R.

De manera complementaria, se propone profundizar en la caracterización morfológica y estructural mediante estudios sistemáticos de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este tipo de análisis permitiría investigar con mayor detalle la posible formación de nanoestructuras anisotrópicas, como nanorods o nanohilos, así como su tamaño, distribución y concentración relativa dentro de las muestras. Comprender estas características resulta fundamental para establecer cómo la morfología y la coexistencia de distintas estructuras influyen en las propiedades fisicoquímicas y ópticas del material.

Asimismo, será de interés desarrollar estudios sistemáticos de degradación que permitan analizar la evolución de las propiedades estructurales y ópticas de las MHPs bajo diferentes condiciones ambientales. Este tipo de investigaciones es particularmente relevante para evaluar la estabilidad de estos materiales y su posible implementación en dispositivos optoelectrónicos.

En el marco de un futuro trabajo doctoral, se propone profundizar y ampliar estas líneas de investigación. En particular, se continuará con el estudio de los mecanismos de degradación, incluyendo la influencia del tamaño de partícula, la morfología y las condiciones ambientales.

Otra línea de investigación estará orientada a la síntesis y estudio de nanopartículas de menor tamaño, con el objetivo de explorar cómo el confinamiento cuántico y la reducción dimensional influyen en las propiedades ópticas y excitónicas de estos materiales.

Por otra parte, se plantea investigar la síntesis de perovskitas halogenadas metálicas que incorporen plomo reciclado proveniente de baterías eléctricas. Esta línea de trabajo busca abordar la problemática ambiental asociada al plomo, un material altamente contaminante y tóxico para los seres humanos, explorando la posibilidad de utilizarlo en la síntesis de nuevos materiales funcionales.

Finalmente, se propone iniciar el estudio de monocristales de MHPs. Hasta el momento, gran parte de las investigaciones se han centrado en materiales en forma de películas delgadas o nanopartículas dispersas en solución. El análisis de monocristales permitiría comparar sus propiedades estructurales y ópticas con las observadas en los sistemas previamente estudiados, así como evaluar si presentan una mayor estabilidad y una menor influencia de defectos estructurales.

En conjunto, estas líneas de investigación permitirán profundizar en la comprensión de los fenómenos físicos que gobiernan el comportamiento de las perovskitas halogenadas metálicas, contribuyendo al desarrollo de materiales más estables y diversificados.

8. Referencias bibliográficas

[1] Jiang, Y., Wang, X., & Pan, A. (2019). Properties of excitons and photogenerated charge carriers in metal halide perovskites. *Advanced Materials*, *31*(47), 1806671.

[2] Snaith, H. J. (2018). Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nature materials*, *17*(5), 372-376.

[3] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, *131*(17), 6050-6051.

[4] Huang, C. Y., Zou, C., Mao, C., Corp, K. L., Yao, Y. C., Lee, Y. J., ... & Lin, L. Y. (2017). CsPbBr3 perovskite quantum dot vertical cavity lasers with low threshold and high stability. *Acs Photonics*, *4*(9), 2281-2289.

[5] Xu, Y., Chen, Q., Zhang, C., Wang, R., Wu, H., Zhang, X., ... & Xiao, M. (2016). Two-photon-pumped perovskite semiconductor nanocrystal lasers. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(11), 3761-3768.

[6] Zhu, H., Fu, Y., Meng, F., Wu, X., Gong, Z., Ding, Q., ... & Zhu, X. Y. (2015). Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. *Nature materials*, *14*(6), 636-642.

[7] Polushkin, A. S., Tiguntseva, E. Y., Pushkarev, A. P., & Makarov, S. V. (2020). Single-particle perovskite lasers: from material properties to cavity design. *Nanophotonics*, *9*(3), 599-610.

[8] Zhang, X., Wang, W., Xu, B., Liu, S., Dai, H., Bian, D., ... & Sun, X. W. (2017). Thin film perovskite light-emitting diode based on CsPbBr3 powders and interfacial engineering. *Nano Energy*, *37*, 40-45.

[9] Di, X., Hu, Z., Jiang, J., He, M., Zhou, L., Xiang, W., & Liang, X. (2017). Use of long-term stable CsPbBr 3 perovskite quantum dots in phospho-silicate glass for highly efficient white LEDs. *Chemical Communications*, *53*(80), 11068-11071.

[10] Xiao, Z., Kerner, R. A., Zhao, L., Tran, N. L., Lee, K. M., Koh, T. W., ... & Rand, B. P. (2017). Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites. *Nature Photonics*, *11*(2), 108-115.

[11] Adinolfi, V., Ouellette, O., Saidaminov, M. I., Walters, G., Abdelhady, A. L., Bakr, O. M., & Sargent, E. H. (2016). Fast and sensitive solution-processed visible-blind perovskite UV photodetectors. *Adv. Mater*, *28*(33), 7264-7268.

[12] Yu, J., Chen, X., Wang, Y., Zhou, H., Xue, M., Xu, Y., ... & Wang, H. (2016). A high-performance self-powered broadband photodetector based on a CH3NH3PbI3 perovskite/ZnO nanorod array heterostructure. *Journal of Materials Chemistry C*, *4*(30), 7302-7308.

[13] Hu, X., Zhang, X., Liang, L., Bao, J., Li, S., Yang, W., & Xie, Y. (2014). High-performance flexible broadband photodetector based on organolead halide perovskite. *Advanced Functional Materials*, *24*(46), 7373-7380.

[14] Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D., Peters, J. A., Liu, Z., Sebastian, M., Im, J., ... & Kanatzidis, M. G. (2013). Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr3: a new material for high-energy radiation detection. *Crystal growth & design*, *13*(7), 2722-2727.

[15] Nayak, P. K., Mahesh, S., Snaith, H. J., & Cahen, D. (2019). Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art. *Nature Reviews Materials*, *4*(4), 269-285.

[16] Green, M. A., & Ho-Baillie, A. (2017). Perovskite solar cells: the birth of a new era in photovoltaics. *ACS Energy Letters*, *2*(4), 822-830.

[17] Spanopoulos, I., Ke, W., & Kanatzidis, M. G. (2021). In quest of environmentally stable perovskite solar cells: a perspective. *Helvetica Chimica Acta*, *104*(1), e2000173.

[18] Roy, P., Sinha, N. K., Tiwari, S., & Khare, A. (2020). A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. *Solar Energy*, *198*, 665-688.

[19] Sutton, R. J., Eperon, G. E., Miranda, L., Parrott, E. S., Kamino, B. A., Patel, J. B., ... & Snaith, H. J. (2016). Bandgap-tunable cesium lead halide perovskites with high thermal stability for efficient solar cells. *Advanced Energy Materials*, *6*(8), 1502458.

[20] Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., ... & Kovalenko, M. V. (2015). Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX3, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano letters*, *15*(6), 3692-3696.

[21] Liu, F., Zhang, Y., Ding, C., Kobayashi, S., Izuishi, T., Nakazawa, N., ... & Shen, Q. (2017). Highly luminescent phase-stable CsPbI3 perovskite quantum dots achieving near 100% absolute photoluminescence quantum yield. *ACS nano*, *11*(10), 10373-10383.

[22] Eperon, G. E., Paternò, G. M., Sutton, R. J., Zampetti, A., Haghighirad, A. A., Cacialli, F., & Snaith, H. J. (2015). Inorganic caesium lead iodide perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(39), 19688-19695.

[23] Gao, L. K., & Tang, Y. L. (2021). Theoretical study on the carrier mobility and optical properties of CsPbI3 by DFT. *ACS omega*, *6*(17), 11545-11555.

[24] Akkerman, Q. A., Rainò, G., Kovalenko, M. V., & Manna, L. (2018). Genesis, challenges and opportunities for colloidal lead halide perovskite nanocrystals. *Nature materials*, *17*(5), 394-405.

[25] Li, Y., Zhang, C., Zhang, X., Huang, D., Shen, Q., Cheng, Y., & Huang, W. (2017). Intrinsic point defects in inorganic perovskite CsPbI3 from first-principles prediction. *Applied Physics Letters*, *111*(16).

[26] Ramírez, D., Riveros, G., Díaz, P., Verdugo, J., Núñez, G., Lizama, S., ... & Idigoras, J. (2020). Electrochemically Assisted Growth of CsPbBr3-Based Solar Cells Without Selective Contacts. *ChemElectroChem*, *7*(19), 3961-3968.

[27] Castañeda, J. A., Nagamine, G., Yassitepe, E., Bonato, L. G., Voznyy, O., Hoogland, S., ... & Padilha, L. A. (2016). Efficient biexciton interaction in perovskite quantum dots under weak and strong confinement. ACS nano, 10(9), 8603-8609.

[28] Saidaminov, M. I., Haque, M. A., Almutlaq, J., Sarmah, S., Miao, X. H., Begum, R., ... & Bakr, O. M. (2017). Inorganic lead halide perovskite single crystals: phase-selective low-temperature growth, carrier transport properties, and self-powered photodetection. *Advanced Optical Materials*, *5*(2), 1600704.

[29] Akbulatov, A. F., Frolova, L. A., Dremova, N. N., Zhidkov, I., Martynenko, V. M., Tsarev, S. A., ... & Troshin, P. A. (2019). Light or heat: what is killing lead halide perovskites under solar cell operation conditions?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *11*(1), 333-339.

[30] Xuan, T., Guo, S., Bai, W., Zhou, T., Wang, L., & Xie, R. J. (2022). Ultrastable and highly efficient green-emitting perovskite quantum dot composites for Mini-LED displays or backlights. *Nano Energy*, *95*, 107003.

[31] Yao, Z., Bi, C., Liu, A., Zhang, M., & Tian, J. (2022). High brightness and stability pure-blue perovskite light-emitting diodes based on a novel structural quantum-dot film. *Nano Energy*, *95*, 106974.

[32] Kulbak, M., Cahen, D., & Hodes, G. (2015). How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr3 cells. *The journal of physical chemistry letters*, *6*(13), 2452-2456.

[33] Kulbak, M., Gupta, S., Kedem, N., Levine, I., Bendikov, T., Hodes, G., & Cahen, D. (2016). Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, *7*(1), 167-172.

[34] Liang, J., Wang, C., Wang, Y., Xu, Z., Lu, Z., Ma, Y., ... & Liu, J. (2016). All-inorganic perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(49), 15829-15832.

[35] Chang, X., Li, W., Zhu, L., Liu, H., Geng, H., Xiang, S., ... & Chen, H. (2016). Carbon-based CsPbBr3 perovskite solar cells: all-ambient processes and high thermal stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(49), 33649-33655.

[36] Beal, R. E., Slotcavage, D. J., Leijtens, T., Bowring, A. R., Belisle, R. A., Nguyen, W. H., ... & McGehee, M. D. (2016). Cesium lead halide perovskites with

improved stability for tandem solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, *7*(5), 746-751.

[37] Habisreutinger, S. N., McMeekin, D. P., Snaith, H. J., & Nicholas, R. J. (2016). Research Update: Strategies for improving the stability of perovskite solar cells. *Apl Materials*, *4*(9).

[38] Duan, J., Zhao, Y., He, B., & Tang, Q. (2018). High-purity inorganic perovskite films for solar cells with 9.72% efficiency. *Angewandte chemie international edition*, *57*(14), 3787-3791.

[39] Chen, L., Yuan, S., Chen, A., Liu, C., Tong, H., & Zeng, H. (2022). Highly luminescent lead bromine perovskite via fast and eco-friendly water-assisted mechanochemical method. *Optical Materials*, *127*, 112289.

[40] Ullah, S., Wang, J., Yang, P., Liu, L., Yang, S. E., Xia, T., ... & Chen, Y. (2021). All-inorganic CsPbBr 3 perovskite: a promising choice for photovoltaics. *Materials Advances*, *2*(2), 646-683.

[41] Pankove, J. I. (2012). *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation.

[42] Sapoval, B., & Hermann, C. (2003). *Physics of semiconductors*. Springer Science & Business Media.

[43] Stenzel, O. (2005). *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[44] D'innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M. J., Kandada, A. R. S., Stranks, S. D., Lee, M. M., ... & Petrozza, A. (2014). Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature communications*, *5*(1), 3586.

[45] Baranowski, M., & Plochocka, P. (2020). Excitons in metal-halide perovskites. *Advanced Energy Materials*, *10*(26), 1903659.

[46] Fox, M. (2010). *Optical properties of solids* (Vol. 3). Oxford university press.

[47] Shinde, A., Gahlaut, R., & Mahamuni, S. (2017). Low-temperature photoluminescence studies of CsPbBr3 quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(27), 14872-14878.

[48] Li, X., Wu, Y., Zhang, S., Cai, B., Gu, Y., Song, J., & Zeng, H. (2016). CsPbX3 quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, *26*(15), 2435-2445.

[49] Chen, X., Lu, H., Yang, Y., & Beard, M. C. (2018). Excitonic effects in methylammonium lead halide perovskites. *The journal of physical chemistry letters*, *9*(10), 2595-2603.

[50] Ruf, F., Aygüler, M. F., Giesbrecht, N., Rendenbach, B., Magin, A., Docampo, P., ... & Hetterich, M. (2019). Temperature-dependent studies of exciton binding energy and phase-transition suppression in (Cs, FA, MA) Pb (I, Br) 3 perovskites. *Apl Materials*, *7*(3).

[51] Wolf, C., & Lee, T. W. (2018). Exciton and lattice dynamics in low-temperature processable CsPbBr3 thin-films. *Materials today energy*, *7*, 199-207.

[52] Rudin, S., Reinecke, T. L., & Segall, B. (1990). Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. *Physical Review B*, *42*(17), 11218.

[53] Zhang, X. B., Taliercio, T., Kolliakos, S., & Lefebvre, P. (2001). Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *13*(32), 7053-7074.

[54] Saran, R., Heuer-Jungemann, A., Kanaras, A. G., & Curry, R. J. (2017). Giant bandgap renormalization and exciton–phonon scattering in perovskite nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, *5*(17), 1700231.

[55] Ahumada-Lazo, R., Saran, R., Woolland, O., Jia, Y., Kyriazi, M. E., Kanaras, A. G., ... & Curry, R. J. (2021). Exciton effects in perovskite nanocrystals. *Journal of Physics: Photonics*, *3*(2), 021002.

[56] Hoye, R. L., Hidalgo, J., Jagt, R. A., Correa-Baena, J. P., Fix, T., & MacManus-Driscoll, J. L. (2022). The role of dimensionality on the optoelectronic properties of oxide and halide perovskites, and their halide derivatives. *Advanced Energy Materials*, *12*(4), 2100499.

[57] Wright, A. D., Verdi, C., Milot, R. L., Eperon, G. E., Pérez-Osorio, M. A., Snaith, H. J., ... & Herz, L. M. (2016). Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nature communications*, *7*(1), 11755.

[58] De Wolf, S., Holovsky, J., Moon, S. J., Loper, P., Niesen, B., Ledinsky, M., ... & Ballif, C. (2014). Organometallic halide perovskites: sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance. *The journal of physical chemistry letters*, *5*(6), 1035-1039.

[59] Dey, A., Rathod, P., & Kabra, D. (2018). Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr3 nanocrystals. *Advanced Optical Materials*, *6*(11), 1800109.

[60] Brennan, M. C., Herr, J. E., Nguyen-Beck, T. S., Zinna, J., Draguta, S., Rouvimov, S., ... & Kuno, M. (2017). Origin of the size-dependent stokes shift in CsPbBr3 perovskite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(35), 12201-12208.

[61] Brennan, M. C., Forde, A., Zhukovskyi, M., Baublis, A. J., Morozov, Y. V., Zhang, S., ... & Kuno, M. (2020). Universal size-dependent Stokes shifts in lead halide perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *11*(13), 4937-4944.

[62] Sebastian, M., Peters, J. A., Stoumpos, C. C., Im, J., Kostina, S. S., Liu, Z., ... & Wessels, B. W. (2015). Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr 3 and CsPbCl 3. *Physical Review B*, *92*(23), 235210.

[63] Peters, J. A., Liu, Z., Bulgin, O., He, Y., Klepov, V., De Siena, M., ... & Wessels, B. W. (2023). Excitons in CsPbBr3 halide perovskites. In *Metal-Halide Perovskite*

Semiconductors: From Physical Properties to Opto-electronic Devices and X-ray Sensors (pp. 73-88). Cham: Springer International Publishing.

[64] Kalt, H., & Klingshirn, C. F. (2024). Semiconductor Optics 2. In *Semiconductor Optics 2*. Springer International Publishing Cham.

[65] Pan, F., Li, J., Ma, X., Nie, Y., Liu, B., & Ye, H. (2022). Free and self-trapped exciton emission in perovskite CsPbBr 3 microcrystals. *RSC advances*, *12*(2), 1035-1042.

[66] Kovalenko, M. V., Protesescu, L., & Bodnarchuk, M. I. (2017). Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science*, *358*(6364), 745-750.

[67] Motti, S. G., Krieg, F., Ramadan, A. J., Patel, J. B., Snaith, H. J., Kovalenko, M. V., ... & Herz, L. M. (2020). CsPbBr3 nanocrystal films: Deviations from bulk vibrational and optoelectronic properties. *Advanced Functional Materials*, *30*(19), 1909904.

[68] Shcherbakov-Wu, W., Sercel, P. C., Krieg, F., Kovalenko, M. V., & Tisdale, W. A. (2021). Temperature-independent dielectric constant in CsPbBr3 nanocrystals revealed by linear absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *12*(33), 8088-8095.

[69] Pan, L., & Zhu, G. (Eds.). (2016). *Perovskite materials: synthesis, characterisation, properties, and applications*. BoD–Books on Demand.

[70] Scherrer, L. (2025). *Development of an inorganic perovskite absorber on a large surface, stable, efficient and compatible with tandem devices* (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).

[71] NREL. (s. f.). *Best research-cell efficiency chart*. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency

[72] Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A. A., ... & Snaith, H. J. (2014). Lead-free organic–inorganic tin halide

perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, *7*(9), 3061-3068.

[73] Babayigit, A., Ethirajan, A., Muller, M., & Conings, B. (2016). Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature materials*, *15*(3), 247-251.

[74] Wang, X., Zhang, T., Lou, Y., & Zhao, Y. (2019). All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications. *Materials chemistry frontiers*, *3*(3), 365-375.

[75] Gau, D. L., Galain, I., Aguiar, I., & Marotti, R. E. (2023). Origin of photoluminescence and experimental determination of exciton binding energy, exciton-phonon interaction, and urbach energy in γ-CsPbI3 nanoparticles. *Journal of Luminescence*, *257*, 119765.

[76] Yu, P. Y., & Cardona, M. (2010). Optical properties I. In *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (pp. 243-344). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

[77] Vij, D. R. (Ed.). (2012). *Luminescence of solids*. Springer Science & Business Media.

[78] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *science*, *338*(6107), 643-647.

[79] Singh, J. (2007). *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge University Press.

[80] Kalt, H., & Klingshirn, C. (2019). *Semiconductor Optics* (Vol. 20). Boston, USA: Springer.

[81] Ruf, F. (2020). *Excitonic Effects and Bandgap Instabilities in Perovskite Solar Cells*. KIT Scientific Publishing.

[82] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons.

[83] Elliott, R. J. (1957). Intensity of optical absorption by excitons. *Physical Review*, *108*(6), 1384.

[84] Pelant, I., & Valenta, J. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press.

[85] Varshni, Y. P. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *physica*, *34*(1), 149-154.

[86] Francisco-López, A., Charles, B., Weber, O. J., Alonso, M. I., Garriga, M., Campoy-Quiles, M., ... & Goñi, A. R. (2019). Equal footing of thermal expansion and electron–phonon interaction in the temperature dependence of lead halide perovskite band gaps. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *10*(11), 2971-2977.

[87] Xu, J., Yu, S., Shang, X., & Chen, X. (2023). Temperature dependence of bandgap in lead-halide perovskites with corner-sharing octahedra. *Advanced Photonics Research*, *4*(1), 2200193.

[88] Yu, C., Chen, Z., J Wang, J., Pfenninger, W., Vockic, N., Kenney, J. T., & Shum, K. (2011). Temperature dependence of the band gap of perovskite semiconductor compound CsSnI3. *Journal of Applied Physics*, *110*(6).

[89] Spera, E. L., Pereyra, C. J., Gau, D. L., Berruet, M., & Marotti, R. E. (2024). Excitonic optical properties of CH3NH3PbI3 perovskite and its dependence with temperature: EL Spera et al. *MRS Advances*, *9*(2), 39-44.

[90] Lautenschlager, P., Allen, P. B., & Cardona, M. (1985). Temperature dependence of band gaps in Si and Ge. *Physical Review B*, *31*(4), 2163.

[91] Olguın, D., Cardona, M., & Cantarero, A. (2002). Electron–phonon effects on the direct band gap in semiconductors: LCAO calculations. *Solid state communications*, *122*(11), 575-589.

[92] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics.* Cengage Learning

[93] Kitai, A. (Ed.). (2008). *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons.

[94] Gau, D. L., Ramirez, D., Iikawa, F., Riveros, G., Diaz, P., Verdugo, J., ... & Marotti, R. E. (2022). Photophysical and photoelectrochemical properties of CsPbBr3 films grown by electrochemically assisted deposition. *ChemPhysChem*, *23*(19), e202200286.

[95] Singh, J. (2013). *Excitation energy transfer processes in condensed matter: theory and applications*. Springer Science & Business Media.

[96] Segall, B., & Mahan, G. D. (1968). Phonon-assisted recombination of free excitons in compound semiconductors. *Physical Review*, *171*(3), 935.

[97] Gull, S., Jamil, M. H., Zhang, X., Kwok, H. S., & Li, G. (2022). Stokes shift in inorganic lead halide perovskites: Current status and perspective. *ChemistryOpen*, *11*(3), e202100285.

[98] Gurioli, M., Vinattieri, A., Martinez-Pastor, J., & Colocci, M. (1994). Exciton thermalization in quantum-well structures. *Physical Review B*, *50*(16), 11817.

[99] Urbach, F. (1953). The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Physical review*, *92*(5), 1324.

[100] Zeiske, S., Sandberg, O. J., Zarrabi, N., Wolff, C. M., Raoufi, M., Peña-Camargo, F., ... & Armin, A. (2022). Static disorder in lead halide perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *13*(31), 7280-7285.

[101] Pejova, B., Abay, B., & Bineva, I. (2010). Temperature dependence of the band-gap energy and sub-band-gap absorption tails in strongly quantized ZnSe nanocrystals deposited as thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(36), 15280-15291.

[102] Skettrup, T. (1978). Urbach's rule derived from thermal fluctuations in the band-gap energy. *Physical review B*, *18*(6), 2622.

[103] Grein, C. H., & John, S. (1989). Temperature dependence of the Urbach optical absorption edge: A theory of multiple phonon absorption and emission sidebands. *Physical Review B*, *39*(2), 1140.

[104] Valastro, S., Gavranovic, S., Deretzis, I., Vala, M., Smecca, E., La Magna, A., ... & Mannino, G. (2024). Temperature-dependent excitonic band gap in lead-free bismuth halide low-dimensional perovskite single crystals. *Advanced Optical Materials*, *12*(11), 2302397.

[105] Ledinsky, M., Schönfeldová, T., Holovský, J., Aydin, E., Hájková, Z., Landová, L., ... & De Wolf, S. (2019). Temperature dependence of the urbach energy in lead iodide perovskites. *The journal of physical chemistry letters*, *10*(6), 1368-1373.

[106] Ugur, E., Ledinský, M., Allen, T. G., Holovský, J., Vlk, A., & De Wolf, S. (2022). Life on the Urbach edge. *The journal of physical chemistry letters*, *13*(33), 7702-7711.

[107] Yao, Z., Bi, C., Liu, A., Zhang, M., & Tian, J. (2022). High brightness and stability pure-blue perovskite light-emitting diodes based on a novel structural quantum-dot film. Nano Energy, 95, 106974.

[108] Kulbak, M., Cahen, D., & Hodes, G. (2015). How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr3 cells. The journal of physical chemistry letters, 6(13), 2452-2456.

[109] Liang, J., Wang, C., Wang, Y., Xu, Z., Lu, Z., Ma, Y., ... & Liu, J. (2016). All-inorganic perovskite solar cells. Journal of the American Chemical Society, 138(49), 15829-15832.

[110] Ullah, S., Wang, J., Yang, P., Liu, L., Yang, S. E., Xia, T., ... & Chen, Y. (2021). All-inorganic CsPbBr 3 perovskite: a promising choice for photovoltaics. Materials Advances, 2(2), 646-683.

[111] Cullity, B. D., & Smoluchowski, R. J. P. T. (1957). Elements of X‐ray Diffraction. Physics Today, 10(3), 50-50.

[112] Sun, S., Yuan, D., Xu, Y., Wang, A., & Deng, Z. (2016). Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature. ACS nano, 10(3), 3648-3657.

[113] Kovalenko, M. V., Protesescu, L., & Bodnarchuk, M. I. (2017). Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. Science, 358(6364), 745-750.

[114] Singh, S., Li, C., Panzer, F., Narasimhan, K. L., Graeser, A., Gujar, T. P., ... & Kabra, D. (2016). Effect of thermal and structural disorder on the electronic structure of hybrid perovskite semiconductor CH3NH3PbI3. The journal of physical chemistry letters, 7(15), 3014-3021.

[115] Gau de León, D. (2023). Temperature-dependent optical characterization of inorganic lead halide perovskites: an in-depth study of fundamental processes.

[116] Gau, D. L., Ramirez, D., Riveros, G., Díaz, P., Verdugo, J., Núñez, G., ... & Marotti, R. E. (2024). Excitonic origin of the optical properties of CsPbBr3. Optical Materials, 157, 116316.