

Síntesis y caracterización de perovskitas con reducción o ausencia de plomo para películas  
empleadas en aplicaciones de celdas solares

Jose Carlos Bonivento Mejía y Julián Enrique Vargas Zárate

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniero Químico  
Pasantía de Investigación

Directora

Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctora en Ingeniería Química

Codirectoras

María Teresa Colomer Bas

Doctora en Ciencias Químicas

María Soledad Faraldos Izquierdo

Doctora en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

### **Agradecimientos**

En primer lugar, queremos agradecer a Dios por habernos dado la fortaleza y perseverancia para culminar esta etapa de nuestras vidas. Sin Su guía y bendiciones, este logro no habría sido posible.

A nuestros padres, por su amor incondicional, apoyo constante y por ser un pilar fundamental a lo largo de nuestra vida académica. Gracias por creer en nosotros, motivarnos a seguir adelante y por todos los sacrificios que han hecho para que hoy podamos alcanzar este objetivo.

A nuestra directora y codirectoras de trabajo de grado, las Dras. Luz Marina Ballesteros, María Teresa Colomer y Maria Soledad Faraldos, por su valiosa orientación, paciencia y dedicación durante el desarrollo de este proyecto. Sus sugerencias y conocimientos han sido clave para la finalización exitosa de este trabajo.

A nuestros amigos y compañeros de estudio, por su compañía, por los buenos momentos compartidos y por estar siempre dispuestos a brindar su ayuda cuando era esencial. Su amistad ha sido un gran apoyo en este proceso.

A todas las personas de los Institutos de Cerámica y Vidrio, y de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, por hacernos sentir como en casa y brindarnos su apoyo durante la realización de nuestro trabajo. Su hospitalidad y colaboración fueron fundamentales para el éxito de este proyecto.

Finalmente, queremos expresar nuestra gratitud a la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por brindarnos las herramientas necesarias para formarnos profesionalmente y permitirnos crecer tanto a nivel académico como personal.

## Tabla de contenido

<b>Introducción</b> .....	8
<b>1. Objetivos</b> .....	10
<b>1.1 Objetivo general</b> .....	10
<b>1.2 Objetivos específicos</b> .....	10
<b>2. Estado del arte</b> .....	10
<b>3. Metodología</b> .....	13
<b>3.1 Materiales</b> .....	13
<b>3.2 Síntesis mecanoquímica</b> .....	14
<b>3.3 Pruebas de dispersión/estabilidad en distintos solventes de los polvos obtenidos..</b>	15
<b>3.4 Molienda de las perovskitas sintetizadas</b> .....	16
<b>3.5 Métodos de caracterización</b> .....	17
<b>3.6 Elaboración de películas mediante “drop casting”</b> .....	18
<b>4. Resultados</b> .....	19
<b>4.1 Patrones de difracción de rayos X (DRX)</b> .....	19
<b>4.2 Estudio de la dispersión/estabilidad en distintos solventes de los polvos obtenidos</b> 22	
<b>4.3 Estudio de distribución de tamaño de agregados</b> .....	24
<b>4.4 Análisis de imágenes MEB con emisión de campo</b> .....	27
<b>4.5 Estudio de molienda</b> .....	32
<b>4.6 Análisis termogravimétrico</b> .....	39
<b>4.7 Análisis de imagen MEB de la película de perovskita</b> .....	41
<b>5. Conclusiones</b> .....	42
<b>6. Recomendaciones</b> .....	43
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	44

### Lista de tablas

<b>Tabla 1</b> Cristalografía de perovskitas tipo $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ .....	12
<b>Tabla 2</b> Cantidades (g) estequiométricas de los precursores para la síntesis de las perovskitas .	15
<b>Tabla 3</b> Evaluación de dispersión/estabilidad de perovskitas en varios solventes .....	22
<b>Tabla 4</b> Percentiles en $\mu\text{m}$ del porcentaje en volumen de las perovskitas en diferentes tiempos de síntesis.....	25
<b>Tabla 5</b> Porcentaje de datos presentes en los percentiles de DL de las perovskitas con 1 y 10 horas de síntesis. ....	31
<b>Tabla 6</b> Percentiles en $\mu\text{m}$ del porcentaje en volumen de las distribuciones de las perovskitas sintetizadas durante 10 horas para diferentes tiempos de molienda .....	35
<b>Tabla 7</b> Porcentaje atómico promedio del análisis puntual por EDS de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos.....	36
<b>Tabla 8</b> Porcentaje de datos presentes en los percentiles de DL de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos.....	38

### Lista de figuras

<b>Figura 1</b> Diagrama esquemático de una celda solar de perovskita. Fluorine-doped Tin Oxide (FTO), Dioxide de Titanium ( $\text{TiO}_2$ ), Perovskite (PVK), Hole Transport Layer (HTL), Hole Transport Membrane (HTM) y Gold (Au).....	9
<b>Figura 2</b> Ejemplos de sistemas cristalinos de perovskitas .....	12
<b>Figura 3</b> Imagen del montaje para la síntesis mecanoquímica: a) caja de guantes, b) molino planetario de bolas, c) recipiente con los precursores y d) recipiente con la perovskita sintetizada .....	15
<b>Figura 4</b> Pruebas de dispersión/estabilidad con las distintas composiciones de perovskitas .....	16
<b>Figura 5</b> Equipos empleados en la experimentación: a) centrífuga de alta velocidad refrigerada, b) microscopio electrónico de barrido S-4700, c) equipo de metalizado de polvos, d) equipo de difracción láser, e) termobalanza y f) microscopio electrónico de barrido TM-1000 .....	18
<b>Figura 6</b> Película de perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada en 10 horas y molida 40 minutos elaborada mediante la técnica de “drop casting”.....	19
<b>Figura 7</b> Patrones de DRX de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada a 1, 4 y 10 horas. ....	20
<b>Figura 8</b> Patrones de DRX de la perovskita $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ sintetizada en 1, 4 y 10 horas.....	21
<b>Figura 9</b> Patrones de DRX de la perovskita $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ sintetizada en 1, 4 y 10 horas... ..	22
<b>Figura 10</b> Distribuciones de tamaño de agregados de las perovskitas durante 1,4 y 10 horas de síntesis: a) $\text{CsSnBr}_3$ , b) $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ y c) $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ .....	24
<b>Figura 11</b> Imágenes MEB de perovskitas: $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante a) 10 horas y b) 1 hora, $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ sintetizada durante c)10 horas y d)1 hora y $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ sintetizada durante e) 10 horas y f) 1 hora. ....	28
<b>Figura 12</b> Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis .....	29
<b>Figura 13</b> Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis .....	30
<b>Figura 14</b> Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis.....	31
<b>Figura 15</b> Estudio de la molienda de perovskitas durante 20 minutos .....	33
<b>Figura 16</b> Estudio de la molienda de perovskitas durante 40 minutos .....	34
<b>Figura 17</b> Estudio de la molienda de perovskitas durante 60 minutos .....	35
<b>Figura 18</b> Análisis EDS de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos.....	36
<b>Figura 19</b> Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos .....	38
<b>Figura 20</b> Análisis termogravimétrico de diferentes composiciones de perovskita con 1 hora de síntesis en a) aire y b) $\text{N}_2$ .....	39
<b>Figura 21</b> Imagen MEB de película de la perovskita $\text{CsSnBr}_3$ sintetizada durante 10 horas y molida 40 minutos.....	41

## Resumen

**Título:** Síntesis y caracterización de perovskitas con reducción o ausencia de plomo para películas empleadas en aplicaciones de celdas solares.\*

**Autores:** Jose Carlos Bonivento Mejía y Julián Enrique Vargas Zárate.\*\*

**Palabras clave:** Celda Solar, perovskita, mecano-síntesis,  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ ,  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ .

**Descripción:** Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de perovskitas con reducción o ausencia de plomo, para su uso en aplicaciones de celdas solares. Se emplea la mecano-síntesis, una técnica sin disolventes que permite la obtención de perovskitas estables de manera rápida y eficiente, con un menor impacto ambiental en comparación con los métodos tradicionales. Las composiciones estudiadas incluyen  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ ,  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , todas sintetizadas bajo tiempos de 1, 4 y 10 horas, evaluando sus propiedades estructurales, microestructurales, estabilidad térmica y la distribución de tamaño de los agregados mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS), difracción láser (DL) y análisis termogravimétrico (TG). Los resultados mostraron que, la perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  exhibió una excelente estabilidad térmica, siendo la menos estable la perovskita  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , lo que limita su aplicación en condiciones extremas.

Además, se encontró que el uso de isopropanol absoluto como solvente es el más adecuado para la posterior molienda húmeda y para la preparación de suspensiones, puesto que respeta la estabilidad química de las perovskitas. Se destacan también los resultados positivos del proceso de molienda en medio húmedo para reducir los tamaños de agregado y así obtener películas homogéneas y de tamaño de partícula controlado, lo que es crucial para la eficiencia en celdas solares. El trabajo concluye que la mecano-síntesis es una técnica viable para la producción de perovskitas que podrían, en un futuro, reemplazar las basadas en plomo, contribuyendo así al desarrollo de tecnologías solares más eficientes y ecológicas.

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dra. Luz Marina Ballesteros Rueda. (luzmabal@uis.edu.co)

### Abstract

**Title:** Synthesis and characterization of lead-reduced or lead-free perovskites for films used in solar cell applications.

**Authors:** Jose Carlos Bonivento Mejía and Julián Enrique Vargas Zárate.

**Keywords:** Solar cell, perovskite, mechanosynthesis,  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ ,  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ .

**Description:** This work focuses on the synthesis and characterization of lead-reduced or lead-free perovskites for use in solar cell applications. Mechanosynthesis, a solvent-free technique, is employed to obtain stable perovskites quickly and efficiently, with a lower environmental impact compared to traditional methods. The compositions studied include  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  and  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , all synthesized over periods of 1, 4, and 10 hours, evaluating their structural, microstructural, thermal stability properties, and aggregate size distribution using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS), laser diffraction (LD), and thermogravimetric analysis (TG) techniques. The results showed that  $\text{CsSnBr}_3$  perovskite exhibited excellent thermal stability, while  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  was the least stable, which limits its application under extreme conditions.

Furthermore, it was found that absolute isopropanol is the most suitable solvent for subsequent wet grinding and for preparing suspensions, as it preserves the chemical stability of the perovskites. Positive results were also highlighted for the wet grinding process in reducing aggregate sizes, thus achieving homogeneous films with controlled particle size, which is crucial for solar cell efficiency. The work concludes that mechanosynthesis is a viable technique for producing perovskites that could, in the future, replace lead-based ones, thereby contributing to the development of more efficient and environmentally friendly solar technologies.

\*Degree Thesis

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda. (luzmabal@uis.edu.co)

## Introducción

La segunda mitad del siglo pasado y el actual siglo XXI han presenciado un rápido crecimiento en el consumo de energía, principalmente impulsado por el uso de combustibles fósiles. Este fenómeno plantea un reto crítico debido a las emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO<sub>2</sub>, que desempeñan un papel importante en el cambio climático ((IPCC), 2023). Esta situación ha llevado a una búsqueda activa de fuentes de energía alternativas, siendo la energía solar una opción de gran potencial para satisfacer las necesidades energéticas como una alternativa sostenible y prometedora (DeCarolis & LaRose, 2023). No obstante, su adopción a gran escala depende en gran medida de la fabricación de paneles solares más económicos, altamente eficientes y de larga duración.

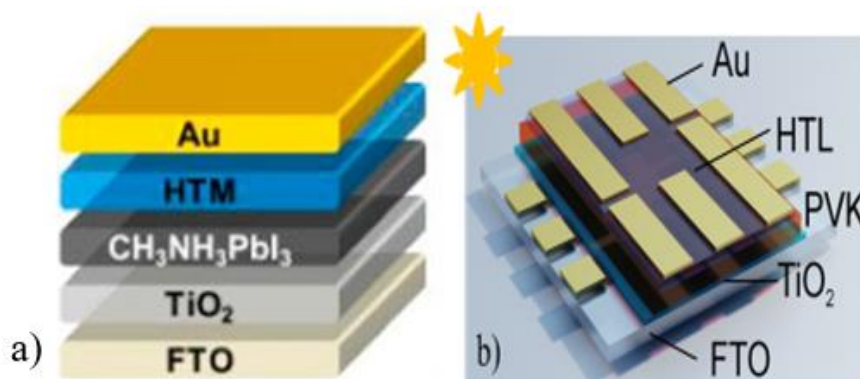
En este contexto, las celdas solares de perovskita (“PSC” por sus siglas en inglés) se presentan como una opción favorable debido a su alta eficiencia y capacidad para abordar problemas en la conversión de energía solar (Figura 1). Sin embargo, actualmente las perovskitas que han demostrado mejores resultados contienen plomo en su composición, metal considerado como altamente tóxico. Por otra parte, la estabilidad y la durabilidad de este tipo de dispositivos son muy susceptibles a las condiciones medioambientales como la humedad y el calor. Según los estándares internacionales, las celdas solares comerciales deben tener un rango de operación entre -40°C a 80°C, por lo que mejorar la resistencia a estas condiciones impulsa la necesidad de formular alternativas que sean sostenibles y que no provoquen efectos nocivos al medio ambiente (Kore et al., 2024).

Las perovskitas halogenadas han generado un gran interés en los últimos años debido a su potencial en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares, LED's y detectores de rayos X. Uno de los métodos más prometedores para sintetizarlas es la mecanosíntesis, una técnica sin uso

de solventes que presenta varias ventajas frente a los métodos tradicionales basados en soluciones permitiendo su escalabilidad industrial. Esta no solo aporta un enfoque más ecológico, sino que también facilita la creación de materiales con mayor estabilidad y mejores propiedades electrónicas, superando las limitaciones de solubilidad de otros métodos. En la mecano-síntesis, los precursores sólidos se someten a molienda bajo fuerzas mecánicas, lo que permite la obtención de materiales cristalinos con propiedades deseables para su posterior procesamiento.

### Figura 1

Diagrama esquemático de una celda solar de perovskita. Fluorine-doped Tin Oxide (FTO), Dioxide de Titanium ( $TiO_2$ ), Perovskite (PVK), Hole Transport Layer (HTL), Hole Transport Membrane (HTM) y Gold (Au).



Nota. Adaptado de a) (“Nuevas Celdas Solares Para Una Energía Más Eficiente”, 2016, Interempresas (<https://www.interempresas.net/Energia/Articulos/153830-Nuevas-celdas-solares-para-una-energia-mas-eficiente.html>) y b) “Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells”, de Mathies et al., 2018, ACS Applied Energy Materials, 1, 1835 (<https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1021/acsaem.8b00222>).

En este orden de ideas, ¿Cuál es el efecto del tiempo de mecano-síntesis en las características estructurales, microestructurales de las perovskitas halogenadas inorgánicas e híbridas con contenido de plomo reducido o nulo utilizadas en la elaboración de películas para aplicaciones en celdas solares?

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Sintetizar mediante mecosíntesis las perovskitas  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  y  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , evaluando el efecto del tiempo de síntesis en la obtención de fases puras, microestructura, estabilidad térmica y química para su aplicación en celdas solares.

### 1.2 Objetivos específicos

- Comprobar mediante difracción de rayos X (DRX) la obtención de fases puras de perovskitas mecosintetizadas en tiempos de 1, 4 y 10 horas, comparando los patrones obtenidos con las bases de datos cristalográficas de referencia.
- Analizar la influencia del tiempo de molienda en la morfología y distribución de tamaños de agregados de las perovskitas sintetizadas mediante microscopía electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos X (MEB-EDS) y difracción láser (DL).
- Determinar la estabilidad térmica de las perovskitas sintetizadas mediante análisis termogravimétrico en diferentes atmósferas y su estabilidad química mediante la identificación de solventes compatibles para la posterior preparación de suspensiones empleadas en la elaboración de películas.

## 2. Estado del arte

En la última década, las perovskitas han capturado la atención de la comunidad científica debido a que son materiales semiconductores con gran versatilidad y propiedades optoelectrónicas claves para aplicaciones en el campo fotovoltaico. Las perovskitas más estudiadas son las orgánico-inorgánicas, tales como  $\text{MAPbI}_3$  (MA: metilamonio) y  $\text{FAPbI}_3$  (FA: formamidinio), las cuales han alcanzado eficiencias de conversión de energía (PCE por sus siglas en inglés)

sobresalientes en celdas solares, superando el 22% (Hong et al., 2019). Sin embargo, a pesar de su gran desempeño, estas perovskitas enfrentan desafíos como la degradación por temperatura y humedad (Kubicki et al., 2019), lo que limita su uso en aplicaciones comerciales. Para mejorar la estabilidad de las películas de perovskitas, especialmente a elevadas temperaturas y condiciones de humedad, se han propuesto perovskitas completamente inorgánicas con cesio (Cs) en el puesto del catión A (Schwartz et al., 2021).

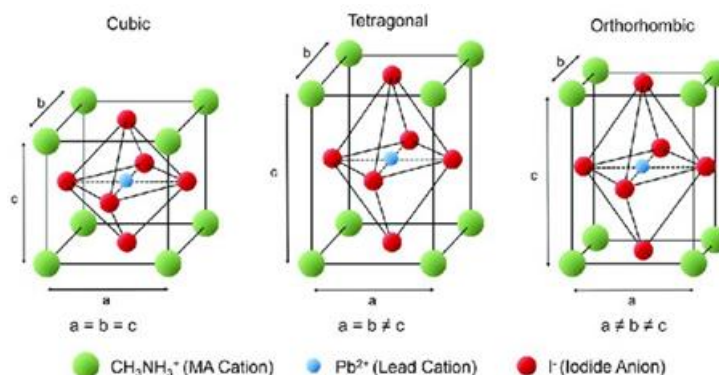
Por otro lado, el contenido de plomo conlleva importantes problemas medioambientales, lo que ha impulsado la búsqueda de alternativas sin plomo que preserven la elevada eficacia de las “PSC’s” y garanticen al mismo tiempo la seguridad medioambiental. Para esto, se está sustituyendo el plomo metálico por componentes alternativos, destacando el Sn por su estrecho “band gap”. Sin embargo, la tendencia a su oxidación de  $\text{Sn}^{+2}$  a  $\text{Sn}^{+4}$  conlleva a la degradación de la perovskita y compromete la eficiencia de la PSC (Deng et al., 2020). Por esta razón, se han estudiado diversas técnicas para contrarrestar este efecto, como la incorporación de cierta proporción de  $\text{Pb}^{+2}$  en las “PSC’s” basadas en estaño para mitigar el efecto de la oxidación del Sn y así mejorar el rendimiento fotovoltaico y la eco-compatibilidad con el medioambiente (Luo et al., 2024).

Las perovskitas presentan diversos sistemas cristalinos (Figura 2), siendo el sistema cúbico el más representativo, como en el caso de  $\text{CsSnBr}_3$ . En el artículo publicado por Schwartz et al. (2021) se obtuvieron datos cristalográficos de perovskitas con composiciones  $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$  (Tabla 1) de simetría tetragonal. Dichas composiciones son comparables con la composición propuesta en este trabajo,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , por lo que se podría esperar que esta perovskita exhiba así mismo, simetría tetragonal. Cabe destacar que la composición antes mencionada que se prepara

en este trabajo no se ha preparado previamente en la literatura. Por otro lado, Mancini et al. (2015) estudiaron composiciones tipo  $\text{MA}\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ , las cuales presentan simetría cúbica.

## Figura 2

*Ejemplos de sistemas cristalinos de perovskitas*



*Nota.* Adaptado de: “Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy”, de Thomson, 2018, Edinburgh Instruments Ltd (<https://www.researchgate.net/publication/325314706>).

## Tabla 1

*Cristalografía de perovskitas tipo  $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$*

	$\text{CsSnBr}_3$	$\text{CsPb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Br}_3$	$\text{CsPb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Br}_3$	$\text{CsPb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Br}_3$	$\text{CsPb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Br}_3$	$\text{CsPbBr}_3$
<b>Sistema cristalino</b>	Cúbico	Cúbico	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico	Ortorrómbico
<b>Grupo espacial</b>	$Pm\bar{3}m(221)$	$Pm\bar{3}m(221)$	$P4_2/nbc(133)$	$P4_2/nbc(133)$	$Pbnm(62)$	$Pbnm(62)$

*Nota.* Adaptado de “Band-Gap Tuning in All-Inorganic  $\text{CsPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$  Perovskites” de Schwartz et al., 2021, ACS applied materials & interfaces, 13, p. 4204 (<https://doi.org/10.1021/acsami.0c20285>).

La síntesis mecanoquímica ha demostrado ser una técnica prometedora para la producción de perovskitas halogenadas debido a su bajo impacto ambiental y su facilidad de escalado. Palazon et al. (2020) han estudiado parámetros como el tiempo de molienda, la frecuencia de rotación, la relación masa de bolas a polvo y la presencia de disolventes o ligandos, ya que influyen en la calidad y propiedades finales de los materiales sintetizados, logrando producir  $\text{CsPbBr}_3$  de alta

pureza y estabilidad. Sin embargo, la transformación de estos polvos en películas delgadas homogéneas no fue exitosa. Por el contrario, Leupold et al. (2019) logró la preparación de soluciones precursoras a partir de polvos mecosintetizados de  $\text{FAPbI}_3$ ,  $\text{FAPbBr}_3$  y  $(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$  permitiendo la formación de películas homogéneas mediante técnicas como “spin-coating”. Además, la adición de yoduro de potasio (KI) mejoró la calidad de las películas y su rendimiento en celdas solares.

El estudio de las perovskitas  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{MASnBr}_3$ ,  $\text{MAPbBr}_3$  mecosintetizadas realizado por Rosales et al., (2019) demuestra que la mecosíntesis es una técnica superior para la fabricación de perovskitas de haluro, debido a su mayor control sobre la pureza del material y su menor tendencia a la segregación de fases.

Considerando la información revisada, este trabajo se enfocó en estudiar las composiciones  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  y  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , evaluando su estabilidad físicoquímica, sus propiedades estructurales y microestructurales. Del mismo modo, se elaboraron películas utilizando el polvo de la perovskita que mostró una mayor estabilidad y una mejor distribución de tamaño de aglomerados.

### 3. Metodología

#### 3.1 Materiales

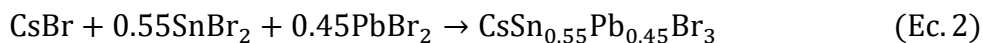
Los precursores que se emplearon en la mecosíntesis fueron bromuro de cesio ( $\text{CsBr}$ , Alfa Aesar, 99%), bromuro de plomo (II) ( $\text{PbBr}_2$ , Alfa Aesar, 98%), bromuro de metilamonio ( $\text{MABr}$ , Sigma-Aldrich, 98%) y bromuro de estaño (II) ( $\text{SnBr}_2$ , Thermo Scientific, 99.2%). Todos ellos fueron usados tal cual se recibieron del proveedor, sin la adición de un medio dispersante en la síntesis.

Por otro lado, los solventes orgánicos empleados como posibles agentes dispersantes en los estudios de estabilidad en medio húmedo y molienda de los polvos sintetizados fueron etanol absoluto (Sigma-Aldrich, 99.8%), isopropanol absoluto (Sigma-Aldrich, 99.5%), acetona (Sigma-Aldrich, 99.5%), dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, 99.8%), y dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma-Aldrich, 99.7%).

### 3.2 Síntesis mecanoquímica

Para la síntesis se utilizó una caja de guantes de referencia UNIlab de la marca MBRAUN para almacenar y manipular reactivos y productos bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> (Figura 3.a). La cantidad de reactivo que se depositó fue estequiométrica, teniendo en cuenta una producción de 2 g de perovskita. La síntesis se llevó a cabo en un molino planetario de bolas PM 100 de marca Retsch (Figura 3.b), introduciendo los reactivos en un recipiente de molienda de carburo de wolframio (WC) de 50 mL con 9 bolas de WC de 10 mm de diámetro (Figura 3.c). Se utilizaron tiempos de síntesis de 1, 4 y 10 horas a 400 rpm, en donde cada 15 minutos el giro cambiaba de sentido con 1 minuto de reposo en cada intervalo. Posteriormente, el recipiente sellado se llevó a la caja de guantes nuevamente para la recolección del producto (Figura 3.d).

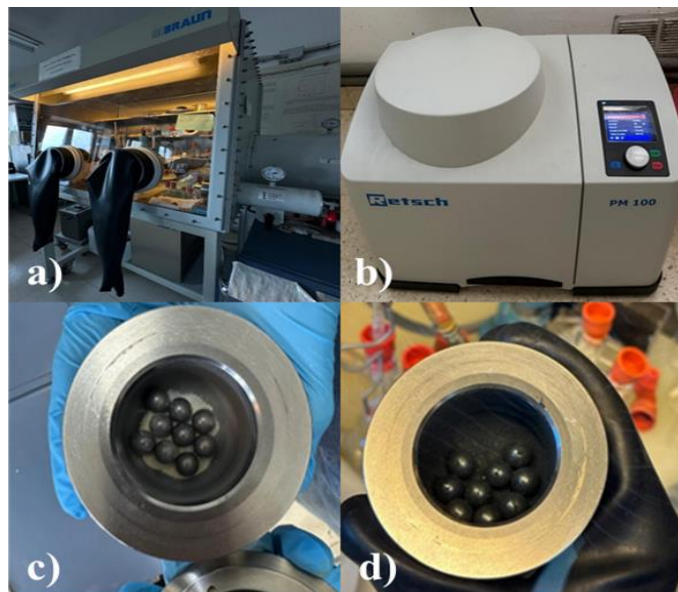
La estequiometría de las reacciones fue la siguiente:



En la Tabla 2 se presentan las cantidades utilizadas en la síntesis de cada una de las perovskitas, teniendo en cuenta la pureza de cada uno de los precursores. Los polvos se pesaron en una balanza de precisión.

**Figura 3**

*Imagen del montaje para la síntesis mecanoquímica: a) caja de guantes, b) molino planetario de bolas, c) recipiente con los precursores y d) recipiente con la perovskita sintetizada*

**Tabla 2**

*Cantidades (g) estequiométricas de los precursores para la síntesis de las perovskitas*

Precursores	CsSnBr <sub>3</sub>	CsSn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>	MASn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>
CsBr	0.8750±5	0.8094±5	-
PbBr <sub>2</sub>	-	0.6346±5	0.7833±5
SnBr <sub>2</sub>	1.1429±5	0.5815±5	0.7177±5
MABr	-	-	0.5204±5

**3.3 Pruebas de dispersión/estabilidad en distintos solventes de los polvos obtenidos**

Se depositaron 50 mg de polvo de perovskita con una espátula en tubos de ensayo en donde se vertieron 50 mL de los diferentes solventes en cada uno (Figura 4). Luego se agitaron

manualmente y se observaron durante 7 días para detectar cambios de color y/o presencia de sedimentos.

Estas pruebas se realizaron para identificar solventes adecuados que tengan mayor afinidad con las perovskitas, que no afecten la composición y aseguren la estabilidad química, para su posterior uso en el proceso de molienda húmeda, así como en la preparación de suspensiones estables, esenciales para la obtención de películas.

#### Figura 4

*Pruebas de dispersión/estabilidad con las distintas composiciones de perovskitas*



#### 3.4 Molienda de las perovskitas sintetizadas

Se depositaron 500 mg de polvo de perovskita en una suspensión de 30.2 mL de isopropanol absoluto para luego utilizar el mismo molino planetario de bolas, vertiendo la suspensión con una pipeta desechable en el recipiente de molienda de carburo de wolframio (WC) de 50 mL con 4 bolas de WC de 10 mm de diámetro durante 20, 40 y 60 minutos a 400 rpm, en donde cada 5 minutos cambiaba de sentido con 1 minuto de reposo en cada intervalo. El volumen de la suspensión corresponde a  $\frac{3}{4}$  del volumen total del recipiente con las bolas.

Para la recuperación del polvo se utilizó una centrífuga de alta velocidad modelo CR22N refrigerada de marca HIMAC (Figura 5.a) a 15000 rpm y 20 °C durante 15 minutos.

Posteriormente, se separó el líquido manualmente con una pipeta desechable y la cantidad sobrante se secó utilizando una corriente de  $N_2$ .

### 3.5 Métodos de caracterización

La difracción de rayos X (DRX) se realizó utilizando un difractómetro X'Pert Pro PANalytical (Países Bajos), equipado con radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , 45 kV, 40 mA), filtro de Ni y un detector ultrarrápido X'Celerator. Las mediciones se realizaron con un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de acumulación de 20 segundos.

La microscopía electrónica de barrido con emisión de campo y microanálisis de rayos X (MEB-EDS) se realizó en un microscopio S-4700 de la marca Hitachi (Japón) (Figura 5.b), metalizando previamente las muestras en polvo recubiertas de oro por deposición física en fase de vapor en un equipo SC 500 de la marca Emscope (Estados Unidos de América) (Figura 5.c). Además, se utilizó el software Image-Fiji para realizar mediciones de las partículas observadas en las fotos.

La determinación de tamaños de agregado por difracción láser (DL) se realizó utilizando un equipo Mastersizer S de la marca Malvern (Reino Unido) (Figura 5.d). Este equipo emplea un láser de He-Ne con una longitud de onda de  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  para analizar la distribución de tamaños de agregado en muestras húmedas empleando isopropanol absoluto.

El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza SDT Q600 TA Instruments (Estados Unidos de América) (Figura 5.e) con el método DSC Heatflow. Las condiciones del ensayo fueron de  $20^\circ\text{C}$  hasta  $300^\circ\text{C}$ , con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera de  $100 \text{ mL}/\text{min}$  o bien de aire o bien de  $N_2$ .

La microscopía electrónica de barrido realizada para observar las películas depositadas se obtuvo mediante el microscopio Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 (Japón) (Figura 5.f).

### Figura 5

*Equipos empleados en la experimentación: a) centrífuga de alta velocidad refrigerada, b) microscopio electrónico de barrido S-4700, c) equipo de metalizado de polvos, d) equipo de difracción láser, e) termobalanza y f) microscopio electrónico de barrido TM-1000*



### 3.6 Elaboración de películas mediante “drop casting”

Se realizaron ensayos de deposición para evaluar la capacidad de las perovskitas sintetizadas para la formación de películas (Figura 6). Para esto se preparó una suspensión homogénea 1M de la perovskita con mejor distribución ( $\text{CsSnBr}_3$  con 10 horas de síntesis y 40 minutos de molienda) en isopropanol absoluto con ayuda de un sonicador durante 3 minutos. El sustrato por recubrir fue un vidrio revestido con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), de

dimensiones de 2x1 cm, el cual fue preparado y limpiado antes de la deposición mediante ciclos de sonicación de 10 minutos con isopropanol absoluto, acetona y agua Milli-Q, con intervalos de secado en un horno a 80 °C durante 20 minutos en cada uno de ellos.

La deposición se realizó mediante la técnica de “drop casting”, vertiendo con una micropipeta una cantidad de aproximadamente 50  $\mu\text{L}$  en el lado conductor del FTO. Posteriormente, se secó a temperatura ambiente en una corriente de  $\text{N}_2$ .

### Figura 6

*Película de perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  sintetizada en 10 horas y molida 40 minutos elaborada mediante la técnica de “drop casting”.*



## 4. Resultados

### 4.1 Patrones de difracción de rayos X (DRX)

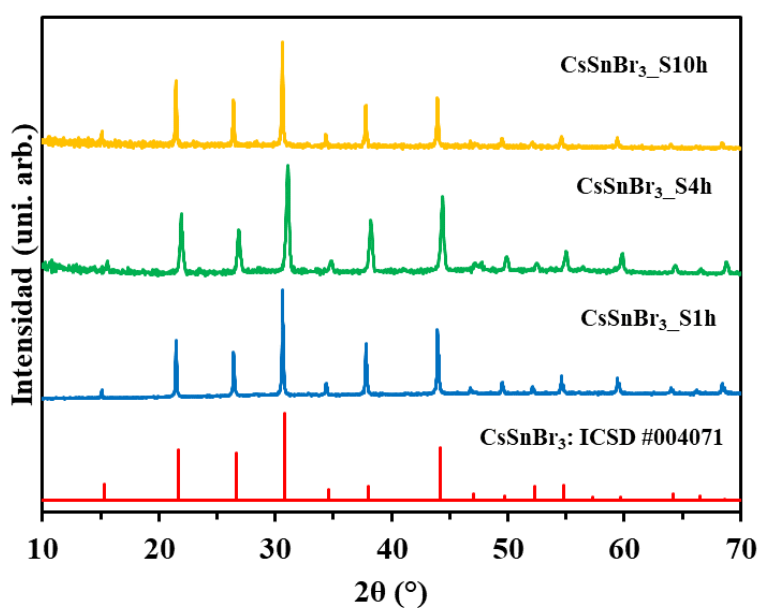
Los difractogramas obtenidos se compararon con los patrones de referencia encontrados en las bases de datos de “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD) y “Crystallography Open Database” (COD).

La Figura 7 muestra los diagramas de DRX de  $\text{CsSnBr}_3$ , composición sintetizada a distintos tiempos (1, 4 y 10 horas), realizando la comparación con el patrón de referencia (ICSD #004071).

Los picos en posiciones  $2\theta$  similares indican que la estructura cristalina corresponde al patrón indicado en todas las muestras. Las diferencias en intensidad y ancho de picos sugieren variaciones en la cristalinidad, así como en el tamaño de los cristales. No obstante, no se observan picos adicionales significativos, lo que sugiere una alta pureza del material.

### Figura 7

*Patrones de DRX de la perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  sintetizada a 1, 4 y 10 horas.*

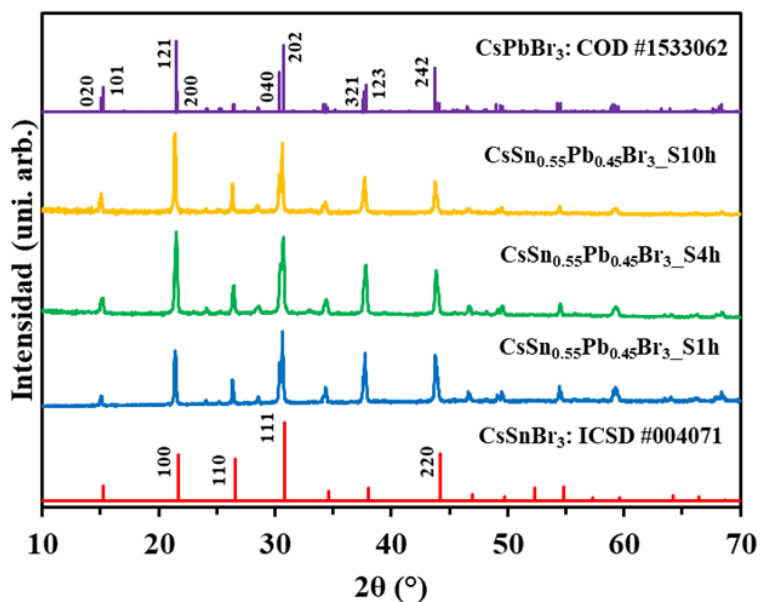


Por otro lado, la Figura 8 presenta los diagramas de DRX para la composición  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  sintetizada durante 1, 4 y 10 horas, comparados con los patrones de referencia de  $\text{CsSnBr}_3$  (ICSD #004071) y  $\text{CsPbBr}_3$  (COD #1533062). A pesar de que la composición contiene más Sn que Pb, los patrones se ajustan mejor a la ficha de  $\text{CsPbBr}_3$ . Esto se debe a que el catión  $\text{Pb}^{+2}$  tiene un radio iónico de 1.29 Å (Shannon-Prewitt Effective Ionic Radius, n.d.), mayor al del catión  $\text{Sn}^{+2}$ , cuyo radio es de 1.17 Å (Sidey, 2022). Esta diferencia influye en el volumen de celda unitaria, siendo de 194,61 Å<sup>3</sup> para  $\text{CsSnBr}_3$  y de 796.658 Å<sup>3</sup> para  $\text{CsPbBr}_3$  (datos proporcionados por las fichas de referencia), lo que refleja una relación directa entre el tamaño de los iones y el

volumen de celda. Por lo tanto, aunque la composición  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  tiene una mayor proporción de Sn, el catión de mayor tamaño ( $\text{Pb}^{+2}$ ) parece influir más en las propiedades estructurales de la fase sintetizada, generando un mejor ajuste a la ficha de  $\text{CsPbBr}_3$ . No obstante, no comparten el mismo sistema cristalino, ya que como menciona Schwartz et al. (2021), perovskitas de tipo  $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$  exhiben una simetría tetragonal, a diferencia de la ortorrómbica presente en  $\text{CsPbBr}_3$ .

### Figura 8

*Patrones de DRX de la perovskita  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  sintetizada en 1, 4 y 10 horas*

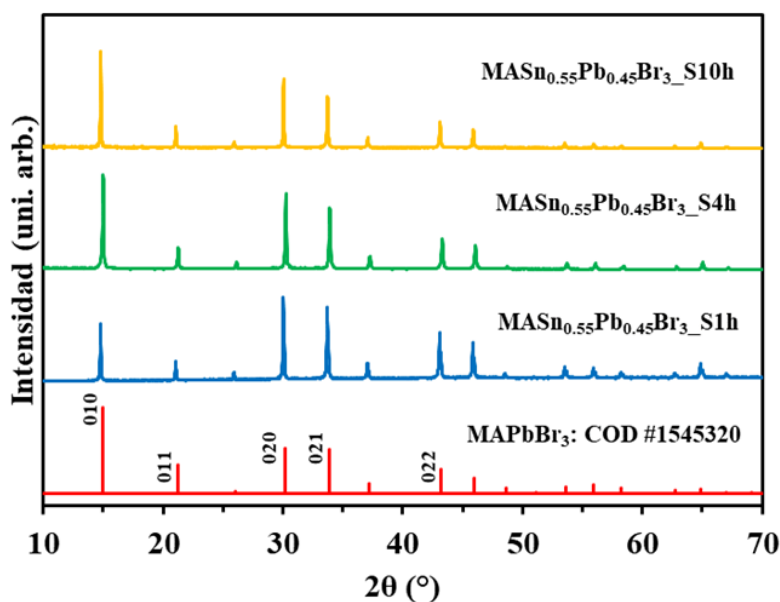


Por último, la Figura 9 muestra los diagramas de difracción de DRX para la composición  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  sintetizada durante 1, 4 y 10 horas, comparados con el patrón de referencia de  $\text{MAPbBr}_3$  (COD #1545320). Los picos en los diagramas experimentales se alinean con el patrón de referencia observándose un desplazamiento de alrededor de  $0.16^\circ$  en todos los picos de difracción. Esta diferencia también es observada por Ju et al. (2018), para perovskitas tipo  $\text{MAPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_3$ , indicando que su sistema cristalino es tipo cúbico.

Por tanto, se observa únicamente para todos los casos la fase de perovskita pura. Así mismo, se obtienen disoluciones sólidas en los dos casos en los que las composiciones incluyen  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , siendo la fase matriz la de  $\text{APbBr}_3$ , donde A puede ser MA o Cs.

### Figura 9

Patrones de DRX de la perovskita  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  sintetizada en 1, 4 y 10 horas



#### 4.2 Estudio de la dispersión/estabilidad en distintos solventes de los polvos obtenidos

Los resultados obtenidos se evaluaron de forma visual y se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Evaluación de dispersión/estabilidad de perovskitas en varios solventes*

Perovskita	Solvente	¿Se disuelve?	¿Cambia de color?
$\text{CsSnBr}_3$	Etanol absoluto	Sí	No
	Isopropanol absoluto	No	No
	Acetona	Sí	Sí
	DMF	Sí	Sí
	DMSO	Sí	Sí
$\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$	Etanol absoluto	Sí	No

	Isopropanol absoluto	No	No
	Acetona	No	Sí
	DMF	No	No
	DMSO	No	No
	Etanol absoluto	Sí	No
	Isopropanol absoluto	No	No
MA <sub>Sn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub></sub>	Acetona	No	Sí
	DMF	Sí	Sí
	DMSO	Sí	Sí

Los resultados del estudio muestran que el isopropanol absoluto es el solvente más adecuado para preservar la estabilidad química de las perovskitas, ya que los polvos no se disuelven y además mantienen su color característico durante 7 días, lo que sugiere que su composición y estructura cristalina se conservan. En contraste, los solventes DMF y DMSO logran disolver las perovskitas CsSnBr<sub>3</sub> y MA<sub>Sn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub></sub>, lo que provoca la pérdida de color al contacto, indicando un proceso de degradación posiblemente relacionado con la alteración de su composición química y por tanto su estructura cristalina.

Esta diferencia puede explicarse por la naturaleza altamente polar de los solventes DMF y DMSO, que facilita la coordinación con los metales en las perovskitas, promoviendo su disolución. Estas interacciones polares también pueden causar la ruptura de enlaces dentro de la estructura del material, lo que resulta en la pérdida de sus propiedades ópticas. De manera similar, estudios recientes han demostrado que los solventes con mayor polaridad, como el DMF y el metanol, tienden a degradar rápidamente las estructuras de puntos cuánticos de perovskita (perovskite quantum dots, PQD's, por sus siglas en inglés), provocando a una disminución de la luminiscencia y a la destrucción completa de su estructura emisora (Sun et al., 2021). Por otro lado, el isopropanol absoluto, al ser menos polar, tiene interacciones más débiles con los cationes metálicos, lo que previene la degradación y disolución. Solventes como el etanol absoluto y la acetona, ambos con

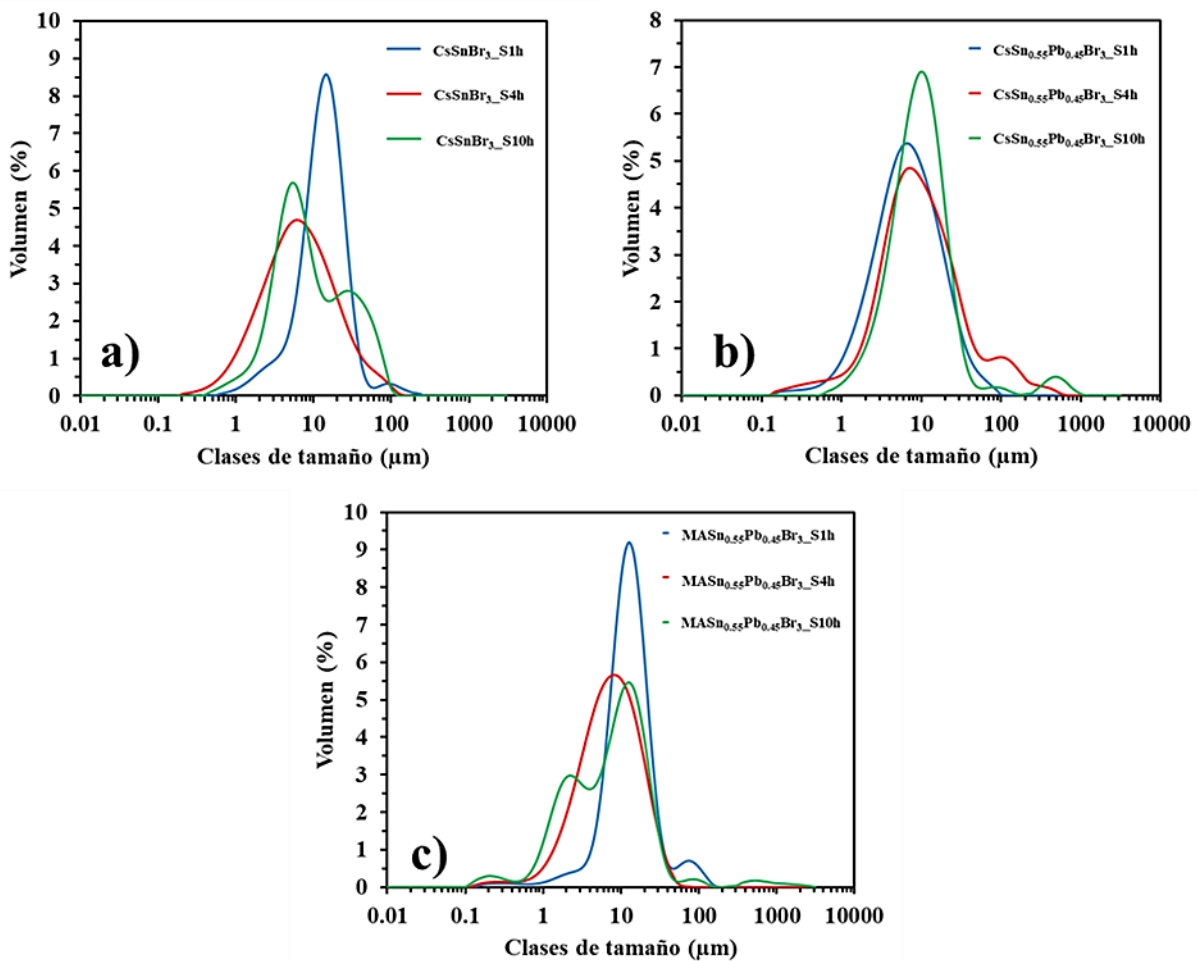
mayor polaridad que el isopropanol, logran cierta disolución de las perovskitas, acelerando su descomposición y afectando su estabilidad estructural.

### 4.3 Estudio de distribución de tamaño de agregados

Mediante difracción láser se lograron obtener las clases/agrupaciones de tamaño de los agregados en el polvo de las perovskitas (Figura 10).

#### Figura 10

Distribuciones de tamaño de agregados de las perovskitas durante 1,4 y 10 horas de síntesis: a)  $CsSnBr_3$ , b)  $CsSn_{0.55}Pb_{0.45}Br_3$  y c)  $MASn_{0.55}Pb_{0.45}Br_3$



Las perovskitas  $\text{CsSnBr}_3$  (Figura 8.a) y  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  (Figura 8.c) presentan una distribución bimodal tras 10 horas de síntesis, mientras que a 1 y 4 horas se observa una distribución monomodal. Las perovskitas preparadas después de 4 horas, muestran una mayor dispersión en comparación con los obtenidos a 1 hora, lo que se refleja en una mayor anchura de la curva gaussiana, indicando una mayor heterogeneidad en el tamaño de los agregados. La síntesis de 1 hora produce agregados de mayor tamaño, pero con una distribución más uniforme, en contraste con la síntesis de 4 horas, que presenta una mayor variabilidad en los tamaños.

La perovskita  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  (Figura 8.b) exhibe una distribución bimodal tras 4 horas de síntesis, aunque los tamaños de los agregados no muestran diferencias significativas en comparación con los obtenidos tras 10 y 1 hora de síntesis, los cuales presentan distribuciones monomodales. Sin embargo, en la muestra de 4 horas, se observa una cantidad muy reducida de agregados de tamaño submicrométrico. Entre todas, la síntesis de 1 hora es la que produce los agregados más pequeños con mayor uniformidad en tamaño, por lo que podemos considerar que es 1 hora el tiempo óptimo de síntesis de los estudiados en este trabajo.

En este estudio, también se analizaron los percentiles del porcentaje en volumen de los agregados (Tabla 4), con el objetivo de examinar más detalladamente la distribución de las distintas clases de tamaño.

**Tabla 4**

*Percentiles en  $\mu\text{m}$  del porcentaje en volumen de las perovskitas en diferentes tiempos de síntesis*

Clase de percentil	$\text{CsSnBr}_3$			$\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$			$\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$		
	10h	4h	1h	10h	4h	1h	10h	4h	1h
10%	2.76	1.64	5.29	3.48	2.5	1.99	1.36	2.27	6.05
50%	8.15	6.75	14.3	9.96	9.45	7.07	3.23	7.78	13.4
90%	46.00	27.8	30	25.50	48.8	23.2	22.90	22	28.8

En el caso de la perovskita  $\text{CsSnBr}_3$ , se observa que el tamaño de los agregados tiende a reducirse a medida que disminuye el tiempo de síntesis. En el percentil 10%, los tamaños son menores a las 4 horas ( $1.64 \mu\text{m}$ ) en comparación con las 10 horas ( $2.76 \mu\text{m}$ ). Sin embargo, en las perovskitas obtenidas después de 1 hora, el tamaño en este percentil es mayor ( $5.29 \mu\text{m}$ ), lo que sugiere la presencia de algunos agregados grandes incluso en tiempos de síntesis más cortos. El percentil 50% muestra una reducción en el tamaño mediano de los agregados, de  $8.15 \mu\text{m}$  a  $6.75 \mu\text{m}$  entre las 10 y 4 horas, con un aumento a  $14.3 \mu\text{m}$  para 1 hora, lo que refleja una tendencia similar a la observada en el percentil 10%. En el percentil 90%, los agregados a 10 horas son notablemente más grandes ( $46.00 \mu\text{m}$ ), pero se reducen significativamente a  $27.8 \mu\text{m}$  para 4 horas y para  $30 \mu\text{m}$  a 1 hora, respectivamente.

Para la perovskita  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , los tamaños de los agregados en el percentil 90% son mayores a las 4 horas de síntesis ( $48.8 \mu\text{m}$ ) en comparación con las 10 horas ( $25.50 \mu\text{m}$ ) y 1 hora ( $23.2 \mu\text{m}$ ). En los percentiles 10% y 50%, los tamaños disminuyen de manera más consistente con la reducción del tiempo de síntesis, particularmente en el percentil 10%, donde a 1 hora se observan agregados más pequeños ( $1.99 \mu\text{m}$ ). Esto sugiere que el crecimiento de agregados más grandes ocurre principalmente a tiempos intermedios (4 horas), mientras que los tamaños más pequeños se obtienen a tiempos de síntesis más cortos.

Por último, la perovskita  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  muestra una tendencia inversa. A 1 hora de síntesis, el percentil 10% presenta los agregados más grandes ( $6.05 \mu\text{m}$ ), mientras que a las 10 horas se observan los más pequeños ( $1.36 \mu\text{m}$ ). En el percentil 50%, los agregados medianos son significativamente más pequeños a las 10 horas ( $3.23 \mu\text{m}$ ) en comparación con los de 1 hora ( $13.4 \mu\text{m}$ ) y 4 horas ( $7.78 \mu\text{m}$ ). En el percentil 90%, se observa una tendencia similar, con los agregados más grandes a 1 hora ( $28.8 \mu\text{m}$ ) y los más pequeños a 10 horas ( $22.9 \mu\text{m}$ ). Estos resultados sugieren

que, en esta perovskita, los tiempos de síntesis cortos favorecen la formación de agregados más grandes, mientras que tiempos prolongados promueven tamaños más pequeños y uniformes.

Cada composición de perovskita muestra un comportamiento distinto según el tiempo de síntesis, influenciado por su estructura y el crecimiento de agregados. En  $\text{CsSnBr}_3$ , tiempos cortos (1 hora) producen agregados grandes y de menor dispersión, indicando un crecimiento rápido y uniforme. Con tiempos más largos (4 y 10 horas), los agregados disminuyen de tamaño, pero se vuelven más heterogéneos, lo que refleja un proceso de nucleación prolongado. En  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , el mayor tamaño de agregados se alcanza a las 4 horas, estabilizándose a tiempos más cortos.  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  muestra una tendencia inversa, con agregados grandes a tiempos cortos y tamaños más pequeños y uniformes a tiempos prolongados, lo que indica que la molienda es eficaz para el propósito perseguido.

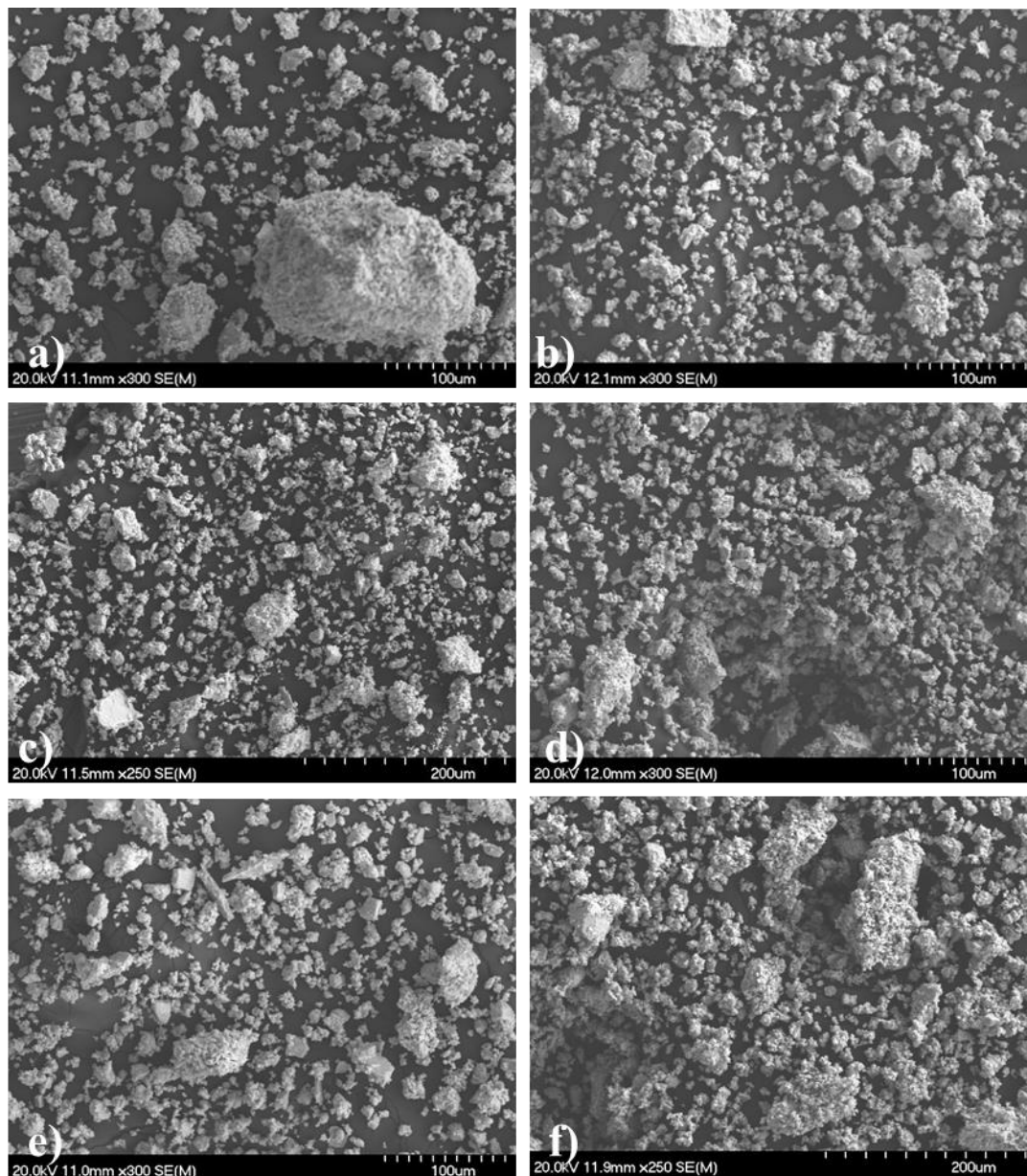
En conjunto, estos resultados indican que el tiempo de síntesis afecta de manera crucial la distribución y el tamaño de los agregados, con efectos distintos según la composición de la perovskita, destacando la importancia de optimizar este parámetro según el material y las propiedades deseadas.

#### **4.4 Análisis de imágenes MEB con emisión de campo**

Se llevó a cabo un análisis de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), en el cual se evaluaron fotografías correspondientes a las síntesis de 1 y 10 horas (Figura 11). Para ello, se realizaron entre 50 y 60 mediciones aproximadas del tamaño de los agregados presentes.

**Figura 11**

*Imágenes MEB de perovskitas: CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante a) 10 horas y b) 1 hora, CsSn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> sintetizada durante c) 10 horas y d) 1 hora y MASn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> sintetizada durante e) 10 horas y f) 1 hora.*

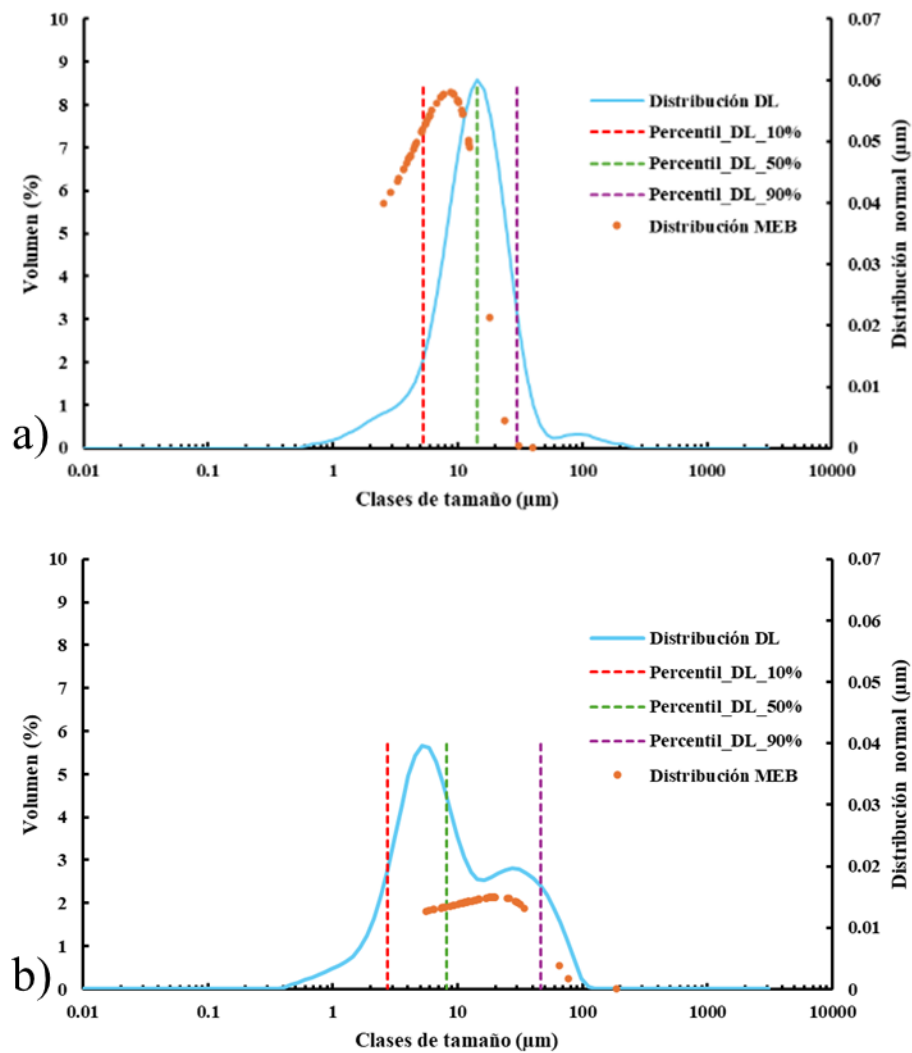


Se ajustaron los datos obtenidos a una distribución normal y se compararon con la distribución generada mediante difracción láser (DL), con el objetivo de identificar coincidencias

en ambos conjuntos de datos. Las Figuras 12, 13 y 14 muestran estas distribuciones, junto con los percentiles del 10% (línea roja), 50% (línea verde) y 90% (línea morada), correspondientes al volumen de datos de la distribución DL.

### Figura 12

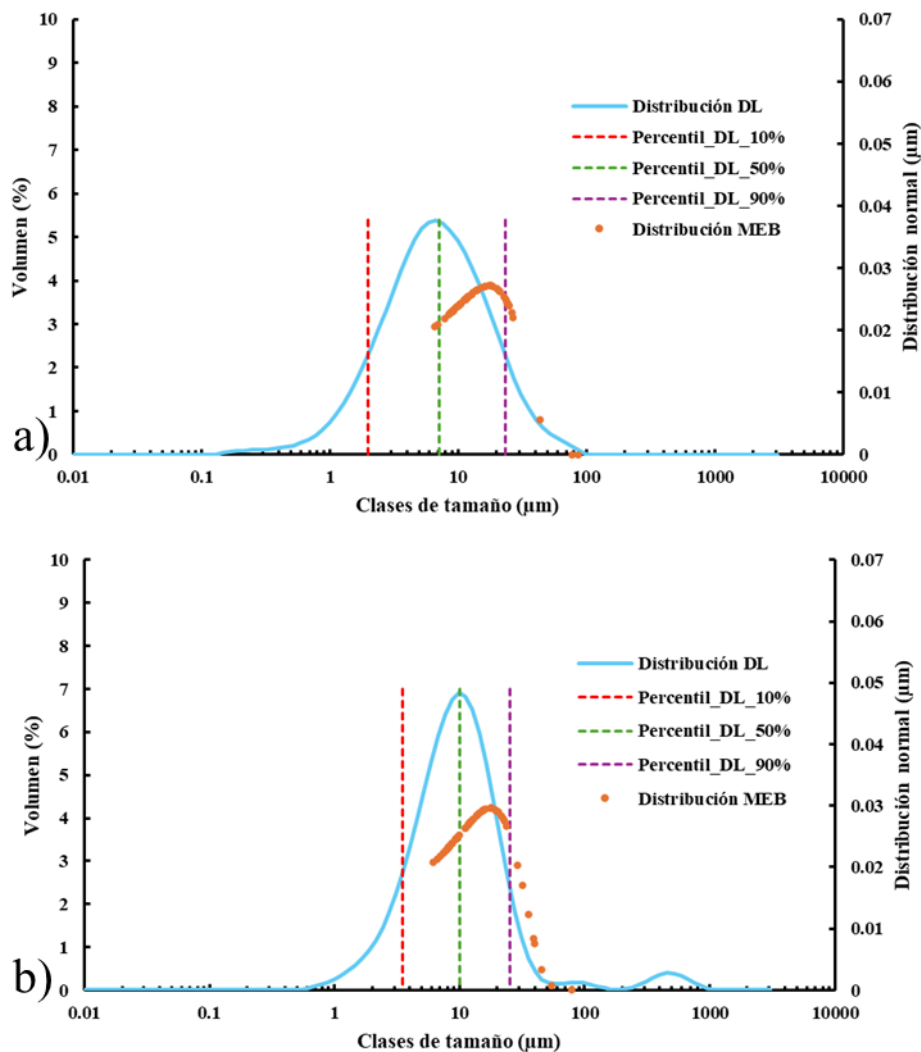
*Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis*



**Figura 13**

*Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita*

*CsSn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis*

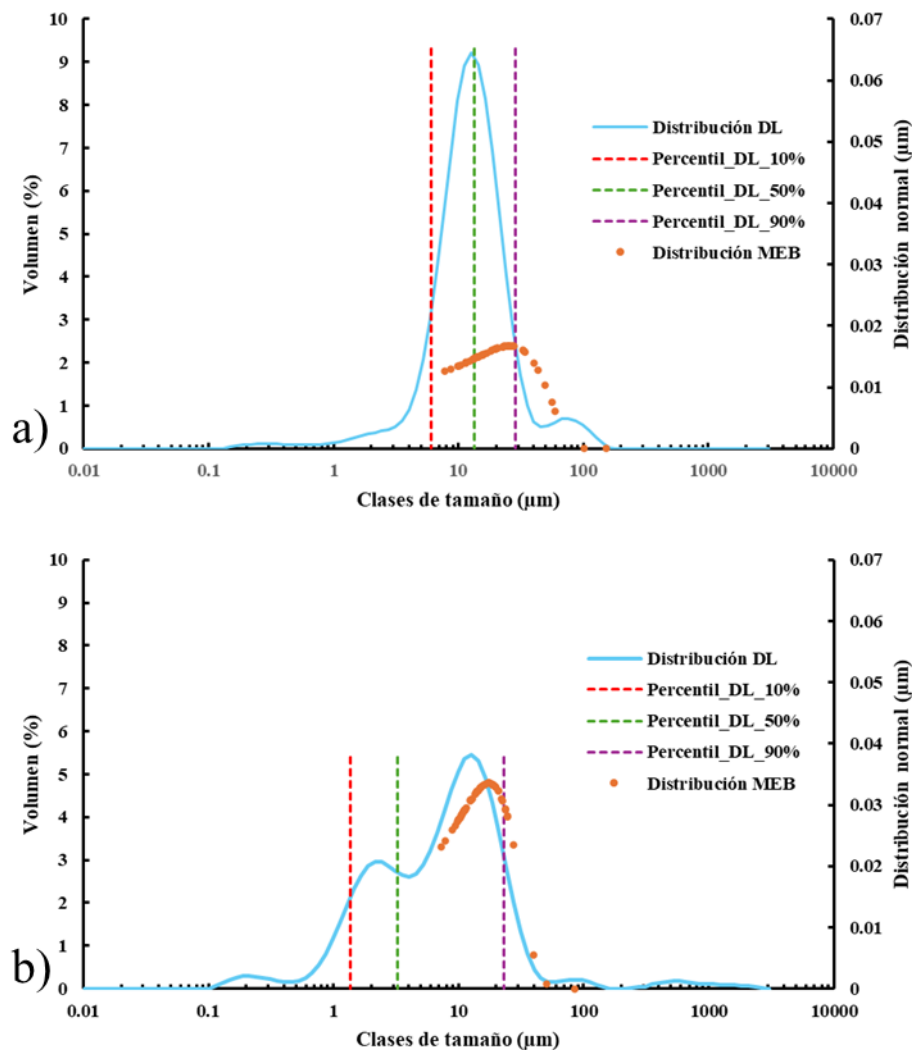


Gráficamente, se puede observar que la mayoría de los datos recopilados mediante MEB se encuentran dentro de los percentiles correspondientes determinados mediante DL, lo que refuerza la distribución de agregados presentes en cada perovskita, para cada composición, en función de su tiempo de síntesis. En la tabla 5 se detalla el porcentaje de datos obtenidos por MEB que se encuentran dentro de cada percentil de la distribución DL.

**Figura 14**

*Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita*

*MASn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> durante: a) 1 hora y b) 10 horas de síntesis*



**Tabla 5**

*Porcentaje de datos presentes en los percentiles de DL de las perovskitas con 1 y 10 horas de síntesis.*

Clase de percentil	CsSnBr <sub>3</sub>		CsSn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>		MASn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>	
	10h	1h	10h	1h	10h	1h
10%	0%	36%	0%	0%	0%	0%

50%	15%	92%	33%	4%	0%	18%
90%	94%	96%	85%	80%	86%	75%

Aunque la mayoría de los datos obtenidos mediante MEB no se encuentran dentro del percentil correspondiente al 10% de las mediciones DL para cada perovskita y su tiempo de síntesis, existe una excepción notable: el 36% de los datos medidos de CsSnBr<sub>3</sub>\_S1h (Figura 12.a), que tienen tamaños iguales o inferiores a 5.29 μm. En cuanto al percentil del 50%, también se presentan bajos porcentajes de correlación entre las mediciones MEB y DL, salvo en el caso de CsSnBr<sub>3</sub>\_S1h, donde el 92% de los datos coinciden. A pesar de la limitada correlación en los percentiles del 10% y 50%, la situación mejora considerablemente en el percentil del 90%, donde se observa una correlación entre el 75% y el 96% para todas las configuraciones de perovskitas analizadas. Esto indica una excelente concordancia entre los datos obtenidos por ambas técnicas.

En las imágenes MEB, se observan los agregados de mayor tamaño para todos los tiempos de síntesis de perovskitas, excepto en las de CsSnBr<sub>3</sub>\_S1h, donde predominan agregados que representan menos del 50% del tamaño máximo observado en las demás muestras.

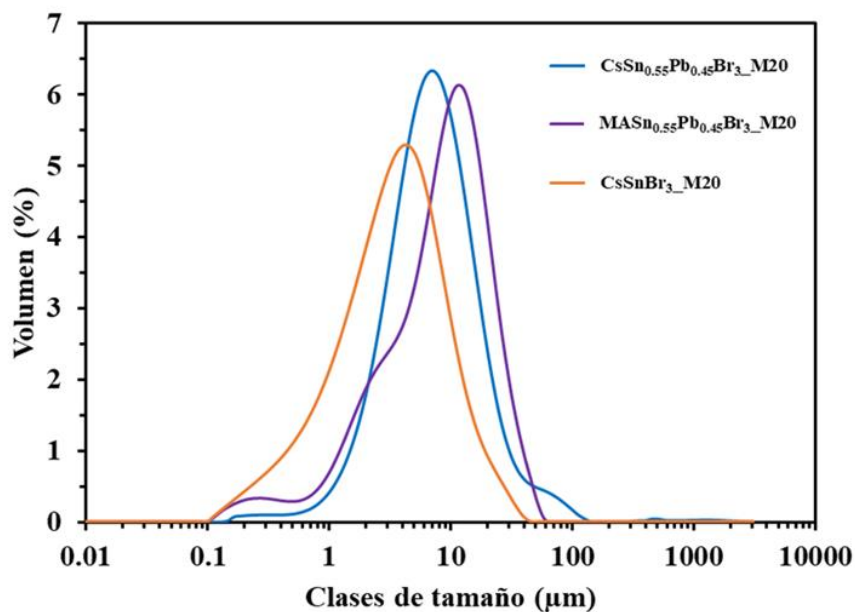
#### 4.5 Estudio de molienda

Con el objetivo de obtener películas homogéneas, se estudió el efecto de la molienda en medio húmedo con isopropanol absoluto sobre las muestras con las distribuciones de agregados más heterogéneas, las cuales son correspondientes a 10 horas de síntesis.

Al analizar los resultados de la molienda durante 20 minutos (Figura 15), se observa que las perovskitas CsSnBr<sub>3</sub> y MASn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> mejoraron su distribución, pasando de una distribución bimodal a una monomodal. Sin embargo, aún muestran poca homogeneidad en el tamaño de los agregados. En contraste, la perovskita CsSn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> presenta una reducción en el tamaño de los agregados, logrando una distribución más uniforme.

**Figura 15**

*Estudio de la molienda de perovskitas durante 20 minutos*

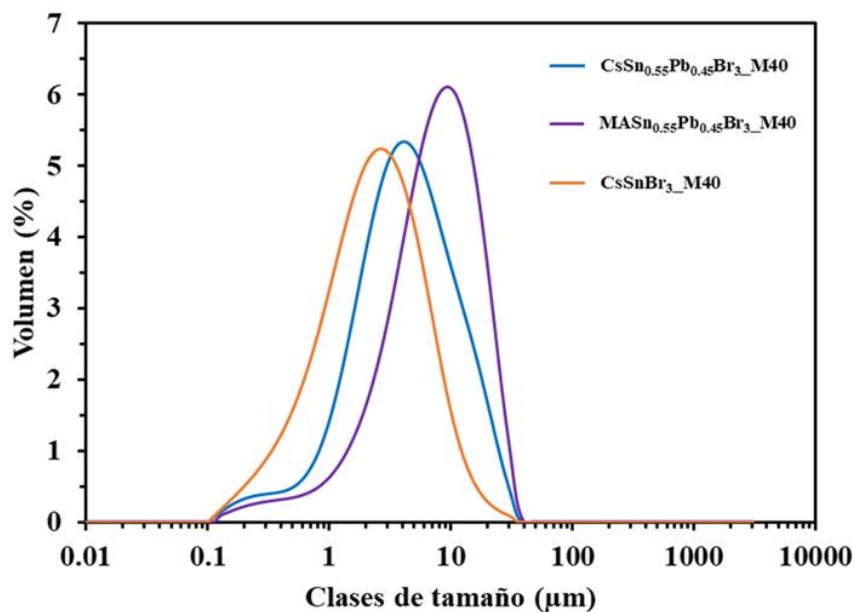


Tras 40 minutos de molienda (Figura 16), las tres perovskitas presentan distribuciones de tamaño de agregados monomodales, sin la presencia de otras clases de aglomeración en las curvas gaussianas. Además, se observa que la mayoría de los aglomerados tienen un tamaño inferior a 10 µm. La perovskita CsSnBr<sub>3</sub> destaca por tener la distribución con los agregados de menor tamaño entre las tres muestras.

Con 60 minutos de molienda (Figura 17), se observa un aumento en el tamaño de los agregados para las perovskitas CsSnBr<sub>3</sub> y CsSn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub>, evidenciado por una ligera deformación lateral en las distribuciones. Este comportamiento sugiere que el tiempo óptimo de molienda para estas perovskitas es algo más de 40 minutos. En cambio, la perovskita MASn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> muestra una reducción en el tamaño de los agregados después de una molienda de 60 minutos. Por tanto, este estudio muestra que cada perovskita dependiendo de su composición muestra un comportamiento diferente a su molienda en medio húmedo.

**Figura 16**

*Estudio de la molienda de perovskitas durante 40 minutos*

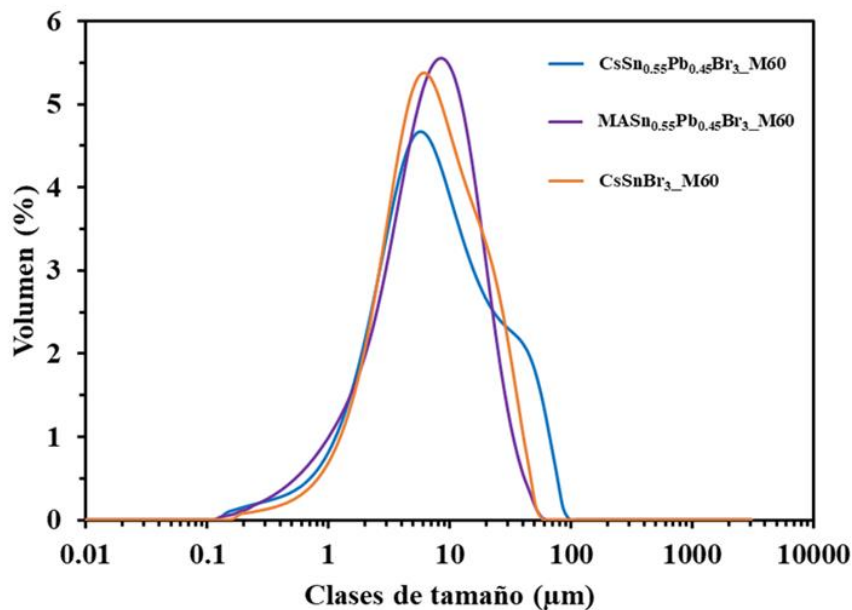


En la Tabla 6 se muestran los percentiles correspondientes al volumen de tamaños de agregados de las distribuciones obtenidas para los tiempos óptimos de molienda de cada perovskita.

El análisis de los tamaños de agregados para las perovskitas revela que CsSnBr<sub>3</sub> tiene la mayor proporción de partículas pequeñas, con un 10% de los agregados siendo iguales o inferiores a 0.607 µm, y un 50% por debajo de 2.49 µm. Este resultado es significativo, ya que con esta configuración se puede lograr una distribución adecuada de partículas submicrométricas. En el caso de CsSn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub>, el 10% de las partículas es menor a 1.82 µm, lo que indica una menor presencia de partículas pequeñas en comparación con CsSnBr<sub>3</sub>. Por último, MASn<sub>0.55</sub>Pb<sub>0.45</sub>Br<sub>3</sub> muestra un 10% de partículas con tamaños menores a 1.62 µm, lo que sugiere una tendencia intermedia.

**Figura 17**

*Estudio de la molienda de perovskitas durante 60 minutos*

**Tabla 6**

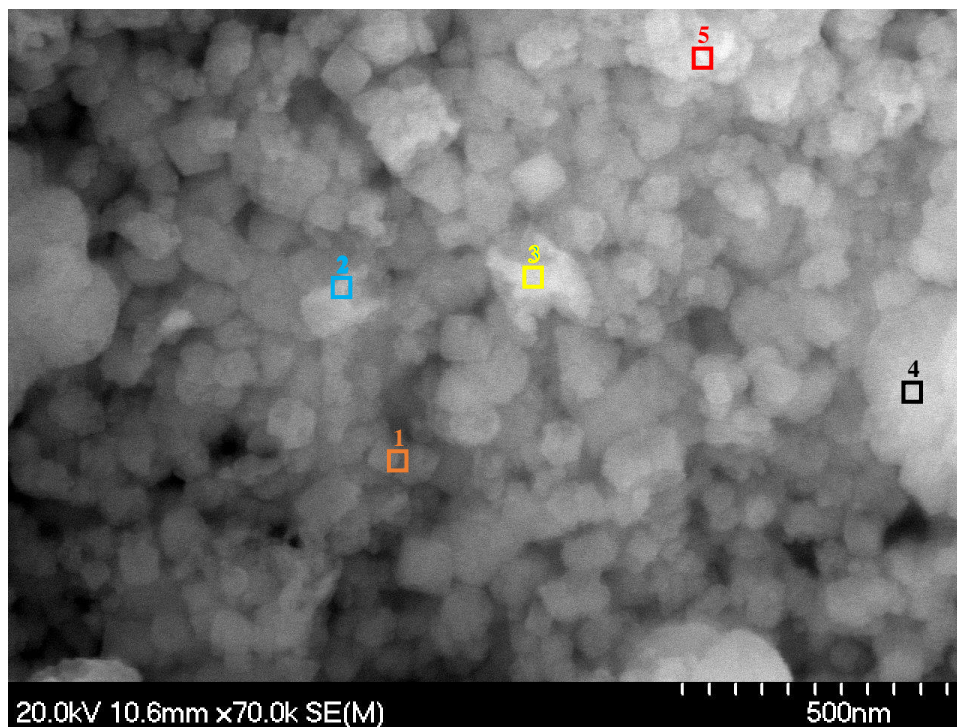
*Percentiles en µm del porcentaje en volumen de las distribuciones de las perovskitas sintetizadas durante 10 horas para diferentes tiempos de molienda*

Clases de percentiles	CsSnBr <sub>3</sub>	CsSn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>	MASn <sub>0.55</sub> Pb <sub>0.45</sub> Br <sub>3</sub>
	Molienda de 40 minutos	Molienda de 40 minutos	Molienda de 60 minutos
10%	0.607	1.82	1.62
50%	2.49	7.51	7.38
90%	7.86	37.8	21.1

En la Figura 18 se muestra una imagen MEB obtenida de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante 10 horas después de 40 minutos de molienda.

**Figura 18**

*Análisis EDS de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos*



Para establecer la homogeneidad de la muestra se realizó el análisis por EDS (Tabla 7) en donde se representa el valor promedio de los puntos analizados para corroborar la composición química de las partículas observadas en la figura 18.

**Tabla 7**

*Porcentaje atómico promedio del análisis puntual por EDS de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos*

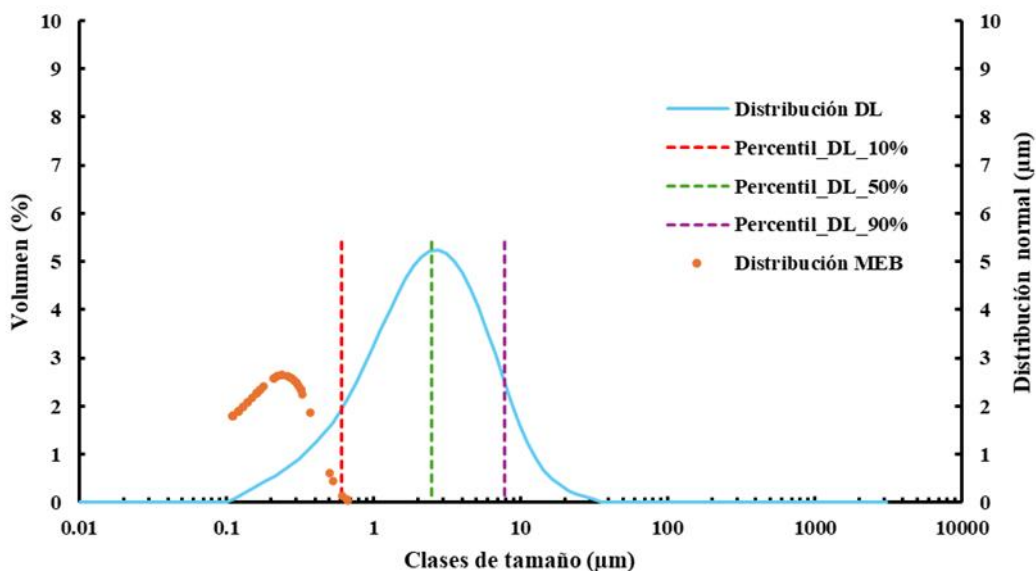
	<b>Br</b>	<b>Sn</b>	<b>Cs</b>
<b>CsSnBr<sub>3</sub></b>	63.55	17.01	19.43

El análisis semicuantitativo a través de microanálisis elemental de la perovskita  $\text{CsSnBr}_3$ , molida durante 40 minutos de acuerdo con el promedio de puntos analizados, revela una distribución atómica que se aproxima a la estequiometría teórica del compuesto. El bromo (Br), como anión predominante, constituye más del 60% de la composición atómica, lo cual respalda la fórmula  $\text{CsSnBr}_3$ . Este hallazgo apoya los análisis de DRX, indicando que el proceso de síntesis y la molienda húmeda permite obtener de manera eficiente la composición de perovskita preestablecida.

Al igual que en las imágenes MEB anteriores, se realizaron entre 50 y 60 mediciones de las partículas para compararlas con los datos de distribución de tamaño de agregados obtenidos mediante DL. Las distribuciones correspondientes se presentan en la Figura 19. Los datos obtenidos se encuentran principalmente antes de alcanzar el percentil del 10% representado en la distribución DL, lo que confirma la presencia de partículas submicrométricas (inferiores a  $1 \mu\text{m}$ ). De hecho, se observa la presencia de partículas de tamaño igual o inferior a  $0.607 \mu\text{m}$ . En la Tabla 8 se puede verificar el porcentaje de datos que corresponde a cada percentil de referencia.

**Figura 19**

*Distribuciones de datos obtenidos por análisis de imágenes MEB y DL de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos*

**Tabla 8**

*Porcentaje de datos presentes en los percentiles de DL de la perovskita CsSnBr<sub>3</sub> sintetizada durante 10 horas y molida durante 40 minutos*

Percentiles	CsSnBr <sub>3</sub> _S10h_M40
10% (0.607µm)	94%
50% (2.49µm)	100%
90% (7.86µm)	100%

Aunque la distribución DL muestra agregados con tamaños que varían entre 0.607 µm y 7.86 µm, las fotografías tomadas por MEB revelan que el 94% de las partículas se encuentran en el rango submicrónico/nanométrico. Este rango es conveniente para la fabricación de películas de perovskita utilizadas en celdas solares.

#### 4.6 Análisis termogravimétrico

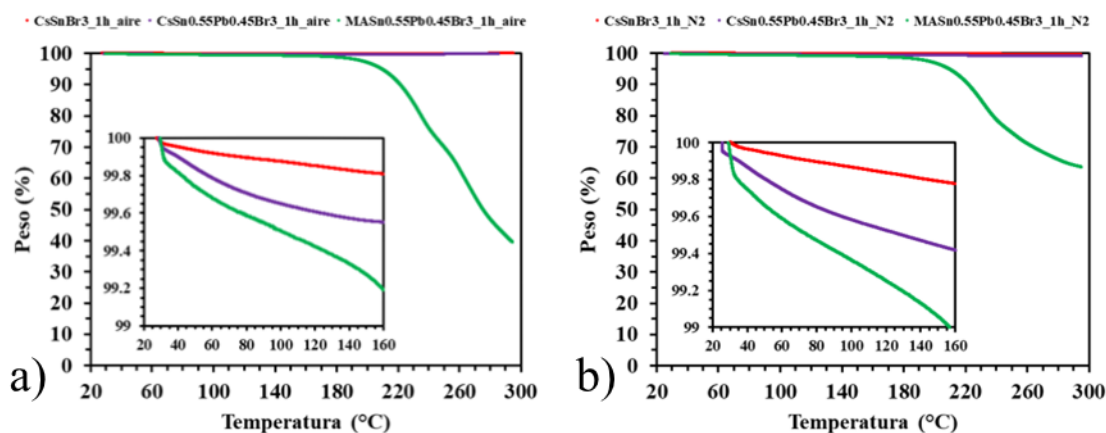
En la Figura 20.a y 20.b se observa el análisis termogravimétrico de las perovskitas en atmósfera de aire y nitrógeno, respectivamente.

La perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  exhibe una excelente estabilidad térmica hasta aproximadamente  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , con una pérdida de peso insignificante de solo  $0.2\%$  hasta los  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , tanto en aire como en atmósfera de  $\text{N}_2$ . La perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  sintetizada por el método de “hot injection” presentada por Adib et al., (2023) sufre en su TGA una pérdida de peso de más del  $4\%$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual indica una mejora en la estabilidad térmica de las perovskitas mecanosintetizadas. Por otro lado,  $\text{CsSn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  presenta una estabilidad térmica relativamente comparable a la de  $\text{CsSnBr}_3$ , mostrando una pérdida de peso moderada que comienza alrededor de los  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y alcanza el  $0.5\%$  a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Figura 20

Análisis termogravimétrico de diferentes composiciones de perovskita con 1 hora de síntesis en

a) aire y b)  $\text{N}_2$



Sin embargo, en atmósfera de nitrógeno, se evidencia una degradación superior en  $0.1\%$  respecto a la observada en aire. Aun así, esta degradación no implica una pérdida considerable de

más del 1% de peso, lo que indica que ambas perovskitas presentan una notable resistencia a la degradación térmica en ambas condiciones. Esta estabilidad se atribuye a su estructura inorgánica, donde los enlaces fuertes entre el catión cesio ( $\text{Cs}^+$ ) y el anión bromuro ( $\text{Br}^-$ ) permiten que la perovskita resista la descomposición a altas temperaturas (Rosales et al., 2019). Las pérdidas de peso mínimas se pueden asociar probablemente a la evaporación mínima de agua adsorbida en superficie como indica Li et al., (2018).

La perovskita  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$  es la menos estable térmicamente de las tres composiciones, presentando una pérdida de peso significativa que comienza antes de los  $100^\circ\text{C}$  y llega a ser de hasta el 60% entre los  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ . Esta notable inestabilidad se atribuye a la presencia del catión orgánico  $\text{MA}^+$ , que tiende a descomponerse a temperaturas más bajas que los cationes inorgánicos, como  $\text{Cs}^+$  (Nim et al., 2022). En una atmósfera de nitrógeno, aunque la degradación sigue siendo rápida, la pérdida de peso es ligeramente menor, alrededor del 40%, lo que sugiere que la atmósfera de nitrógeno inhibe parcialmente la oxidación del estaño (Sn), pero no la degradación del  $\text{MA}^+$ , la cual se sigue produciendo.

Rosales et al. (2019) exponen que las perovskitas de haluros inorgánicos, como  $\text{CsPbX}_3$  y  $\text{CsSnX}_3$ , se funden sin descomponer. En contraste, las perovskitas híbridas de haluros, como  $\text{MAPbX}_3$  y  $\text{MASnX}_3$ , se descomponen antes de alcanzar sus puntos de fusión, los cuales son más bajos. Los autores presentan las temperaturas de descomposición ( $T_{\text{des}}$ ) y los puntos de fusión ( $T_{\text{F}}$ ) de diversas perovskitas de haluro mecanosintetizadas. La  $T_{\text{F}}$  de  $\text{CsSnBr}_3$  es de  $448^\circ\text{C}$ , mientras que para  $\text{CsPbBr}_3$  oscila entre  $500^\circ\text{C}$  y  $567^\circ\text{C}$ . Por otro lado, la  $T_{\text{des}}$  de  $\text{MASnBr}_3$  es de  $175^\circ\text{C}$  y la de  $\text{MAPbBr}_3$  es de  $260^\circ\text{C}$ . Esta información explica la inestabilidad observada en los TGA's de la perovskita  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , donde se evidencia el inicio de su descomposición entre  $180$  y  $220^\circ\text{C}$ . Estas perovskitas liberan compuestos gaseosos como amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y haluros de

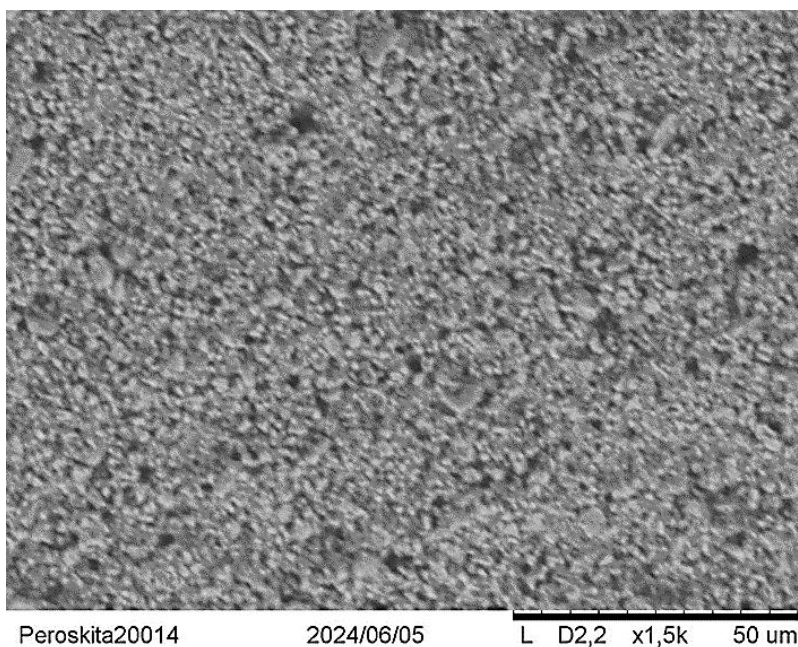
hidrógeno (HX) debido a la ruptura de los enlaces entre los cationes orgánicos y la red inorgánica (Rosales et al. 2019).

#### 4.7 Análisis de imagen MEB de la película de perovskita

La imagen MEB de la película de perovskita (Figura 21) muestra una superficie con una estructura superficial relativamente uniforme, lo que sugiere una buena homogeneidad en su formación. No se observan zonas de deposición irregular o acumulaciones significativas, lo cual indica un control adecuado en el proceso de síntesis y molienda. Sin embargo, la textura rugosa de la superficie podría indicar la presencia de poros intergranulares.

#### Figura 21

*Imagen MEB de película de la perovskita  $CsSnBr_3$  sintetizada durante 10 horas y molida 40 minutos.*



## 5. Conclusiones

- Se demostró que, con 1, 4 y 10 horas de síntesis, siempre se obtuvieron polvos de perovskita en fase pura, lo que confirma la mecano-síntesis como una técnica efectiva y reproducible para la producción de materiales tipo perovskita. Esta técnica no solo permite una síntesis más rápida y libre de contaminantes, sino que también asegura la formación de compuestos estables, óptimos para su uso en dispositivos optoelectrónicos, como las celdas solares.
- Las perovskitas inorgánicas, como  $\text{CsSnBr}_3$ , mostraron una excelente estabilidad térmica hasta los  $300^\circ\text{C}$  tanto en aire como en atmósfera de  $\text{N}_2$ , mientras que las híbridas, como  $\text{MASn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Br}_3$ , presentaron una degradación significativa a temperaturas inferiores, lo que limita su viabilidad en condiciones operativas extremas. La perovskita  $\text{CsSnBr}_3$  mostró también una mayor estabilidad térmica que aquellas que contuvieron Pb.
- El isopropanol absoluto fue el solvente más adecuado para mantener la estabilidad química de las perovskitas, ya que no causó disolución ni degradación en comparación con otros solventes como DMF o DMSO, que alteraron la composición química y provocaron la disolución de las perovskitas.
- Se comprobó que el procedimiento de molienda en medio húmedo mejora la distribución y reduce el tamaño de los agregados, lo que es esencial para fabricar películas delgadas homogéneas y eficientes en celdas solares.
- La búsqueda de alternativas libres de plomo es un desafío clave para el desarrollo de perovskitas sostenibles y de alto rendimiento. En esta memoria se demuestra que las perovskitas  $\text{CsSnBr}_3$  preparadas por síntesis mecanoquímica podrían ser una alternativa a las perovskitas que contienen Pb.

## 6. Recomendaciones

Para la continuidad de este trabajo, es fundamental realizar medidas de fotocorriente en las perovskitas sintetizadas, ya que estas caracterizaciones proporcionan información crucial sobre la eficiencia de conversión fotovoltaica y el comportamiento de los portadores de carga bajo iluminación. Las propiedades fotoeléctricas, como la generación y transporte de electrones y huecos, son determinantes para evaluar el potencial de las perovskitas en dispositivos solares.

Asimismo, se recomienda la elaboración de películas delgadas a partir de las perovskitas mediante técnicas controladas como el “spin-coating”, “dip-coating” o deposición electroforética. Estas técnicas, en especial las dos últimas, permiten obtener películas uniformes y de espesor controlado, lo cual es esencial para garantizar una adecuada absorción de luz y la eficiencia del dispositivo final. Estas películas serán fundamentales para el ensamblaje y la caracterización final de las celdas solares. Esto proporcionará una base sólida para la optimización de materiales y técnicas de fabricación en futuras investigaciones.

### Referencias bibliográficas

- Adib, M. A., Sharmin, F., & Basith, M. A. (2023). Tuning the morphology, stability and optical properties of CsSnBr<sub>3</sub> nanocrystals through bismuth doping for visible-light-driven applications. *Nanoscale Advances*, 5(22). <https://doi.org/10.1039/d3na00309d>
- DeCarolís, J., & LaRose, A. (2023, March 16). *Annual Energy Outlook 2023 - Release Event Presentation*. U.S. Energy Information Administration (EIA). <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/>
- Deng, J., Wang, H., Xun, J., Wang, J., Yang, X., Shen, W., Li, M., & He, R. (2020). Room-temperature synthesis of excellent-performance CsPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Br<sub>3</sub> perovskite quantum dots and application in light emitting diodes. *Materials & Design*, 185, 108246. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.108246>
- Hong, Z., Tan, D., John, R. A., Tay, Y. K. E., Ho, Y. K. T., Zhao, X., Sum, T. C., Mathews, N., García, F., & Soo, H. Sen. (2019). Completely Solvent-free Protocols to Access Phase-Pure, Metastable Metal Halide Perovskites and Functional Photodetectors from the Precursor Salts. *IScience*, 16, 312–325. <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2019.05.042>
- (IPCC), I. P. on C. C. (2023). Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis*. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- Ju, D., Dang, Y., Zhu, Z., Liu, H., Chueh, C. C., Li, X., Wang, L., Hu, X., Jen, A. K. Y., & Tao, X. (2018). Tunable Band Gap and Long Carrier Recombination Lifetime of Stable Mixed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Br<sub>3</sub> Single Crystals. *Chemistry of Materials*, 30(5), 1556–1565. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B04565/SUPPL\\_FILE/CM7B04565\\_SI\\_007.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B04565/SUPPL_FILE/CM7B04565_SI_007.PDF)
- Kore, B. P., Jamshidi, M., & Gardner, J. M. (2024). The impact of moisture on the stability and degradation of perovskites in solar cells. *Materials Advances*, 5(6), 2200–2217. <https://doi.org/10.1039/D3MA00828B>
- Kubicki, D. J., Prochowicz, D., Pinon, A., Stevanato, G., Hofstetter, A., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., & Emsley, L. (2019). Doping and phase segregation in Mn<sup>2+</sup>- and Co<sup>2+</sup>-doped lead halide perovskites from 133Cs and 1H NMR relaxation enhancement. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(5), 2326–2333. <https://doi.org/10.1039/C8TA11457A>
- Leupold, N., Schötz, K., Cacovich, S., Bauer, I., Schultz, M., Daubinger, M., Kaiser, L., Rebai, A., Rousset, J., Köhler, A., Schulz, P., Moos, R., & Panzer, F. (2019). High Versatility and Stability of Mechanochemically Synthesized Halide Perovskite Powders for Optoelectronic Devices. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(33), 30259–30268. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B09160/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B09160\\_0007.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B09160/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B09160_0007.JPEG)

- Luo, W., Guo, X., Sun, Y., He, J., & Wang, H. (2024). Optimization of vertical gradient Pb-Sn hybrid perovskite solar cells using SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator). *Materials Today Communications*, 39, 108894. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2024.108894>
- Mancini, A., Quadrelli, P., Milanese, C., Patrini, M., Guizzetti, G., & Malavasi, L. (2015). CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Sn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Br<sub>3</sub> Hybrid Perovskite Solid Solution: Synthesis, Structure, and Optical Properties. *Inorganic Chemistry*, 54(18), 8893–8895. [https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B01843/ASSET/IMAGES/LARGE/IC-2015-01843D\\_0004.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B01843/ASSET/IMAGES/LARGE/IC-2015-01843D_0004.JPEG)
- Mathies, F., Eggers, H., Richards, B. S., Hernandez-Sosa, G., Lemmer, U., & Paetzold, U. W. (2018). Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 1834–1839. [https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B00222/ASSET/IMAGES/LARGE/AE-2018-00222A\\_0004.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B00222/ASSET/IMAGES/LARGE/AE-2018-00222A_0004.JPEG)
- Nim, G. K., Bansal, P., & Kar, P. (2022). CTAB assisted solvent-free mechanosynthesis of MAPbX<sub>3</sub> nanocrystals: Stability, and photoresponse. *Journal of Solid State Chemistry*, 316. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123618>
- Nuevas celdas solares para una energía más eficiente. (2016). *Interempresas*.
- Palazon, F., El Ajjouri, Y., & Bolink, H. J. (2020). Making by Grinding: Mechanochemistry Boosts the Development of Halide Perovskites and Other Multinary Metal Halides. *Advanced Energy Materials*, 10(13), 1902499. <https://doi.org/10.1002/AENM.201902499>
- Rosales, B. A., Wei, L., & Vela, J. (2019). Synthesis and mixing of complex halide perovskites by solvent-free solid-state methods. *Journal of Solid State Chemistry*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.054>
- Schwartz, H. A., Laurenzen, H., Marzouk, A., Runkel, M., Brinkmann, K. O., Rogalla, D., Riedl, T., Ashhab, S., & Olthof, S. (2021). Band-Gap Tuning in All-Inorganic CsPb<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>Br<sub>3</sub> Perovskites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(3), 4203–4210. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C20285>
- Shannon-Prewitt Effective Ionic Radius - Part 2 | The Elements Handbook at KnowledgeDoor*. (n.d.). Retrieved September 25, 2024, from [https://www.knowledgedoor.com/2/elements\\_handbook/shannon-prewitt\\_effective\\_ionic\\_radius\\_part\\_2.html#lead](https://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_effective_ionic_radius_part_2.html#lead)
- Sidey, V. (2022). On the effective ionic radii for the tin(II) cation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 171, 110992. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2022.110992>
- Sun, Y., Zhang, H., Zhu, K., Ye, W., She, L., Gao, X., Ji, W., & Zeng, Q. (2021). Research on the influence of polar solvents on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite QDs. *RSC Advances*, 11(44), 27333–27337. <https://doi.org/10.1039/D1RA04485K>



Thomson, S. (2018). *Observing Phase Transitions in a Halide Perovskite Using Temperature Dependent Photoluminescence Spectroscopy*.