MODULATING OPTICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE HALIDE DOUBLE PEROVSKITES BY CHEMICAL SUBSTITUTION

RAMAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2023

MODULATING OPTICAL PROPERTIES OF LEAD-FREE HALIDE DOUBLE PEROVSKITES BY CHEMICAL SUBSTITUTION

by

RAMAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2023

Dedicated to

My Parents

CERTIFICATE

It is to certify that the thesis entitled, **“Modulating Optical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskites by Chemical Substitution”** being submitted by **Mr. RAMAN** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Chemistry, is a record of bonafide research work carried out by him. **Mr. RAMAN** has worked under my guidance and supervision. He has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard.

Date

Dr. SAMEER SAPRA
PROFESSOR
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi-110016

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to convey my whole-hearted gratitude towards all the people who have extended their valuable assistance and have contributed indispensably to this thesis in one way or other. First of all, I would like to thank my ***Parents*** for their constant support and patience that has made this long journey of a Ph.D. possible. I am also thankful to the rest of my family members for motivating me during the struggling times of PhD.

Foremost, I would like to thank my research supervisor ***Prof. Sameer Sapra*** for his continuous support, guidance and valuable suggestions throughout my Ph.D. tenure. His advice always helped me immensely during my research work as well as in writing my publications and my thesis. He always made himself immediately available for the discussion and helped me in navigating the unknown territory. It has been a pleasant experience to work in his research group during my PhD at IIT Delhi.

Besides my supervisor, I express my gratitude to the various ***heads of the department*** Prof. Ravi Shankar, Prof. Ashok K Ganguli, Prof. Anil J Elias, Prof. Narayanan D Kurur and Prof. Siddharth Pandey for providing the facilities in the Chemistry department. I would like to extend my warm appreciation to Prof. Pramit Chowdhury for providing the facilities that contributed to my research work greatly. I would like to thank my SRC members Prof. Ashok K Ganguli, Prof. Pravin P. Ingole, Prof. Krishna Balasubramanian and Prof. Sandeep Pathak for their vital suggestions at crucial junctures of my research and all the faculty members of the chemistry department for their support.

I sincerely convey my heartfelt gratitude to Dr. Bipin Kumar Gupta, and Dr Tokeer Ahmad who was an external member of the assessment committee for the SRF extension.

I would like to express my sincere appreciation to Prof. Saswata Bhattacharya and Dr. Pooja Basera for collaborating with me during my PhD. I also am thankful to Prof. Angshuman Nag and Vikash Kumar Ravi to assist me with the HRTEM images during my first project.

It gives me great sense of satisfaction to express my heartfelt gratitude to my incredible lab mates, who have contributed immensely in my Ph.D. Firstly, I would like to sincerely thank all the ***senior members of my lab***: Dr. Mona Mittal, Dr. Sushma Yadav, Dr. Samim Hassan and Satya Prakash Rai. Their guidance, motivation, and support have made sweating in the lab a comfortable experience.

I extend my thanks to my wonderful ***labmates***: Ajeet Singh, Isha Gupta, Priyesh Yadav, Sahil Singh, Swati Khurana, Rachna Chauhan, Kriti Choudhary, Varsha Jha, Shubham Kumar, and Jyoti Yadav. I would also like to express my gratitude to all the post-doctoral fellows: Dr. Puspanjali Tripathy, Dr. Priya Kush, Dr. Arkajyoti Chakrabarty, Dr. Jitender Kumar and Dr. Rajyasree. Their shared experiences, knowledge, and skills have been invaluable. This is also an opportunity for me to thank all the M.Sc. and M.Tech students: Aakansha, Pulkit, Reetika, Faisal, Pradeep, Shahzad, Samridhi, Umesh, Sowmya**,** Astita, Utkarsh, Sagar, Sunil, Ankita, Shashank, Vidya, Ashutosh and Komal. Their warm affection, support during challenging times, excellent scientific interactions, and both conscious and unconscious assistance have made my research journey a truly wonderful experience. I am deeply grateful to all of my friends at IIT Delhi, and it is difficult to adequately express my sincere thanks to them. Their presence has been invaluable throughout my five years of Ph.D. Without their support, this journey would not have been possible.

I would like to express my heartfelt appreciation to the Central Research Facility and the Nanoscale Research Facility at IIT Delhi for granting me access on a wide range of characterization techniques that greatly facilitated the progress of my research work.

I extend my sincere gratitude to all the office staff and the dedicated instrumentation lab staff, they all played a crucial role in supporting my research endeavors. Their assistance in handling all official and instrumental activities, directly or indirectly related to my work, has been invaluable. I would like to convey a special acknowledgment for their continuous support and guidance throughout my research journey. Their contributions have been instrumental in ensuring a smooth and successful research experience.

I would like to acknowledge the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) for providing financial assistance during my Ph.D. studies. I am sincerely thankful to both CSIR and IIT Delhi for their invaluable contributions to my research journey.

Finally, I would like to express my gratitude to everyone whom I have failed to mention here, they all played a vital role in the successful completion of my thesis. Lastly, I would like to extend my thanks to ***God*** for granting me the patience and strength necessary to persevere and complete my Ph.D. journey. His divine guidance has been invaluable throughout this process.

Raman

ABSTRACT

The unique properties of halide double perovskite (DP) materials include defect tolerance and tunable bandgap. The double perovskite materials are greener potential alternatives of well-known lead based halide perovskite semiconductors. The most of halide double perovskites have wide bandgap and are weakly luminescent, hence these are not useful for most of the optoelectronic properties. It becomes very important to modulate their optical properties to make them more useful for optoelectronic device applications. Doping and alloying are the chemical substitution approach which are proved to be an effective way to modify the properties of these materials. Cs_2AgBiX_6 ($X = Cl, Br$) are the well-known double perovskites having wide indirect bandgap and very weak photoluminescence (PL) intensity. These halide double perovskites are stable and well-studied, but their poor optoelectronic properties limit their application. To tune the bandgap of Cs_2AgBiX_6 ($X = Cl, Br$) we did the alloying of these materials with Na and synthesized a series of $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiX_6$ ($X = Cl, Br$) nanocrystals (NCs) by colloidal hot injection method. These alloyed materials have tunable bandgap which increase with increase in Na/Ag ratio in the lattice. Also the PL intensity of alloyed materials is higher than end members of the series. To make the $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiCl_6$ materials more useful we add the NIR PL in these materials and sensitize the emission of Er^{3+} and Yb^{3+} ions using these host lattices. We doped Er^{3+} and Yb^{3+} in the $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiCl_6$ NCs which make them luminescent in the NIR region. The NIR PL centred at 1540 nm and 1000 nm is attributed to the f-f transition of Er^{3+} and Yb^{3+}. $Cs_2AgBiCl_6$ is a high bandgap double perovskite with narrow absorption window which makes it useless for light harvesting application. To tackle this problem, we doped the transition metal Cu in $Cs_2AgBiCl_6$ by using hydrothermal method and solvent free mechanochemical grinding methods. The Cu doping extend the absorption window to NIR region and make this material a potential candidate for light harvesting applications. The work in this thesis emphasizes how to modulate the optical properties of these different

lead free halide double perovskite materials to make them useful for different optoelectronic applications.

Chapter 1 deals with the structure and properties of lead halide perovskites and lead free halide double perovskites. This chapter includes the advantage and limitations of lead halide perovskite materials, and we also discussed about the need of lead free double perovskite materials, and different strategies like doping and alloying to modify their optoelectronic properties. This chapter also comprises the objective of the thesis. **Chapter 2** includes different tools and methods for characterizing synthesized double perovskites. In this chapter we also discussed the working principle of the various characterization techniques in detail. Next two chapters (**Chapter 3 and 4)** are dedicated towards the synthesis and characterization of a series of $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiX_6$ (X= Cl, Br) alloyed double perovskite nanocrystals (NCs) with tunable bandgap. The optical properties Cs_2AgBiX_6 (X = Cl, Br) NCs is tuned by inseting the Na+ cation and varying the ratio of Na and Ag cations, resulting in the formation of $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiX_6$ (X= Cl, Br) NCs (where x varies between 0 to 1). In **Chapter 5,** we synthesized the Ln^{3+} (Ln^{3+} = Er^{3+} and Yb^{3+}) doped $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiCl_6$ NCs using hot injection method. These doped NCs emit a sharp NIR photoluminescence (PL) at 1540 nm and 1000 nm which is attributed to ${}^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ transition of the Er^{3+} and ${}^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ transition of the Yb^{3+}, respectively. The $Cs_2Na_{0.75}Ag_{0.25}BiCl_6$ is found to be the best host lattice to sensitize the emission of Er^{3+} and Yb^{3+}, out of all the members of the series of $Cs_2Na_xAg_1$-x$BiCl_6$. We also explore the co-doping of Er^{3+} and Yb^{3+} in $Cs_2Na_{0.75}Ag_{0.25}BiCl_6$. photoluminescence (PL) at 1540 nm and 1000 nm which is attributed to ${}^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ transition of the Er^{3+} and ${}^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ transition of the Yb^{3+}, respectively. We also discuss the energy transfer from host lattice to these Ln^{3+} dopant ions. In **Chapter 6**, we discuss the synthesis and characterization of Cu doped $Cs_2AgBiCl_6$ by hydrothermal method, and we also explored the Cu doping with two other methods namely, post synthetic grinding method and solvent free mechanochemical grinding method. The absorption band of $Cs_2AgBiCl_6$ double perovskite having high bandgap (2.77 eV) is significantly broadened upto NIR region (~1800 nm) by doping with transition metal Cu. Furthermore, the materials synthesized by mechanochemical grinding method have stronger absorption in NIR region as compared to those synthesized hydrothermally. Extended absorption edge upto ~ 850 nm and broad absorption between 850 nm to 1800 nm is attributed to the formation of new sub band gap states and d-d transition of Cu doped in the lattice, respectively. In **Chapter 7**, we have summarized the thesis, emphasizing the use of different chemical substitution approach like doping and alloying to modify the optical properties of halide double perovskites.

सार

हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट (डीपी) सामग्री के अद्वितीय गुणों में दोष सहिष्णुता और ट्यून करने योग्य बैंडगैप शामिल हैं। डबल पेरोव्स्काइट सामग्रियां सुप्रसिद्ध Pb आधारित हैलाइड पेरोव्स्काइट अर्धचालकों के हरित संभावित विकल्प हैं। अधिकांश हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट्स में व्यापक बैंडगैप होता है और कमजोर ल्यूमिनसेंट होते हैं, इसलिए ये अधिकांश ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक गुणों के लिए उपयोगी नहीं होते हैं। ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक डिवाइस अनुप्रयोगों के लिए उन्हें अधिक उपयोगी बनाने के लिए उनके ऑप्टिकल गुणों को संशोधित करना बहुत महत्वपूर्ण हो जाता है। डोपिंग और मिश्रधातु रासायनिक प्रतिस्थापन दृष्टिकोण हैं जो इन सामग्रियों के गुणों को संशोधित करने का एक प्रभावी तरीका साबित होते हैं। Cs_2AgBiX_6 (X = Cl, Br) व्यापक अप्रत्यक्ष बैंडगैप और बहुत कमजोर फोटोल्यूमिनेसेंस (PL) तीव्रता वाले प्रसिद्ध डबल पेरोव्स्काइट हैं। ये हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट स्थिर और अच्छी तरह से अध्ययन किए गए हैं, लेकिन उनके खराब ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक गुण उनके अनुप्रयोग को सीमित करते हैं। Cs_2AgBiX_6 (X = Cl, Br) के बैंडगैप को ट्यून करने के लिए हमने इन सामग्रियों को Na के साथ मिश्रित किया और कोलाइडल हॉट इंजेक्शन विधि द्वारा $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiX_6$ (X = Cl, Br) नैनोक्रिस्टल (NCs) की एक श्रृंखला को संश्लेषित किया। इन मिश्रित सामग्रियों में ट्यून करने योग्य बैंडगैप होता है जो जाली में Na/Ag अनुपात में वृद्धि के साथ बढ़ता है। इसके अलावा मिश्रधातु सामग्रियों की पीएल तीव्रता श्रृंखला के अंतिम सदस्यों की तुलना में अधिक है। $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiCl_6$ सामग्रियों को अधिक उपयोगी बनाने के लिए हम इन सामग्रियों में NIR PL जोड़ते हैं और इन होस्ट लैटिस का उपयोग करके Er^{3+} और Yb^{3+} आयनों के उत्सर्जन को संवेदनशील बनाते हैं। हमने $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiCl_6$ NCs में Er^{3+} और Yb^{3+} को डोप किया जो उन्हें NIR क्षेत्र में चमकदार बनाता है। 1540 एनएम और 1000 एनएम पर केंद्रित एनआईआर पीएल को Er^{3+} और Yb^{3+} के एफ-एफ संक्रमण के लिए जिम्मेदार ठहराया गया है। $Cs_2AgBiCl_6$ संकीर्ण अवशोषण खिड़की वाला एक उच्च बैंडगैप डबल पेरोव्स्काइट है जो इसे हल्के संचयन अनुप्रयोग के लिए बेकार बनाता है। इस समस्या

से निपटने के लिए, हमने हाइड्रोथर्मल विधि और विलायक मुक्त मैकेनोकेमिकल पीसने के तरीकों का उपयोग करके संक्रमण धातु Cu को $Cs_2AgBiCl_6$ में मिलाया। Cu डोपिंग अवशोषण विंडो को NIR क्षेत्र तक बढ़ाती है और इस सामग्री को हल्के संचयन अनुप्रयोगों के लिए संभावित उम्मीदवार बनाती है। इस थीसिस में काम इस बात पर जोर देता है कि इन विभिन्न के ऑप्टिकल गुणों को कैसे संशोधित किया जाए विभिन्न ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक अनुप्रयोगों के लिए उन्हें उपयोगी बनाने के लिए Pb मुक्त हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट सामग्री। अध्याय 1 लेड हैलाइड पेरोव्स्काइट्स और लेड मुक्त हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट्स की संरचना और गुणों से संबंधित है। इस अध्याय में Pb हैलाइड पेरोव्स्काइट सामग्रियों के लाभ और सीमाएं शामिल हैं, और हमने Pb मुक्त डबल पेरोव्स्काइट सामग्रियों की आवश्यकता और उनके ऑप्टोइलेक्ट्रॉनिक गुणों को संशोधित करने के लिए डोपिंग और मिश्रधातु जैसी विभिन्न रणनीतियों के बारे में भी चर्चा की है। इस अध्याय में थीसिस का उद्देश्य भी शामिल है। अध्याय 2 में संश्लेषित डबल पेरोव्स्काइट्स को चिह्नित करने के लिए विभिन्न उपकरण और विधियां शामिल हैं। इस अध्याय में हमने विभिन्न लक्षण वर्णन तकनीकों के कार्य सिद्धांत पर भी विस्तार से चर्चा की। अगले दो अध्याय (अध्याय 3 और 4) ट्यून करने योग्य बैंडगैप के साथ $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiX_6$ (X=Cl, Br) मिश्रित डबल पेरोव्स्काइट नैनोक्रिस्टल (NCs) की एक श्रृंखला के संश्लेषण और लक्षण वर्णन के लिए समर्पित हैं। ऑप्टिकल गुण Cs_2AgBiX_6 (X = Cl, Br) NCs को Na^+ धनायन को स्थापित करके और Na और Ag धनायनों के अनुपात को अलग-अलग करके ट्यून किया जाता है, जिसके परिणामस्वरूप $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiX_6$ (X = Cl, Br) NCs (जहां x 0 से 1 के बीच भिन्न होता है)।). अध्याय 5 में, हमने गर्म इंजेक्शन विधि का उपयोग करके Ln^{3+} (Ln^{3+} = Er^{3+} और $Yb^{3+)}$ डोप्ड $Cs_2(Na_xAg_{1-x})BiCl_6$ NCs को संश्लेषित किया। ये डोप किए गए एनसी 1540 एनएम और 1000 एनएम पर एक तेज एनआईआर फोटोल्यूमिनेसेंस (पीएल) उत्सर्जित करते हैं, जो क्रमशः Er^{3+} के $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ संक्रमण और Yb^{3+} के $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ संक्रमण के लिए जिम्मेदार है। $Cs_2Na_{0.75}Ag_{0.25}BiCl_6$ को $Cs_2Na_xAg_{1-x}BiCl_6$ की श्रृंखला के सभी सदस्यों में से, Er^{3+} और Yb^{3+} के उत्सर्जन को संवेदनशील बनाने के लिए सबसे अच्छा होस्ट जाली पाया गया है। हम

$Cs_2Na_{0.75}Ag_{0.25}BiCl_6$ में Er^{3+} और Yb^{3+} के सह-डोपिंग का भी पता लगाते हैं। 1540 एनएम और 1000 एनएम पर फोटोल्यूमिनेसेंस (पीएल) जो क्रमशः Er^{3+} के $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ संक्रमण और Yb^{3+} के $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ संक्रमण के लिए जिम्मेदार है। हम मेजबान जाली से इन Ln^{3+} डोपेंट आयनों में ऊर्जा हस्तांतरण पर भी चर्चा करते हैं। अध्याय 6 में, हम हाइड्रोथर्मल विधि द्वारा Cu डोप्ड $Cs_2AgBiCl_6$ के संश्लेषण और लक्षण वर्णन पर चर्चा करते हैं, और हमने दो अन्य तरीकों, अर्थात् पोस्ट सिंथेटिक पीसने की विधि और विलायक मुक्त मैकेनोकेमिकल पीसने की विधि के साथ Cu डोपिंग का भी पता लगाया है। उच्च बैंडगैप (2.77 eV) वाले $Cs_2AgBiCl_6$ डबल पेरोव्स्काइट के अवशोषण बैंड को संक्रमण धातु Cu के साथ डोपिंग द्वारा NIR क्षेत्र (~ 1800 एनएम) तक काफी बढ़ाया गया है। इसके अलावा, मैकेनोकेमिकल पीसने की विधि द्वारा संश्लेषित सामग्रियों का एनआईआर क्षेत्र में हाइड्रोथर्मल रूप से संश्लेषित पदार्थों की तुलना में अधिक मजबूत अवशोषण होता है। ~ 850 एनएम तक विस्तारित अवशोषण बढ़त और 850 एनएम से 1800 एनएम के बीच व्यापक अवशोषण को क्रमशः नए सब बैंड गैप राज्यों के गठन और जाली में डाले गए Cu के डी-डी संक्रमण के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है। अध्याय 7 में, हमने हैलाइड डबल पेरोव्स्काइट्स के ऑप्टिकल गुणों को संशोधित करने के लिए डोपिंग और मिश्रधातु जैसे विभिन्न रासायनिक प्रतिस्थापन दृष्टिकोण के उपयोग पर जोर देते हुए थीसिस का सारांश दिया है।

TABLE OF CONTENTS

Chapter 1

Chapter 2

Chapter 3

Chapter 4

Chapter 6
Extending Absorption of $Cs_2AgBiCl_6$ Double Perovskite to Near Infra-Red Region by Cu Doping……………………………………………………………………………...….100

Chapter 7

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

GLOSSARY OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

MHPs	metal-halide perovskites
LHPs	lead halide perovskites
PV	photovoltaic
PLQY	photoluminescence quantum yield
LEDs	light-emitting diodes
MA	methyl amine
FA	Formamidinium
EA	ethyl amine
3D	three dimensional
t	Goldschmidt tolerance factor
τ	new tolerance factor
μ	octahedral factor
r	ionic radii
2D	two-dimensional
Pb	Lead
E_g	band gap
B.E	binding energy
EQE	external quantum efficiency
PCE	power conversion efficiency
DPs	double perovskites
VBM	valence-band maxima

PXRD	powder X-ray diffraction
GS	ground state
ES	excited state
UV	ultraviolet
PL	photoluminescence
FESEM	field emission scanning electron microscopy
TRPL	time resolved photoluminescence
FTIR	Fourier transform infrared
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectroscopy
EPR	electron paramagnetic resonance
FWHM	full width at half maximum
EDX	Energy dispersive X-ray
ps	picosecond
ns	nanoseconds
µs	microseconds
ms	millisecond
IC	internal conversion
DRS	diffuse reflectance spectra
PLE	photoluminescence excitation
DFT	density functional theory
STEs	self-trapped excitons
PAW	projected augmented wave
VASP	Vienna ab initio Simulation Package

GGA	generalized gradient approximation
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
pm	picometer
Å	angstrom
OA	Oleic acid
OLAm	Oleylamine
TMSCl	trimethylsilylchloride
TMSBr	trimethylsilylbromide
ODE	1-Octadecene
NIR	Near Infra-red
TCSPC	time-correlated single photon counting
TEM	transmission electron microscopy
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy
HSE06	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
eV	Electron volt
EDS	Energy-dispersive X-ray
IEC	International Electrotechnical Commission
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
CCD	Charge-coupled device
NA_{obj}	objective numerical aperture
NA_{cond}	condenser numerical aperture
SAED	Selected area electron diffraction
A	Absorbance
T	Transmittance
ε	molar extinction coefficient

λ_{max}	Excitonic peak maxima
ISC	Intersystem crossing
K.E	Kinetic energy
HT	Hydrothermal
PSG	Post synthetic grinding
MCS	Mechanochemical synthesis
TGA	Thermogravimetric analysis
ICP-MS	Inductively Coupled Plasmon Mass Spectrometry