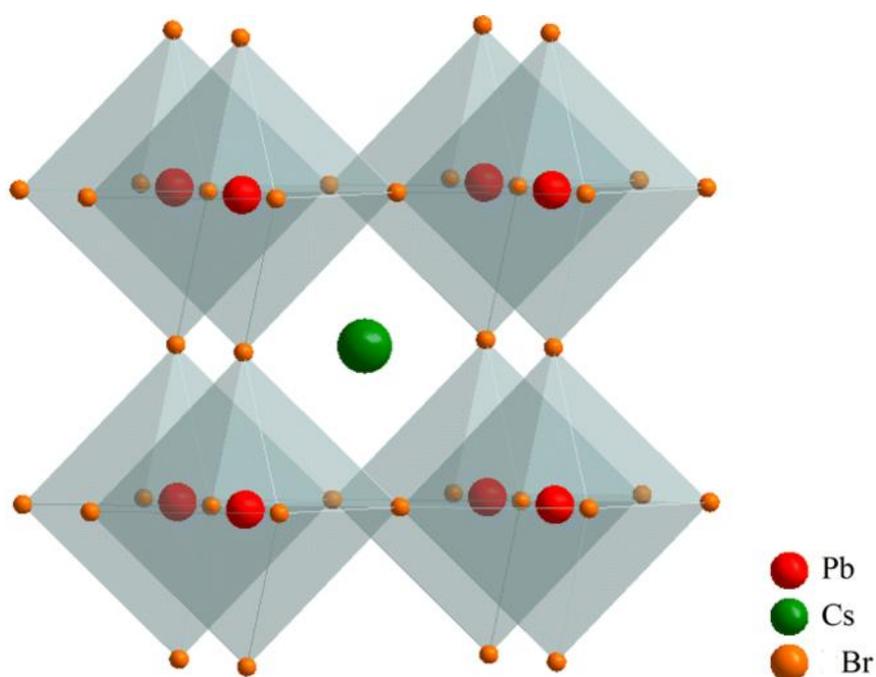


Preparación de monocristales de perovskitas inorgánicas con propiedades luminiscentes mediante cristalización asistida por vapor



Facultad de Ciencias
4º curso Grado en Química
Curso 2021/2022



Autor: José Antonio Ruiz España

Tutores: Dr. Juan Jesús Gallardo Bernal y Dr. Francisco Javier Navas Pineda

**Departamento Química Física
Universidad de Cádiz**



Preparación de monocristales de perovskitas inorgánicas con propiedades
luminiscentes mediante cristalización asistida por vapor

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Realizado en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

Memoria del Trabajo de Fin de Grado presentado por el alumno José Antonio Ruiz
España para optar al título de Graduado en Química

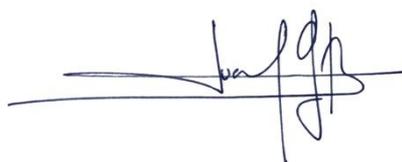
Puerto Real, a 9 de diciembre de 2021

Fdo. José Antonio Ruiz España

D. Juan Jesús Gallardo Bernal y Francisco Javier Navas Pineda, profesores del departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz

HACEN CONSTAR:

Que el Trabajo de Fin de Grado titulado **“Preparación de monocristales de perovskitas inorgánicas con propiedades luminiscentes mediante cristalización asistida por vapor”**, constituye la memoria que presenta D. José Antonio Ruiz España para optar al título de Graduado en Química y ha sido realizado íntegramente en los laboratorios del Departamento de Química Física de esta Universidad, bajo nuestra tutela. Ha sido supervisado por nosotros y consideramos que reúne los requisitos para optar al título de Graduado en Química.



Fdo. Juan Jesús Gallardo Bernal



Fdo. Francisco Javier Navas Pineda

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, querría agradecer su labor a mis tutores Juan Jesús Gallardo y Javier Navas por ayudarme y guiarme a lo largo de este año para realizar este trabajo. Además, también me gustaría agradecer al resto de profesores que componen el departamento de Química Física, ya que todos ofrecieron su ayuda y tuvieron un magnífico trato en todo momento.

A mis compañeros de universidad, que se han convertido en una familia durante esta etapa, en especial a Alejandro. Los momentos vividos juntos a lo largo de estos años no tienen precio y nunca os podré agradecer lo suficiente todo lo que me habéis ayudado a crecer como persona.

A mis amigos, por acompañarme en cada etapa de mi vida, siendo siempre un pilar fundamental donde apoyarme para cumplir mis metas.

A mi novia, Sofía, por ayudarme a creer en mí y ser siempre mi apoyo incondicional en cada momento y en cada decisión.

Por último, a mi familia, mis padres y mi hermano, por animarme siempre a esforzarme por conseguir mis sueños. Gracias por ayudarme a ser la persona que soy hoy en día y espero poder haceros sentir orgullosos.

INDICE DE ABREVIATURAS

AVC – Cristalización asistida por vapor (assisted vapor cristalization, en inglés)

DRX – Difracción de rayos X

UV-Vis – Ultravioleta-visible

DMF – Dimetilformamida

DCM – Diclorometano

DMSO – Dimetil sulfóxido

BV – Banda de valencia

BC – Banda de conducción

LED – Diodo de emisión de luz (light emitting diode, en inglés)

TEM – Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, en inglés)

SEM – Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, en inglés)

INDICE DE MAGNITUDES

r – radio iónico

E_g – Energía de banda prohibida

$h\nu$ – Energía del fotón (electronvoltios, eV)

θ – Ángulo de difracción (grados, °)

n – Índice de refracción

d – distancia entre planos cristalográficos

λ – Longitud de onda (nanómetros, nm)

t – Factor de tolerancia de Goldschmidt

μ – Factor octaédrico

R – Reflectancia difusa

$F(R)$ – Función Kubelka-Munk

K – Coeficiente de absorción

S – Coeficiente de dispersión

α – Coeficiente de absorción lineal

h – Constante de Planck

ν – Frecuencia de la luz

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. ABSTRACT	2
3. ESTADO DEL ARTE	3
3.1 Introducción	3
3.2 Perovskita	4
3.2.1 Estructura de la perovskita	4
3.2.2 Formabilidad de la perovskita	4
3.3 Aplicaciones de las perovskitas.....	6
3.3.1 Celdas solares	6
3.3.2 Fotodetectores	8
3.3.2.1 Fotodiodos.....	9
3.3.2.2 Fotoconductores	9
3.3.2.3 Fototransistores	9
3.3.3 Láseres.....	9
3.3.4 Diodos emisores de luz (LEDs).....	10
4. OBJETIVOS.....	11
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
5.1 Reactivos, disolventes y equipos.....	12
5.2 Procedimiento experimental.....	13
5.2.1 Síntesis de monocristales de perovskita CsPbBr ₃	13
5.2.1.1 Primer método	13
5.2.1.2 Segundo método.....	14
5.2.1.3 Tercer método	14
5.2.2 Síntesis de monocristal de CsEu _x Pb _{1-x} Br ₃	15
5.2.3 Instrumentación	16
5.2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	16
5.2.3.2 Espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa.....	17
5.2.3.3 Fotoluminiscencia	19
5.2.3.4 Espectroscopía Raman	19
5.2.3.5 Microscopía óptica	20
5.2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés).....	22
5.2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés)	22
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
6.1 Caracterización por difracción de Rayos X.....	25
6.2 Caracterización por espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa	30
6.3 Caracterización por espectroscopía Raman.....	34

6.4 Caracterización por microscopía óptica	37
6.5 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	38
6.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
6.7 Caracterización por fotoluminiscencia	42
7. CONCLUSIONES.....	45
8. BIBLIOGRAFÍA.....	46
9.ANEXO	50

1. RESUMEN

En la actualidad, el estudio de materiales tipo perovskitas ha atraído un gran interés debido al gran potencial que muestran para ser aplicados en diversos campos. Uno de ellos es su uso como semiconductor en las celdas fotovoltaicas, como fuente de energía alternativa debido a los problemas existentes con las energías no renovables (agotamiento y contaminación). Sin embargo, en este trabajo nos centraremos en su aplicación como semiconductores en el campo de los fotodetectores, láseres o diodos de emisión de luz (LEDs, en inglés), ya que las perovskitas presentan unas propiedades optoelectrónicas muy superiores al resto de los materiales, además de un bajo coste de fabricación en comparación a los materiales usados actualmente.

En este Trabajo de Fin de Grado, se han estudiado las propiedades luminiscentes de monocristales con estructura perovskita de fórmula CsPbBr_3 . Se han sintetizado cristales de elevada pureza y con un tamaño dentro de la escala milimétrica, caracterizándolos mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Ultravioleta-Visible, espectroscopía Raman, microscopía óptica, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido y fotoluminiscencia con el fin de conocer la composición, estructura y morfología de la perovskita y comprobando así que el método de síntesis es válido. Dicho método ha sido la cristalización asistida por vapor (AVC, en inglés), que consiste en dejar la disolución precursora en un vial dentro de un recipiente cerrado que contenga un compuesto que haga la función de antisolvente, es decir, un compuesto volátil que penetre en la solución precursora en forma de vapor, provocando que se produzca una cristalización.

Por otro lado, se han estudiado los efectos de un dopado con europio en la posición del plomo de la perovskita inorgánica, $\text{CsEu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15), con el fin de conseguir el dopado con éxito y probar si se produce algún cambio en la energía de banda prohibida o el resto de propiedades, que optimicen su uso.

2. ABSTRACT

Currently, the study of perovskite-type materials has attracted a great deal of interest due to their great potential for application in various fields. One of them is their use as semiconductors in photovoltaic cells, as an alternative energy source due to the existing problems with non-renewable energies (depletion and pollution). However, in this work we will focus on their application as semiconductors in the field of photodetectors, lasers or light-emitting diodes (LEDs), since perovskites have optoelectronic properties far superior to other materials, as well as a low manufacturing cost compared to the materials currently used.

In this Final Degree Project, the luminescent properties of perovskite-structured single crystals with the formula CsPbBr_3 have been studied. Crystals of high purity and with a size within the millimetre scale have been synthesised, characterising them by means of X-ray diffraction, Ultraviolet-Visible spectroscopy, Raman spectroscopy, optical microscopy, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and photoluminescence in order to know the composition, structure and morphology of the perovskite and thus verifying that the synthesis method is valid. This method has been steam-assisted crystallisation (AVC), which consists of leaving the precursor solution in a vial inside a closed container containing a compound that acts as an anti-solvent, what means a volatile compound that penetrates the precursor solution in the form of vapour, causing crystallisation to occur.

On the other hand, the effects of a europium doping in the lead position of the inorganic perovskite, $\text{CsEu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ and 0.15), have been studied in order to successfully achieve the doping and test if any change in the bandgap energy or other properties is produced, which would optimise its use.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Introducción

Los materiales de tipo perovskita, son semiconductores que han llegado a ser muy relevantes y se está dedicando mucho tiempo a su investigación debido a que poseen propiedades optoelectrónicas superiores a otros materiales, las cuáles se indicarán más adelante. Éstos, son materiales que tienen la misma estructura cristalina que el CaTiO_3 . En 1950 comenzaron a destacar los compuestos inorgánicos como CsPbX_3 (donde X es un haluro) por sus propiedades optoelectrónicas y las transiciones de fase estructural inducidas por la temperatura¹, pero el detonante para decidir invertir en investigar en perovskitas, fue la posibilidad de usar una perovskita híbrida orgánica-inorgánica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) como semiconductor en celdas solares, logrando aumentar la eficiencia de conversión de la luz a energía eléctrica desde un 3.8% hasta el 25.2% en tan solo 10 años, demostrando que las perovskitas compuestas por haluros son excelentes semiconductores².

La investigación en celdas solares ha estado especialmente motivada debido al agotamiento en las últimas décadas de las fuentes de energía no renovables tales como petróleo, gas natural o carbón, (que han sido las más usadas a lo largo de la historia debido a su eficacia y facilidad de obtención), unido a la emisión de gases de efecto invernadero producidos al consumir estas energías, provocando así un aumento en la temperatura global media de unos 0.7 °C de forma lineal cada 100 años según el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPPC)³. Debido a esta problemática, investigar fuentes de energía renovables tales como la energía solar, podría ser la clave para frenar un cambio climático, ya que es una energía muy rentable, además de ser la fuente de energía más abundante del planeta. De hecho, podría satisfacer una gran parte de la demanda de energía global de energía si se continúa fomentando su desarrollo.⁴

Sin embargo, recientemente, se está centrando más la atención en las propiedades de los compuestos CsPbX_3 de nuevo, con el fin de usar el potencial de detección de estos semiconductores en el ámbito de detección de radiaciones de alta energía. Entre otras muchas utilidades tales como láseres o LEDs, (de los que se hablará posteriormente) cabe destacar algún ejemplo como la espectroscopía de rayos gamma¹ se usa generalizadamente en medicina, seguridad y astrofísica, por lo que la demanda de materiales con alta capacidad de detectar rayos gamma de alta energía a temperatura ambiente es muy elevada. Las características que han de cumplir los semiconductores para satisfacer esta necesidad son tener una alta energía de banda prohibida y tener óptimas propiedades de carga-transporte electrónico. Los semiconductores actuales pese a cumplir los requerimientos necesarios, tienen ciertos inconvenientes como por ejemplo la formación de precipitados de telurio en la superficie como en el caso del $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (CZT), limitando así su eficiencia como detector.

Debido a esto, los compuestos CsPbX_3 son los materiales ideales para cumplir esta función, ya que además de aportar ventajas en cuanto a propiedades optoelectrónicas, se pueden sintetizar fácilmente y tienen bajo coste de fabricación.^{1,5}

3.2 Perovskita

3.2.1 Estructura de la perovskita

Por definición, una perovskita es cualquier material que tiene una estructura cristalina similar a la del cristal CaTiO_3 ⁶.

En este trabajo, nos centraremos en las perovskitas inorgánicas basadas en haluros. Son materiales cuya estructura presenta una fórmula ABX_3 , donde A y B son diversos cationes metálicos de diferente tamaño y estado de oxidación y donde X es un anión del grupo de los haluros. En casos de perovskita inorgánica, A es un metal alcalino monovalente de mayor radio iónico que B, que será un catión divalente como el Pb^{2+} o el Sn^{2+} ^{6,7}.

La estructura perovskita se define como una red de octaedros BX_6 que forman cristales con estructura ABX_3 , donde los cationes A ocupan los huecos octaédricos generales por los anteriores^{7,8}. La disposición de los átomos se puede observar en la figura 1.

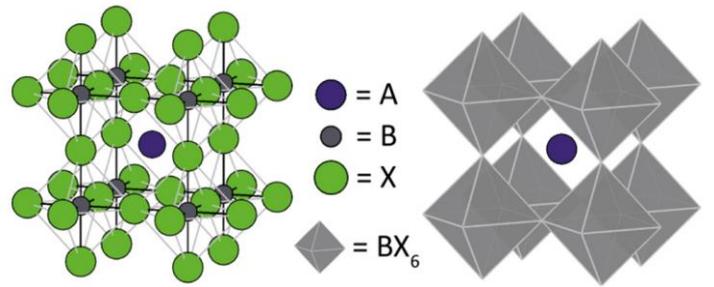


Figura 1. Estructura perovskita

La perovskita ideal presenta una estructura cúbica, pero no es la única estructura posible. Debido a distorsiones en el octaedro de coordinación pueden originarse estructuras tales como la ortorrómbica o la tetraédrica. Existen además otras estructuras posibles debido a la presencia de vacantes o distorsiones en la red cristalina⁸, pero solo estudiaremos las mencionadas anteriormente en el apartado de caracterización por DRX.

3.2.2 Formabilidad de la perovskita

La formabilidad de las perovskitas se puede evaluar a través de 2 factores⁹:

- Factor de tolerancia de Goldschmidt (t): Es el criterio más aceptado para predecir la estructura y estabilidad de una perovskita, en función a los radios iónicos efectivos de cada ion. Se rige por la ecuación:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1)$$

Siendo R_A el radio iónico efectivo del catión A, R_X el radio iónico efectivo del anión X y R_B el radio iónico efectivo del catión B.

Para que se forme una estructura tipo perovskita, el valor de t ha de estar comprendido entre 0.75 y 1. Dentro de este rango, se pueden formar varias estructuras de perovskita^{9,10}:

- Si t es igual a 1, se forma una perovskita con estructura cúbica ideal.
 - Si t es mayor que 1, se tiende a formar una estructura hexagonal no perovskita.
 - Si t está comprendida entre 0.8-0.9, se tiende a formar una estructura perovskita cúbica, pero con cierta distorsión.
 - Si t es menor que 0.8, se tiende a formar una perovskita con estructura ortorómbica
- Factor octaédrico (μ): Es un factor que estima la estabilidad de los BX_6 . Su expresión es:

$$\mu = \frac{R_B}{R_X} \quad (2)$$

Siendo R_B el radio iónico efectivo del catión B y R_X el radio iónico efectivo del anión X.

Para que la formación de la estructura perovskita esté favorecida⁹, ha de tener un valor comprendido entre 0.414 y 0.732.

Para determinar la formabilidad de la perovskita, se requiere cumplir con los requisitos exigidos en ambos factores. Se calcularán estos factores para la perovskita sintetizada posteriormente.

Cabe destacar que la perovskita de $CsPbBr_3$, que será el objeto de estudio de este trabajo, destaca por ser especialmente estable en el tiempo frente a factores como la luz la temperatura o la humedad, manteniendo sus propiedades optoelectrónicas, a diferencia de las perovskitas híbridas como la $CH_3NH_3PbX_3$ (siendo X un haluro), cuyo uso se ve limitado por su baja estabilidad ante los factores mencionados.¹¹

La investigación de las perovskitas en forma de monocristal, consiste en obtener un cristal con una única fase cristalina, de alta pureza y con un tamaño del orden de los milímetros, es especialmente útil para poder estudiar detalladamente las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales, además de estudiar su superficie y límites de grano, ya que los monocristales presentan una gran estabilidad térmica.²

Se puede dopar con diferentes metales un material tipo perovskita con el fin de controlar las propiedades electrónicas y su rendimiento óptico, además de minimizar así el uso del plomo, ya

que es un elemento con alta toxicidad¹². Por dopado, se puede entender la sustitución parcial de átomos de un elemento presente en la estructura cristalina por átomos de un elemento diferente con tamaño similar al elemento sustituido. Los metales utilizados en el dopado van desde lantánidos como Ce^{3+} o Yb^{3+} , a metales de transición como Mn^{2+} , Cu^{2+} , Y^{2+} o Cd^{2+} , o a otros metales como Sn^{2+} (por su alto parecido al plomo en tamaño, carga y número de electrones) o Bi^{3+} (al ser isoelectrónico al Pb^{2+} , es decir, el catión Pb^{2+} tiene los mismos electrones que el catión Bi^{3+}), pudiéndose realizar dopados ya sea en el catión Cs^+ o en el catión Pb^{2+} .¹² En este Trabajo de Fin de Grado, usaremos Eu^{2+} como dopante en la posición del Pb^{2+} debido a que el radio iónico efectivo de dichos cationes es muy similar (1.17\AA y 1.19\AA respectivamente)¹³ y al ser ligeramente más pequeño e incorporarse a la estructura de la perovskita, aumenta el factor de tolerancia y por lo tanto, la formabilidad de la perovskita, por lo que hace que el dopado $CsEu_xPb_{1-x}Br_3$ sea factible de sintetizarse.

El dopado con Eu^{2+} de la perovskita, teóricamente, hace que se alcance una excelente fotoluminiscencia, además de conseguir una amplia emisión en las zonas de azul-verde-amarillo, aparte de las zonas del espectro en las que ya emitiera la perovskita antes del dopado, lo que es muy beneficioso para las aplicaciones optoelectrónicas de este tipo de materiales.¹³

3.3 Aplicaciones de las perovskitas

Se han investigado diferentes aplicaciones para las perovskitas en función de sus propiedades, entre las que cabe destacar una energía de banda prohibida directa (en su mayoría), un alto coeficiente de absorción, una línea de emisión estrecha y ajustable, un gran rango de absorción a lo largo del espectro visible, un alto rendimiento cuántico y una alta luminiscencia. Estas propiedades, pueden ser de gran utilidad en diversos campos de investigación, que se comentarán a continuación¹¹.

3.3.1 Celdas solares

Una celda solar, de forma resumida es un dispositivo compuesto por un semiconductor sólido que se encarga de convertir directamente la energía solar en energía eléctrica, estando dicha transformación basada en el efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico¹⁴ se define como la generación de una fuerza electromotriz en un material semiconductor al hacer incidir sobre él fotones que interactúan con su configuración electrónica generando pares electrón-hueco, que darán lugar a una corriente eléctrica.

Este fenómeno se puede explicar mediante la teoría de bandas. Esta teoría explica cómo se genera la corriente eléctrica mediante el transporte electrónico en un material conductor. Es debida a las interacciones de los electrones más alejados del núcleo de los átomos (electrones de valencia), ya que forman una red con niveles accesibles de energía. Dicha red estaría formada por una banda de valencia (BV) donde se sitúan los electrones de valencia de los átomos y la banda de

conducción (BC) que la ocupan los electrones libres excitados al someter el material a una energía. Ambas bandas estarían estrechamente separadas por una banda de energía prohibida o band-gap donde no pueden encontrarse los electrones¹⁵ (figura 2). Los semiconductores de las celdas fotovoltaicas han de tener un band-gap entre 0.5 eV y 3 eV¹⁴ para que la energía necesaria para promocionar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción sea similar a la energía de los fotones de la luz en el rango visible del espectro electromagnético.

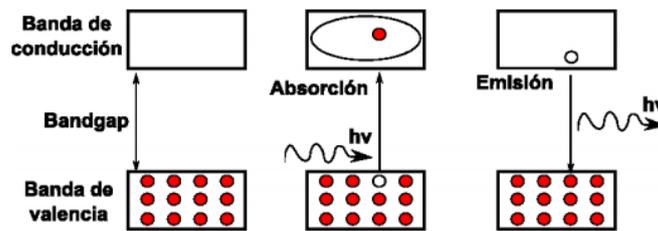


Figura 2. Teoría de bandas

Antes de hablar de los tipos de energías de banda prohibidas, definiremos el concepto vector de onda que nos será de utilidad para identificarlos. El vector de onda aporta información sobre la dirección en la que apunta la propagación de la onda cuestión.

La energía de banda prohibida puede clasificarse como directa¹⁶, cuando la energía mínima en la banda de conducción está justo por encima de la energía máxima de la banda de valencia sin producirse ningún cambio en el vector de onda, es decir, un electrón de la capa de valencia solo necesitaría ganar la energía que tenga el ancho de banda de la energía de banda prohibida para saltar de una banda a otra, mientras que en la energía de banda prohibida indirecta, el proceso es similar, solo que es necesario cambiar el vector de onda del electrón de la capa de valencia excitado, ya que no coincide con el vector de onda de la capa de conducción.

Los semiconductores¹⁷ pueden ser intrínsecos si la conductividad del material se debe a la cristalinidad del mismo (germanio, silicio) o extrínsecos si la conductividad se debe al dopado con una sustancia donadora o aceptora de electrones, causando así que éste sea conductor. Si el dopado es con una especie aceptora de electrones se denomina tipo p (con boro, indio, galio) y si es donadora se denomina, a su vez, tipo n (con fósforo, arsénico, antimonio).

Poniendo en contacto un semiconductor extrínseco tipo p con otro tipo n, conseguimos que la celda solar funcione. La luz incidente en dicha celda genera un sistema electrón hueco donde los electrones del semiconductor tipo n se trasladan a los huecos de la zona p. Además, se añade un conductor externo para conectar la capa negativa a la positiva y que se produzca un flujo espontáneo de electrones.¹⁵

En este caso, el papel de la perovskita sería ser el material semiconductor de la celda, usándose inicialmente perovskitas híbridas orgánica-inorgánica como por ejemplo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, aunque también se utilizan otras perovskitas en este tipo de dispositivos.

3.3.2 Fotodetectores

Son dispositivos capaces de convertir la luz incidente (ya sea luz ultravioleta, visible o infrarroja) en señales eléctricas mediante un semiconductor debido, por ejemplo, a la capacidad de la perovskita de absorber luz en un amplio rango. Se produce una corriente eléctrica cuando los portadores fotogenerados son extraídos y almacenados por los electrodos en presencia de un campo magnético aplicado.

En la actualidad se usan materiales semiconductores como nanotubos de carbono o compuestos de los grupos II-VI de la tabla periódica, que cumplen con los requisitos optoelectrónicos necesarios, pero tienen una gran desventaja, su alto precio de fabricación¹⁶. Debido a esto, se comenzó a investigar en compuestos tipo perovskita como semiconductores, ya que además de sus propiedades superiores al resto de materiales, tienen un bajo coste de fabricación¹⁸. En primer lugar, llamaron la atención las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (siendo X un haluro), pero presentan una alta inestabilidad frente a la humedad, lo que hace difícil que sean estables a lo largo del tiempo. Este problema fue solventado con las perovskitas inorgánicas, como por ejemplo CsPbBr_3 , que presentan las mismas características optoelectrónicas que las perovskitas híbridas pero además poseen una alta estabilidad incluso hasta su punto de ebullición (500°C)^{11,19}

Estos dispositivos pueden ser utilizados en diferentes ámbitos como en medicina, defensa, comunicación óptica, biosensores etc. Cabe destacar especialmente el uso de detectores de rayos X como por ejemplo en la difracción de rayos X, radiografías, tomografías etc. utilizando CsPbBr_3 como semiconductor que capta la radiación debido a su estabilidad, energía de banda prohibida directa, una gran capacidad de atenuación de los rayos X y una elevada sensibilidad, además de tener un costo de fabricación considerablemente más bajo en comparación a otros materiales usados en la actualidad, como por ejemplo el telururo de cadmio y zinc.²⁰ Además, la perovskita inorgánica CsPbBr_3 también se usa en la detección de rayos gamma (γ) debido a las características anteriores.²¹

Podemos distinguir entre varios tipos de fotodetectores según la dimensión física que presente la perovskita²²: Los fotodiodos se hacen con nanohilos, los fotoconductores con puntos cuánticos y los fototransistores con películas policristalinas. Los monocristales, en cambio, tienen más de una aplicación, pueden usarse como fotodiodos o fototransistores²². La figura 3 muestra la clasificación de las aplicaciones de las perovskitas en función de su estructura.

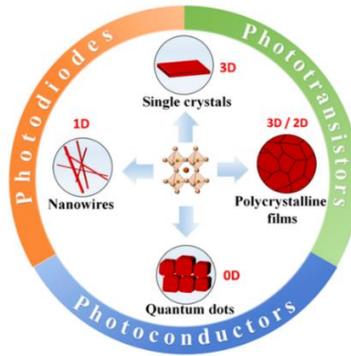


Figura 3. Tipos de fotodetectores según dimensión física

3.3.2.1 Fotodiodos

Es un fotodetector cuya parte central es una unión entre semiconductores (p-n, p-i-n, etc.). Son los fotodetectores que usan como semiconductor compuestos tipo perovskita más recientes²². Tienen un amplio rango de absorción de luz, entre 300 y 800 nm de longitud de onda. Necesitan de un semiconductor con capacidad para detectar bandas estrechas de longitud de onda, como, por ejemplo, estaño.

3.3.2.2 Fotoconductores

Estos dispositivos tienen como principio de funcionamiento el efecto de fotoconductividad, que se basa en que la conductividad de un material cambia en función de la iluminación a la que esté sometido. Este tipo de fotodetectores posee una mayor capacidad de fotoconducción que los fotodiodos²².

3.3.2.3 Fototransistores

Son un tipo de fotodetectores²² cuyo funcionamiento también se basa en el efecto fotoconductor. Sin embargo, la característica principal de estos dispositivos es que, debido a su geometría, son capaces de amplificar notablemente la corriente eléctrica en comparación con fotoconductores y fotodiodos²³.

3.3.3 Láseres

Un láser²⁴ es una fuente de luz coherente generada mediante una amplificación de la luz vía estimulación-emisión (usando como medio activo gas, cristal dopado o semiconductores). Las propiedades de la luz del láser, tales como una alta potencia de luz, monocromaticidad o la estrecha línea de emisión, son útiles en varios ámbitos como en espectroscopía o en tecnología enfocada a la sanidad. Los láseres que se comentarán a partir de este punto son los que usan un semiconductor, uno de los tipos más comunes debido a su largo tiempo de vida, pequeño volumen y baja potencia de inyección eléctrica.

La tecnología láser ha estado en continuo desarrollo, mejorando sus propiedades debido a la optimización de los semiconductores, sin embargo, la gran evolución de los láseres no sucedió

hasta que se avanzó en nanociencia y nanotecnología, consiguiéndose mejoras notables, tales como una mayor potencia, una línea de emisión más estrecha, además de una reducción en el tamaño del conductor, por debajo de los 100 nm, y con un menor consumo de energía²⁴.

Los semiconductores usados comúnmente son GaN, InP o GaAs, obtenidos a través de vías de alto coste y alto consumo de energía de producción, así que se ha buscado una vía para obtener semiconductores con las características adecuadas y un bajo coste de fabricación, como lo son las perovskitas. Se usa la perovskita inorgánica CsPbX₃, debido a que tiene un rango de emisión ajustable dentro del espectro visible. Cambiando el haluro que forme parte de la perovskita podemos ajustar la longitud de onda de emisión entre 410 y 700 nm. Principalmente se usa la perovskita como nanohilos, debido a que presentan una mayor calidad y un menor umbral de excitación para la emisión que otros láseres aunque se está investigando también en nanodiscos, microhilos y microdiscos.²⁵

3.3.4 Diodos emisores de luz (LEDs)

Los diodos emisores de luz o LEDs en inglés, han comenzado a llamar la atención recientemente debido a sus grandes ventajas, como pequeño tamaño, bajo consumo de energía, alta eficiencia y largo tiempo de vida²⁶. Estos dispositivos están considerados como una de las fuentes de radiación más económicas y eficientes de la actualidad.

Para conseguir un color de alta calidad en LEDs con luz blanca, se necesita una mayor cantidad de luz verde y roja. Los materiales usados hasta ahora como el GaN, sufren una degradación rápida, disminuyendo la eficiencia de emisión en el rango comprendido entre 500 y 600 nm, la zona verde del espectro electromagnético. Se han estado buscando alternativas para poner solución a este problema y recientemente, la perovskita inorgánica CsPbBr₃ en forma de puntos cuánticos (tamaño <10 nm), por sus características optoelectrónicas como son la longitud de onda de emisión ajustable, un estrecho ancho de banda y una alta luminiscencia, se empezó a utilizar debido a que tiene una emisión a 520 nm con un color verde puro y un rendimiento cuántico de un 90 %.²⁷

4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Grado es la preparación de monocristales de perovskita con propiedades luminiscentes mediante la técnica denominada cristalización asistida por vapor (AVC, en inglés). Para lograr la consecución de este objetivo principal, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de perovskita mediante el método AVC.
- Síntesis de monocristales de la perovskita inorgánica de fórmula CsPbBr_3 .
- Estimar la energía de banda prohibida mediante espectroscopía UV-VIS en modo reflectancia difusa.
- Determinar la estructura cristalina de la perovskita a través de la aplicación de técnicas instrumentales como difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.
- Conocer las propiedades luminiscentes de la perovskita sintetizada.
- Conocer el efecto del dopado sobre las bandas de emisión de la perovskita CsPbBr_3 .

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Reactivos, disolventes y equipos

A continuación, se muestra información sobre los equipos y reactivos utilizados:

Tabla 1. Instrumentos

Instrumento	Marca	Modelo
Placa calefactora	IBX instruments®	H03D series
Espectrofotómetro UV-Vis	Bruker®	ASB-XE-175
Espectrofotómetro Raman	Microbeam®	i-Raman
Microscopio óptico	Rego y cia	SMZ800
Baño de ultrasonidos	ELMA®	Elmasonic P
Sistema de fotoluminiscencia	Horiba Jobin Yvon®	
Difractómetro de rayos X	Bruker®	D8 Advance A25
Microscopio electrónica de transmisión	ThermoFisher Instruments®	Talos F2000 X Twin
Microscopio electrónico de barrido	Zeiss®	Zeiss Auriga

Tabla 2. Reactivos y disolventes

Nombre	Fórmula	Pureza (%)	Suministrador
Bromuro de cesio	CsBr	99.9	Sigma-Aldrich®
Dibromuro de plomo	PbBr ₂	99.9	Sigma-Aldrich®
Dimetilsulfóxido	(CH ₃) ₂ SO	99.5	Sigma-Aldrich®
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	99.8	Honeywell®
Metanol	CH ₃ OH	99.8	Sigma-Aldrich®
Dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	99.8	Sigma-Aldrich®
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	99.8	Panreac®
Dibromuro de Europio	EuBr ₂	99.9	Sigma-Aldrich®

5.2 Procedimiento experimental

Para sintetizar la perovskita inorgánica CsPbBr_3 y el dopado de la misma con europio ($\text{CsEu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$) de este trabajo, se ha aplicado el método AVC en todos los casos, pero se han probado distintos reactivos y proporciones hasta encontrar el punto óptimo para sintetizar monocristales puros y de un tamaño adecuado.

De forma resumida, el método AVC consiste en dejar la disolución precursora en un vial dentro de un recipiente cerrado que contenga un compuesto que haga la función de antisolvente, es decir, un compuesto volátil que penetre en la solución precursora en forma de vapor, provocando que se produzca una cristalización. El método que se ha seguido en cada caso será explicado con detalle posteriormente.

Se han realizado dos tipos de síntesis, una de monocristales de la perovskita inorgánica CsPbBr_3 y otra de esta perovskita dopada con europio en la posición B, es decir, en la posición del Pb $\text{CsEu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$, tomando x distintos valores ($x=0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15$).

Todas las síntesis fueron almacenadas en viales cubiertos con papel de aluminio para preservar las muestras de la acción de la luz, al tratarse de material fotosensible.

5.2.1 Síntesis de monocristales de perovskita CsPbBr_3

Se han realizado tres síntesis (siendo todas mediante el método AVC) hasta conseguir un monocristal puro y de un tamaño de 5 mm al menos. Se han ido variando condiciones tales como la cantidad de precursores (CsBr y PbBr_2), el tiempo que se deja cristalizar la solución de precursores, o el material con el que se cubre el vial. Se especificarán las modificaciones al método realizadas en cada caso.

5.2.1.1 Primer método

Para la consecución de los objetivos planteados en este TFG, el primer método ensayado fue desarrollado por Dmitry N. Dirin y colaboradores²⁸, que se detalla a continuación: Se toman 0.267 mmol de CsBr y 0.4 mmol de PbBr_2 y se disuelven en un vial con 1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) (tomado con una pipeta de 1 mL) mediante la ayuda de un baño de ultrasonidos. A continuación, se añaden 0.3 mL de H_2O a la solución con una micropipeta y se realiza una filtración simple. La solución final se deja en un vial abierto dentro de un recipiente de vidrio cerrado que contenga una solución 1:6 en volumen de $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (antisolvente) durante 3-4 días, formándose el cristal.

En este método se probó además de dejar el vial abierto, cubrirlo con parafilm con unos pequeños orificios, pero el resultado en ambos casos no fue satisfactorio, debido a que los cristales resultantes eran de muy pequeño tamaño. También se cambió el número de días que el cristal se

dejó crecer con el antisolvente, obteniendo como resultado una redisolución de los cristales formados a partir del tercer día de dejar el vial en el antisolvente.

5.2.1.2 Segundo método

El procedimiento del segundo método ensayado fue desarrollado por Hongjian Zhang, y colaboradores²⁹, y que se describe a continuación: Se toman 9 mmoles de PbBr_2 y 6 mmoles de CsBr y se disuelven en un vial con 15 mL de DMSO, dejándose 1 hora en agitación a temperatura ambiente. A continuación, se realiza una filtración simple para eliminar el precipitado de color verdoso que se forma y se valora con metanol hasta que la solución vire a un color naranja y se vuelve a filtrar. Finalmente, se deja un vial con la solución en un recipiente de vidrio con 30 mL de metanol que actúa como antisolvente durante unos 3-4 días. Por último, se lava el cristal resultante como dimetilformamida (DMF).

Al igual que en el método anterior, se cubrió también el vial con la solución además de probar con el vial abierto, además de cambiar el número de días que se dejó cristalizar. Se obtuvo un cristal de un tamaño considerable (aproximadamente 2 mm), pero no lo suficiente, ya que el objetivo era obtener un cristal de al menos 5 mm. Para las posteriores caracterizaciones de este cristal, se le denominará cristal M2.

5.2.1.3 Tercer método

El procedimiento ensayado en el tercer método fue desarrollado por Ji-Hyun Chay colaboradores³⁰, que se detalla a continuación: Se toman 0.597 mmol de CsBr y 1.47 mmol de PbBr_2 y se disuelven en un vial con 3 mL de DMSO (tomados con una pipeta de 5 mL) en un baño de ultrasonidos a 40°C. Para evitar una cristalización no homogénea se realiza una filtración utilizando un embudo Büchner con un filtro PTFE de 22 micras de paso de luz y se ha dejado la solución resultante en un vial tapado con papel de aluminio (con un pequeño orificio en el centro) o dentro de un recipiente de vidrio cerrado con diclorometano (DCM) que actúa como antisolvente durante 3-4 días. Finalmente, se lavan los cristales con DMF. Con este método se obtuvieron dos monocristales de CsPbBr_3 con un tamaño aproximado de 8 mm y de unos 5 mm respectivamente, tal y como se muestra en la figura 4. Para las posteriores caracterizaciones de este cristal, se le denominará cristal M3.

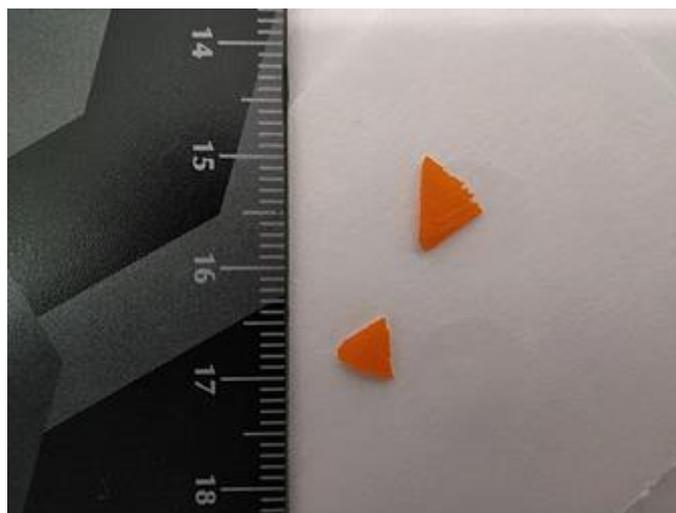


Figura 4. Monocristal perovskita CsPbBr₃ sintetizada

5.2.2 Síntesis de monocristal de CsEu_xPb_{1-x}Br₃

Se realizaron seis síntesis, modificando el valor de x en cada caso, con valores de 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.15. Se siguió el mismo procedimiento que el explicado en el punto 5.2.1.3 de este Trabajo de Fin de Grado, realizando el cálculo correspondiente a la cantidad de precursores en función del porcentaje de dopado

En la Tabla 3 se muestran las cantidades de cada uno de los reactivos utilizada en las síntesis.

Tabla 3. Cantidad de reactivos empleada en la síntesis de la perovskita CsPbBr₃ dopada con Eu

Perovskita	mmol CsBr	mmol PbBr ₂	mmol EuBr ₂
CsEu _{0.01} Pb _{0.99} Br ₃	0.597	1.455	0.0147
CsEu _{0.025} Pb _{0.975} Br ₃	0.597	1.433	0.0367
CsEu _{0.05} Pb _{0.95} Br ₃	0.597	1.396	0.0735
CsEu _{0.075} Pb _{0.925} Br ₃	0.597	1.359	0.110
CsEu _{0.1} Pb _{0.9} Br ₃	0.597	1.323	0.147
CsEu _{0.15} Pb _{0.85} Br ₃	0.597	1.249	0.221

Pese a que en todas las síntesis obtuvimos una cantidad considerable de cristal dopado, eran cristales de pequeño tamaño. Solo en x=0.01 y 0.025 se obtuvieron cristales de un tamaño apreciable, 3-4 mm (figura 5), es decir, las síntesis realizadas a partir de una concentración de dopado superior a x=0.025, no fueron satisfactorias. Los cristales dopados son similares es aspecto a los no dopados.



Figura 5. Cristales de $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$

5.2.3 Instrumentación

5.2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se aplica esta técnica instrumental con el fin de determinar la estructura cristalina de la perovskita sintetizada.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que se utiliza para identificar la estructura y fase cristalina de una muestra.

Los rayos X ³¹, cuando inciden con la materia, sufren principalmente dos fenómenos:

- Los fotones colisionan con los átomos de la red cristalina de la muestra, transmitiéndoles parte de su energía, dando lugar a la fluorescencia.
- Los fotones sufren una dispersión en todas direcciones (conocida como dispersión de Rayleigh) debida a la interacción de estos con los electrones que rodean los núcleos atómicos, sin cambiar su energía, longitud de onda y la fase con la onda incidente. Debido a la periodicidad de la estructura cristalina, se producirá radiación dispersada constructiva (ondas en fase) o destructiva, que dará lugar a fenómenos de difracción que pueden ser estudiados para conocer la estructura cristalina de los materiales.

El principio en el que se basa la difracción de rayos X es la periodicidad de los planos atómicos y el ángulo con el que se difractan. Un rayo difractado está compuesto por una suma de rayos dispersos en fase. Los rayos dispersos están en fase si la diferencia de fase entre ellos es un número entero (n) de longitudes de onda.

La relación entre el ángulo de reflexión y la longitud de onda del rayo que se refleja se rige por la ley de Bragg, expresada en la ecuación 3 y de forma gráfica en la figura 6, siendo esta la condición que ha de cumplirse para que se produzca la difracción.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3)$$

Siendo n el orden de difracción, λ la longitud de onda, d la distancia entre planos y θ el ángulo de reflexión de los rayos X.

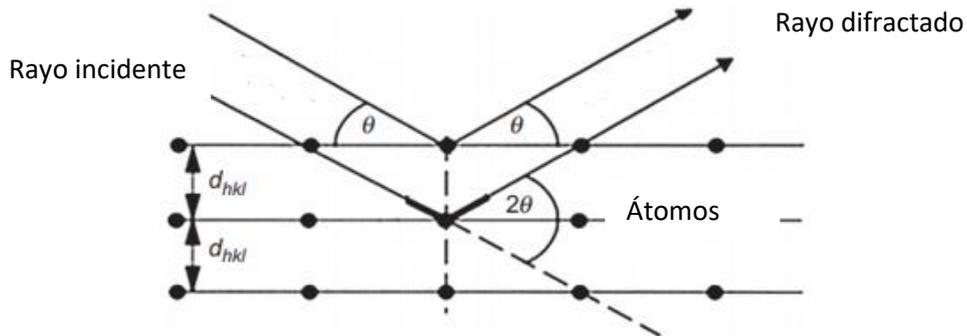


Figura 6. Proceso de difracción.

5.2.3.2 Espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa

Esta técnica de caracterización se aplica con el fin de calcular la energía de banda prohibida óptica de la perovskita.

La espectroscopía UV-Vis³² se utiliza para medir las propiedades ópticas de una muestra. Consiste en una fuente de luz que emite en el rango, con un monocromador que dispersa la radiación, además de un detector que recoge la radiación reflejada o transmitida en función de la técnica de medida usada.

La reflexión de la luz en la superficie de un sólido puede ser especular, si el rayo de luz que incide en la muestra se refleja según las leyes de reflexión de Snell, es decir, el ángulo de incidencia de los rayos es igual al de reflexión. También la reflexión puede ser difusa, que se produce cuando los rayos se reflejan en todas las direcciones posibles, debido a que la muestra presenta una superficie irregular que dispersa los rayos por las reflexiones, refracciones y difracciones que se producen (figura 7). En este último caso se utiliza una esfera integradora que sea capaz de recolectar todos los rayos reflejados y enviarlos al detector.

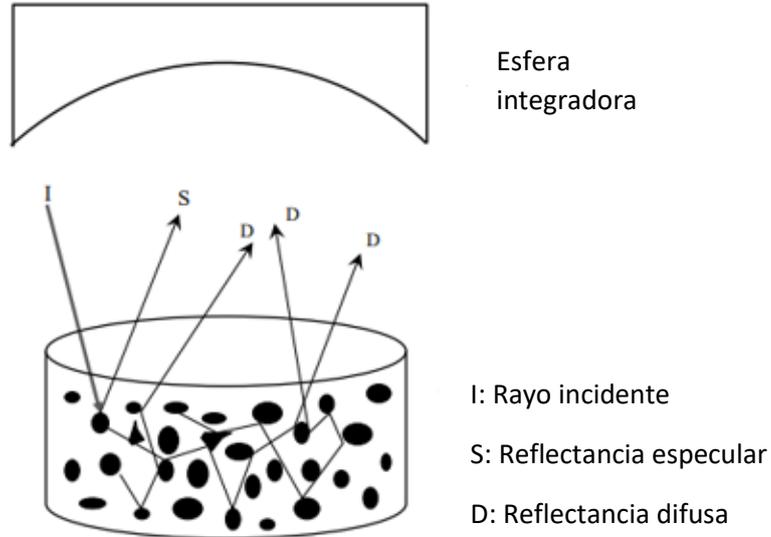


Figura 7. Reflexión de la luz al incidir con la muestra

Esta técnica se utiliza para muestras cristalinas en polvo de semiconductores, ya que obtenemos un espectro de intensidad frente a longitud de onda con el que podemos calcular la energía de banda prohibida óptica de dicho semiconductor, a través del formulismo de Kubelka-Munk y la representación de Tauc, que se explicarán a continuación.

La función de Kubelka-Munk se expresa como³²:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

Donde R es la reflectancia difusa, K el coeficiente de absorción y S el coeficiente de dispersión.

Para calcular la energía de banda prohibida, se aplica la relación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Donde A es una constante, E_g es el valor de la energía de banda prohibida, h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz, n un coeficiente que toma un valor de $\frac{1}{2}$ para materiales con energía de banda prohibida directa (como es el caso de la perovskita sintetizada) y 2 para materiales con energía de banda prohibida indirecta, y α es el coeficiente de absorción lineal.

Cuando la radiación se dispersa de manera totalmente difusa, el coeficiente de absorción K es igual a 2α y considerando S constante respecto a la longitud de onda, se obtiene que la función de Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción α (tras haber sido sustituido K por 2α), y sustituyendo en la ecuación (5) se llega a la expresión lineal:

$$[F(R)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Mediante la representación de $[F(R) h\nu]^2$ vs $h\nu$, se calcula el valor de E_g .

5.2.3.3 Fotoluminiscencia

Mediante esta técnica se estudian las propiedades luminiscentes que posee la perovskita sintetizada.

La fotoluminiscencia^{33,34} consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz monocromática, con una energía suficiente para conseguir que dicha luz pueda excitar a los electrones de la muestra a un orbital de mayor energía. Al regresar los electrones de la muestra a su estado de equilibrio, se libera energía, que es luminiscencia cuando se emiten fotones. Con esta información se puede generar un espectro de fotoluminiscencia y estudiar la longitud de onda de emisión de la muestra.

5.2.3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman³⁵ es una técnica vibracional cuantitativa y cualitativa de aplicación tanto a compuestos orgánicos como inorgánicos. Es un método no destructivo y que no requiere preparación previa de la muestra.

La medida se realiza de la siguiente forma: un haz de luz monocromático (láser) con cierta frecuencia incide sobre la muestra, produciéndose mayoritariamente una dispersión elástica denominada dispersión de Rayleigh, mientras que la parte restante de luz se dispersa de forma no elástica, cambiando su frecuencia debido a que se produce un intercambio de energía entre los fotones de luz y la materia en la colisión. Dichos cambios serán los estudiados, son característicos de la naturaleza física y química de la muestra, por lo que se pueden identificar diferentes compuestos.

La dispersión de los fotones se basa en una excitación de la nube electrónica de una molécula al colisionar con dichos fotones y puede ser de distintos tipos según la diferencia de energía que exista tras el choque (figura 8):

- Dispersión de Rayleigh: La colisión es elástica, es decir, la vibración del fotón antes y después de la colisión es la misma, por lo que no hay intercambio energético. No aporta información espectroscópica.
- Dispersión Raman Stokes: La colisión es inelástica, siendo la vibración del fotón emitido tras la colisión menor que la del fotón incidente, es decir, se ha transferido energía a la molécula y se encontrará en un estado vibracional superior al estado de vibración inicial.

- Dispersión Raman anti-Stokes: La colisión es inelástica, pero la vibración del fotón emitido tras la colisión es superior a la del incidente, es decir la molécula no se encontraba en un estado de energía fundamental y ha transmitido energía al fotón, decayendo la molécula al estado de mínima energía.

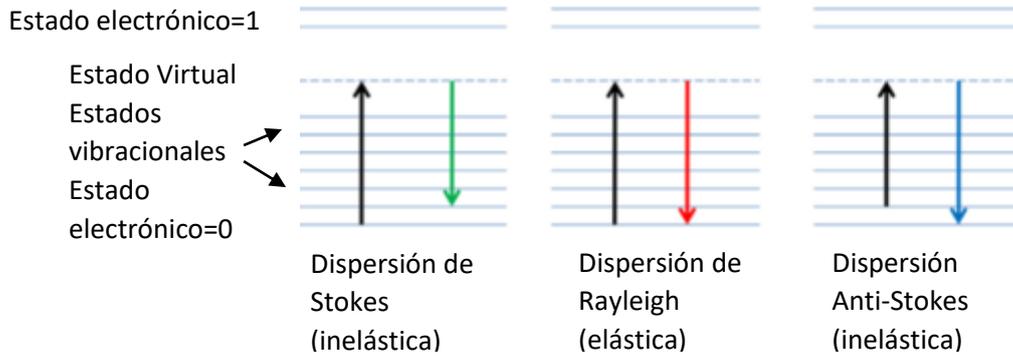


Figura 8. Esquema de dispersión Rayleigh y dispersión Raman.

5.2.3.5 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica que nos permite visualizar una muestra de tamaño microscópico con nitidez para identificar su estructura, morfología...

El microscopio óptico³⁶ se basa en el uso de una lente convergente para ver a través de ella el objeto. Si situamos el objeto a una distancia de la lente inferior a su distancia focal, se produce una imagen virtual derecha y de mayor tamaño que el objeto (figura 9). El aumento de la lente convergente es inversamente proporcional a su distancia focal, estando esta distancia relacionada con la curvatura de sus caras, ya que a mayor curvatura y menor tamaño tengan sus caras, mayor será el aumento que produzcan. La magnificación es el parámetro que relaciona el tamaño de un objeto real con el tamaño de la imagen virtual. Se consigue hasta un aumento de $1000\times$ ³⁷.

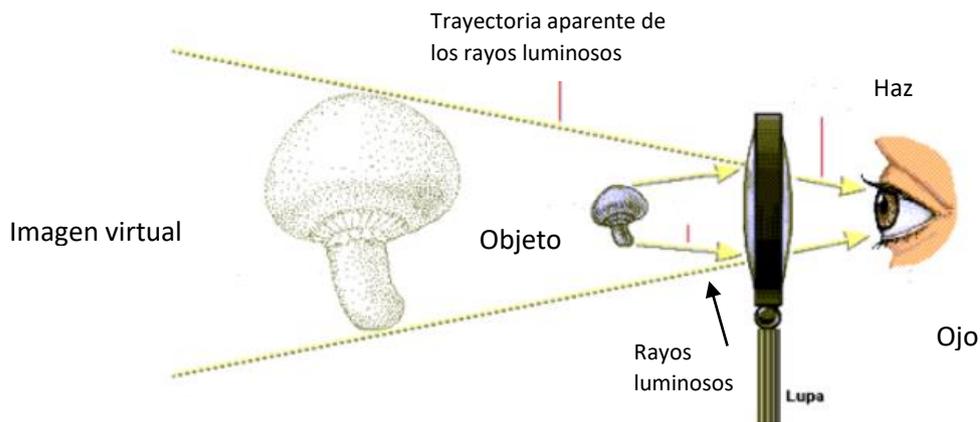


Figura 9. Efecto de una lente convergente

Un microscopio óptico³⁶ está compuesto por varias partes, las cuáles se muestran en la figura 10:

- Ocular: Lente que capta y amplía la imagen que atraviesa los objetivos.
- Objetivo: Lente situada en el revólver, permite la visión a través de los oculares.
- Tubo: Cámara oscura que porta el ocular y los objetivos.
- Revólver: Sistema que porta objetivos de diferentes aumentos.
- Foco: Dirige los rayos luminosos hacia el condensador.
- Condensador: Lente que concentra los rayos luminosos.
- Diafragma: Sistema que regula la cantidad de luz que llega al condensador.
- Tornillo macrométrico y micrométrico: Son tornillos de enfoque que mueven la platina hacia arriba o abajo.
- Platina: Plataforma horizontal con un orificio central donde se coloca la muestra a estudiar.
- Base o pie: Parte inferior que sirve de soporte.
- Foco: Fuente de luz del instrumento

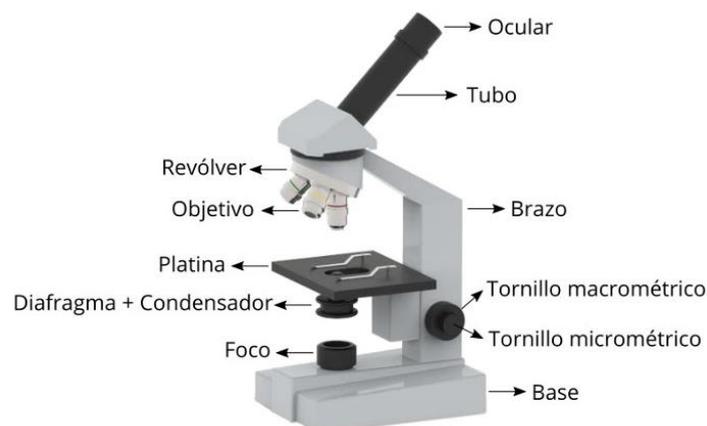


Figura 10. Partes de un microscopio óptico

5.2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés)

La microscopía electrónica³⁸ de transmisión utiliza un haz de electrones con alta energía para bombardear la muestra, consiguiendo así superar el límite de amplificación que existe en el microscopio óptico (amplía incluso a tamaño nanométrico), debido a la longitud de onda de la luz visible que se usa para iluminar la muestra. La imagen se forma a partir de los electrones que penetran a través de la muestra.

Mediante esta técnica se obtienen imágenes con una resolución de tal magnitud, que permite realizar análisis a nivel atómico, a partir de los que, se puede determinar el grupo cristalográfico de la muestra analizada. Además, se pueden realizar mapeos de la muestra, con el fin de obtener información composicional.

Su estructura está compuesta por:

- Cañón de electrones: Emite los electrones que bombardean la muestra siendo una parte rebotados por la muestra y otra parte la atraviesa, creando una imagen amplificada.
- Lentes magnéticas: Crean campos magnéticos que dirigen y enfocan el haz de electrones emitido.
- Sistema de vacío: Se necesita de un vacío casi total en el interior del microscopio ya que las moléculas que existen en el aire podrían causar interferencias en la trayectoria de los electrones.
- Sistema de registro: Muestra la imagen producida por los electrones, suele ser un ordenador.

5.2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés)

Este método, al igual que el TEM, complementa las imágenes obtenidas por el microscopio óptico, aportando una imagen de alta resolución y aumento de la superficie de la muestra.

La microscopía electrónica de barrido, al igual que en el TEM, también usa un haz de electrones de alta energía (acelerados por un campo eléctrico) para bombardear la muestra y conseguir un aumento que alcanza incluso el tamaño nanométrico³⁷. La diferencia con respecto al TEM, radica principalmente en que el SEM forma la imagen mediante los electrones que se reflejan al impactar con la muestra, pudiendo conseguir así una reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie de la muestra.

La estructura del SEM³⁹ se compone de:

- Cañón de electrones: Fuente del haz de electrones (podría ser un filamento de Tungsteno).
- Lentes de condensador: El haz de electrones se ve influenciado por dos lentes de condensador que hacen que el haz converja y atraviese un punto focal, siendo enfocado hasta 1000 veces su tamaño original.
- Aperturas: Pueden existir una o más, dependiendo del microscopio. Su función consiste en excluir los electrones que se dispersen del punto focal.
- Sistema de escáner: Es el lugar donde se registran los electrones reflejados por la muestra y se forma la imagen. Contienen correctores para reducir las aberraciones del rayo de electrones.
- Cámara de muestra: Es el lugar donde se coloca la muestra.
- Sistema de vacío: Al igual que en el TEM, se necesita crear un vacío para minimizar las interferencias que puedan sufrir los electrones.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización estructural, química y de las propiedades optoelectrónicas de la perovskita sintetizada en este Trabajo de Fin de Grado ha sido especialmente completa, ya que se caracteriza por siete técnicas diferentes, a diferencia de la caracterización habitual realizada en las investigaciones sobre perovskitas, en las cuáles se suele realizar únicamente un estudio mediante DRX y espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa.

Previo a la síntesis y caracterización de la perovskita aplicando los diferentes métodos de caracterización, se han calculado los factores de tolerancia de Goldschmidt (t) y los factores octaédricos (μ) para confirmar la formabilidad de la perovskitas, recopilados en la tabla 5.

Los radios atómicos usados se indican en la tabla 4, según bibliografía^{40,41}:

Tabla 4. Radios iónicos de los iones que componen las perovskita sintetizadas.

Ion	Radio atómico (pm)
Cs ⁺	188
Pb ²⁺	119
Br ⁻	196
Eu ²⁺	117

Tabla 5. Factor de tolerancia de Goldschmidt y factor octaédrico de las perovskitas sintetizadas

Perovskita	t	μ
CsPbBr ₃	0.8621	0.6071
CsEu _{0.01} Pb _{0.99} Br ₃	0.8622	0.6070
CsEu _{0.025} Pb _{0.975} Br ₃	0.8623	0.6068
CsEu _{0.05} Pb _{0.95} Br ₃	0.8624	0.6068
CsEu _{0.1} Pb _{0.9} Br ₃	0.8626	0.6061

6.1 Caracterización por difracción de Rayos X

Aplicando la técnica de DRX se puede conocer la estructura de la perovskita sintetizada, mediante la comparación con un patrón que corresponda a la perovskita CsPbBr₃ según literatura^{42,43}. En la figura 11 se puede observar los patrones según literatura en función de la estructura cristalina que puede presentar.

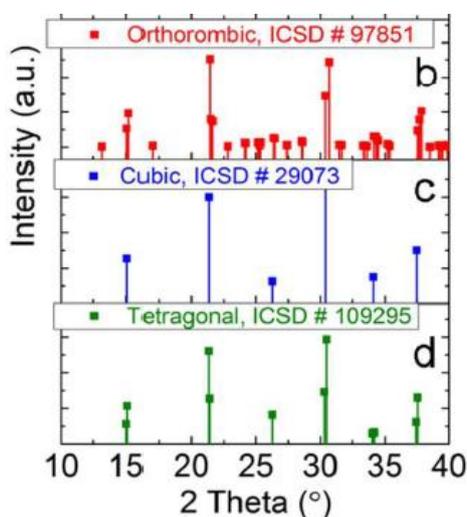


Figura 11. Patrones DRX de referencia para diferentes estructuras cristalinas de las perovskitas según literatura⁴⁴

Existen varias posibilidades para la estructura con la que se forme una perovskita; dicha estructura puede ser cúbica, tetragonal u ortorrómbica según la posición y el número de picos presentes en el patrón de difracción, siendo indicados los picos más característicos de cada una ellas en la tabla 6. Además, de acuerdo con los patrones de la literatura, se indexarán los planos cristalográficos de la perovskita sintetizada.⁴⁴

Tabla 6. Picos más significativos en función de la estructura cristalina.

Estructura cristalina	2θ (°)
Cúbica	1 pico en el rango 20-23°
	1 pico en el rango 30-32°
Tetragonal	2 picos en el rango 20-23°
	2 picos en el rango 30-32°
	1 pico a 26°
Ortorómbica	Varios picos en el rango 25-30°
	Varios picos en el rango 35-40° (predominan 2 a 34° y 37°)
	Doble pico a aproximadamente 15°, 21.5° y 30.5°

La figura 12 muestra el difractograma DRX obtenido para la muestra M2 CsPbBr₃. Como se puede observar, la perovskita presenta una estructura ortorrómbica, con una simetría Pbnm⁴², ya que presenta dobles picos característicos en 15°, 21.5° y 30.5°, además de un pico en 34° y otro en 37°, pero sin embargo, los picos presentan intensidades diferentes a las esperadas según bibliografía, destacando especialmente la baja intensidad en el pico doble a 30° y la alta intensidad en el pico doble a 21°. Esto puede ser debido a una baja cristalinidad del cristal, además del ruido presente en el patrón.

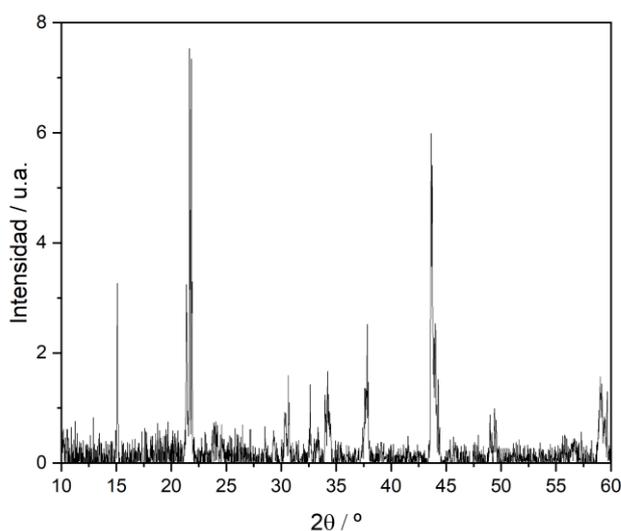


Figura 12. Patrón DRX cristal M2 perovskita CsPbBr₃ sintetizado.

En la tabla 7 se indican los picos indexados según bibliografía, correspondientes al difractograma del cristal M2 de CsPbBr₃ sintetizado.

Tabla 7. Planos cristalográficos del cristal M2 de la perovskita CsPbBr₃ sintetizada

Cristal M2 perovskita CsPbBr₃	2θ (grados)
(020)	15.06
(101)	15.08
(111)	21.35
(121)	21.42
(040)	30.32
(202)	30.65
(301)	34.21
(042)	37.81

El patrón correspondiente al cristal de perovskita sintetizada CsPbBr₃ (cristal M3) se muestra en la figura 13. Como se puede observar, la perovskita presenta una estructura ortorrómbica, con una

simetría $Pbnm$ ⁴², al igual que en el caso del cristal M2, ya que presenta picos dobles en 15° , en 21° (aunque uno es muy poco intenso) y en 30° , además de tener un pico a 34 y otro 37° , por lo que se puede decir que es la estructura más similar a la referencia, pese a presentar una intensidad muy baja en los picos entre 25 - 30° . Se puede descartar que la estructura sea cúbica debido a que el pico de 30 es doble o que sea una estructura tetragonal debido a la ausencia de un pico único en 26° .

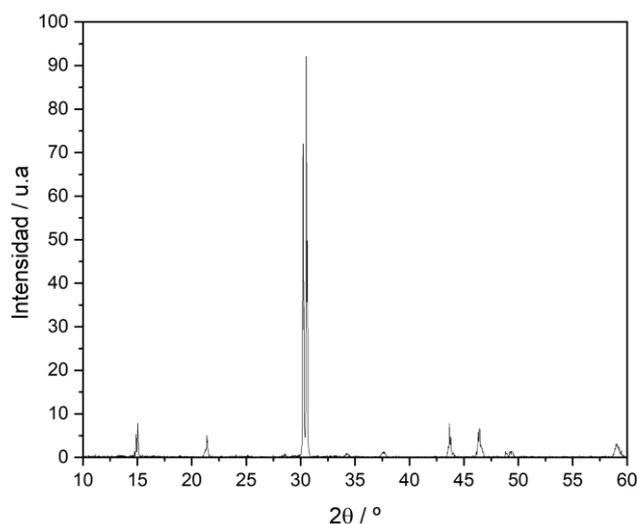


Figura 13. Difractograma de DRX del cristal M3 de la perovskita $CsPbBr_3$ sintetizada.

En la tabla 8 se indican los picos indexados según bibliografía³⁰, correspondientes al difractograma del cristal M3 de $CsPbBr_3$ sintetizado.

Tabla 8. Planos cristalográficos del cristal M3 de la perovskita $CsPbBr_3$ sintetizada.

Cristal M3 de perovskita $CsPbBr_3$	2θ (grados)
(020)	14.90
(101)	15.02
(111)	21.27
(121)	21.39
(040)	30.30
(202)	30.59
(301)	34.27
(042)	37.63

En cuanto a los resultados de DRX de las perovskitas $CsEu_xPb_{1-x}Br_3$, cabe destacar que los picos del patrón de difracción que se obtiene con el cristal dopado son idénticos a los de los cristales de

perovskita no dopada, es decir, no tiene unas referencias distintas a los patrones que existen para las estructuras de los cristales de CsPbBr_3 según bibliografía. El único cambio podría ser que aumente la intensidad de ciertos picos por un aumento en la cristalinidad.¹³

A partir de esto, podemos afirmar que la inserción de Eu^{2+} en la estructura cristalina de CsPbBr_3 no provoca ningún cambio en ella (al menos hasta una cierta concentración de dopante), debido a que, al tener un tamaño similar, los átomos de Eu^{2+} sustituyen a los átomos de Pb^{2+} , lo cual es indicativo de un dopado efectivo.

En las figuras 14 y 15 se pueden observar los patrones de la perovskita $\text{CsEu}_{0.99}\text{Pb}_{0.01}\text{Br}_3$ y de la perovskita $\text{CsEu}_{0.25}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ sintetizadas, respectivamente. Dichos patrones no presentan ninguna diferencia significativa con los patrones de las figuras 12 y 13 correspondientes a la perovskita CsPbBr_3 (cristales M2 y M3 respectivamente), presentando una estructura ortorrómbica en ambos casos, por lo que se puede afirmar experimentalmente que el dopado con iones de europio²⁺ sustituyendo iones de plomo²⁺ no altera la estructura cristalina de la perovskita.

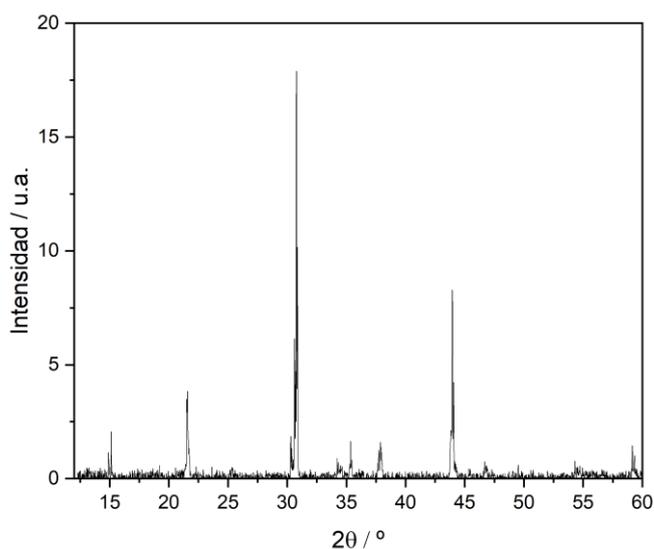


Figura 14. Difractograma DRX de la perovskita $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

En la tabla 9 se incluyen los picos indexados del patrón de $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ mediante la comparación con un patrón bibliográfico.

Tabla 9. Planos cristalográficos de la perovskita dopada $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizada.

Cristal perovskita $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$	2θ (grados)
(020)	15.15
(101)	15.21
(111)	21.31
(121)	21.38
(040)	30.35
(202)	30.68
(301)	34.09
(140)	35.08
(042)	37.85

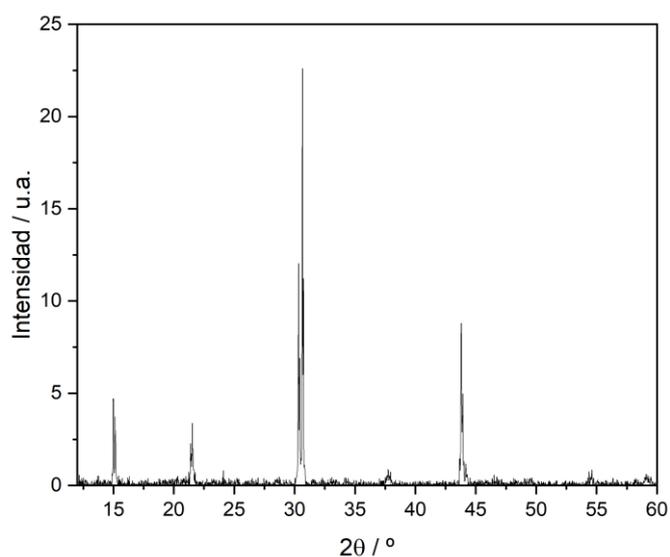


Figura 15. Difractograma DRX de la perovskita $\text{CsEu}_{0.025}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ sintetizado.

En la tabla 10 se incluyen los picos indexados del patrón de $\text{CsEu}_{0.025}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ mediante la comparación con un patrón bibliográfico.

Tabla 10. Planos cristalográficos de la perovskita dopada $\text{CsEu}_{0.025}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ sintetizada.

Cristal perovskita $\text{CsEu}_{0.025}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$	2θ (grados)
(020)	15.18
(101)	15.23
(111)	21.34
(121)	21.42
(040)	30.29
(202)	30.56
(042)	37.85

6.2 Caracterización por espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa

Mediante esta técnica se pretende medir las propiedades de absorción de luz que presenta el material, con el fin de calcular la energía de banda prohibida óptica que posee el semiconductor. Para ello, se obtiene un espectro que representa la reflectancia frente a la longitud de onda de la perovskita, como el que se observa en la figura 16, perteneciente al cristal M2 de perovskita CsPbBr_3 .

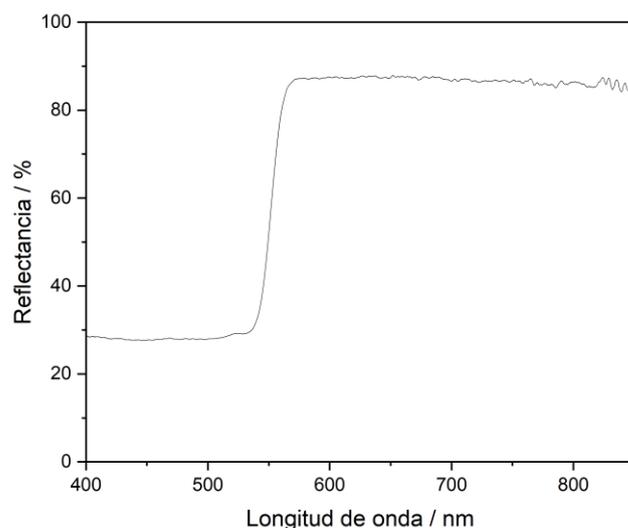


Figura 16. Espectro UV-Vis del cristal M2 de la perovskita CsPbBr_3 sintetizado.

Se puede transformar este espectro mediante la ley de Kubelka-Munk y la relación de Tauc, obteniendo una representación de dicha relación de Tauc frente a la energía ($h \cdot \nu$), cuya finalidad es el cálculo de la energía de banda prohibida óptica de la perovskita sintetizada.

Dicha representación se muestra en la figura 17, con un valor de energía de banda prohibida de 2.25 eV, en 535 nm, (calculado a partir de la pendiente de dicha representación, mostrada en la figura 18) correspondiente al cristal M2 de la perovskita CsPbBr₃. Serán las únicas representaciones de este tipo que se incluyan en este apartado, el resto se incluirán en el anexo 1.

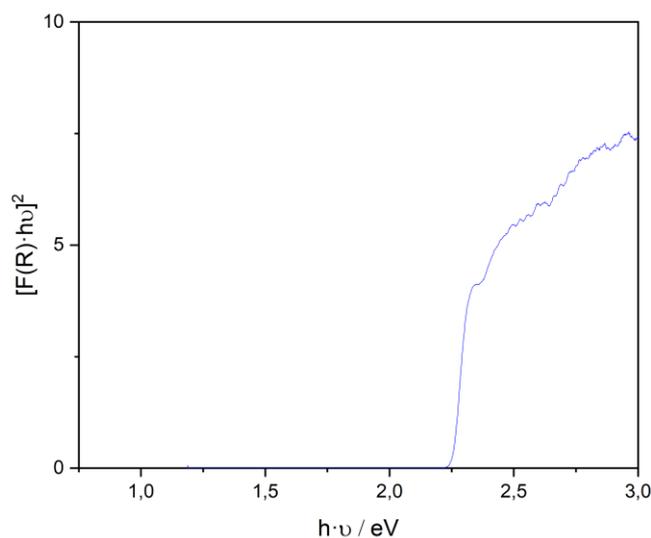


Figura 17. Representación de Tauc cristal M2 perovskita CsPbBr₃ sintetizado.

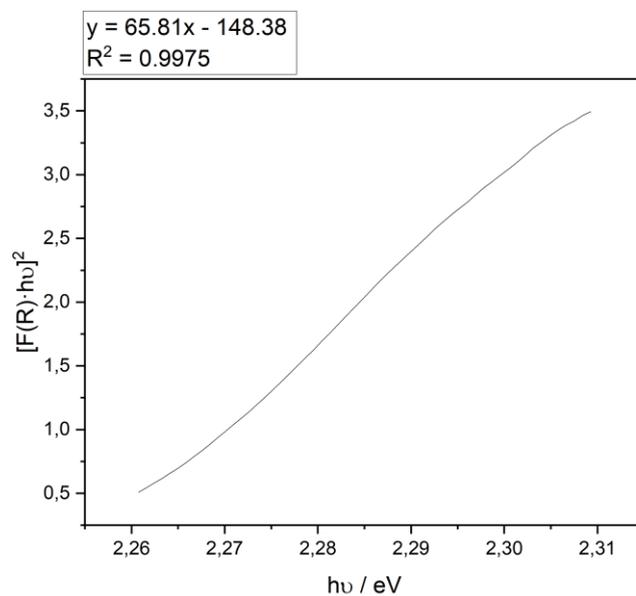


Figura 18. Ampliación de la representación de Tauc del cristal M2 de la perovskita CsPbBr₃ sintetizado.

Para el cristal M2 de la perovskita CsPbBr₃ el valor de energía de banda prohibida es de 2.24 eV en 535 nm (aproximadamente igual que en el caso del cristal M2), cuyo espectro UV-Vis es el de la figura 19.

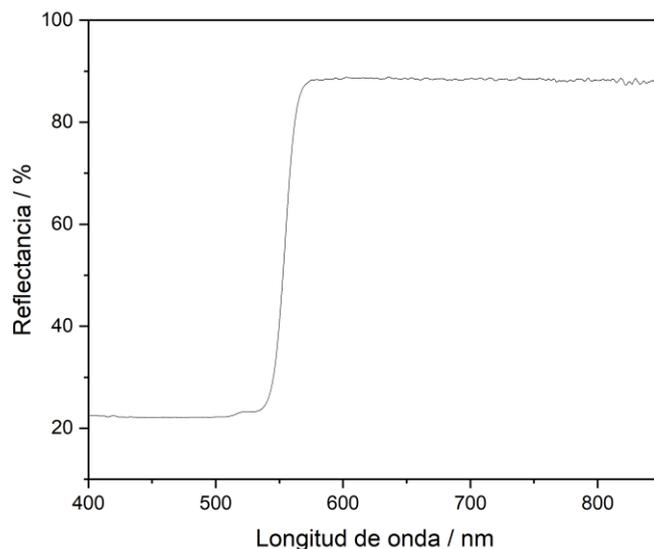


Figura 19. Espectro UV-Vis cristal M3 perovskita CsPbBr₃ sintetizado.

En ambos casos, los valores de la energía de banda prohibida calculados entran en un rango de valores que según literatura^{45,46}, corresponden a la energía de banda prohibida de cristales de perovskita CsPbBr₃.

Al dopar la perovskita CsPbBr₃ con Eu²⁺, se obtienen espectros UV-Vis similares, en forma, a los de las perovskitas no dopadas, sin embargo, los espectros están desplazados hacia la derecha, a valores de longitudes de onda comprendidos entre 540-545 nm. Los espectros UV-Vis de las figuras 20 y 21 corresponden a las perovskitas dopadas CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ y CsEu_{0.025}Pb_{0.975}Br₃, respectivamente. Serán los únicos espectros que se muestren ya que estas concentraciones de dopado fueron las únicas en las que se obtuvo un resultado satisfactorio.

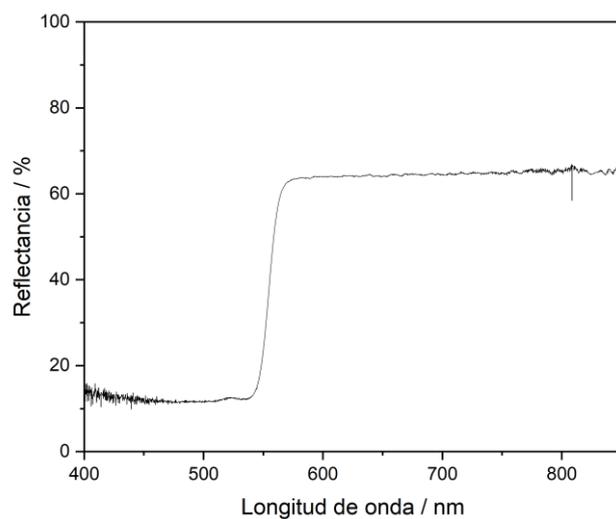


Figura 20. Espectro UV-Vis de la perovskita $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

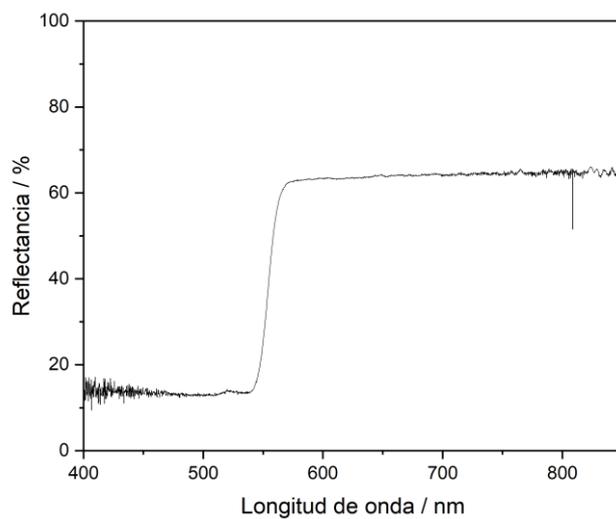


Figura 21. Espectro UV-Vis de la perovskita $\text{CsEu}_{0.025}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ sintetizada.

En la tabla 11 se muestran los valores de energía de banda prohibida de todas las perovskitas sintetizadas.

Tabla 11. Valores de energía de banda prohibida de todas las perovskitas sintetizadas

Perovskita	Valor de energía de banda prohibida (eV)
Cristal M2 CsPbBr ₃	2.24
Cristal M3 CsPbBr ₃	2.25
Cristal CsEu _{0.01} Pb _{0.99} Br ₃	2.24
Cristal CsEu _{0.025} Pb _{0.975} Br ₃	2.22

Además, se puede observar en la figura 22 cómo varía la energía de banda prohibida en función a la cantidad de europio con la que se dope la perovskita. Para la gráfica se utilizó el cristal M3 como perovskita para el valor $x=0$. Se puede observar que el valor de la energía de banda prohibida disminuye ligeramente a medida que aumenta la cantidad europio en la estructura cristalina de la perovskita. Es una variación coherente, ya que el porcentaje de europio en la red cristalina es bajo.

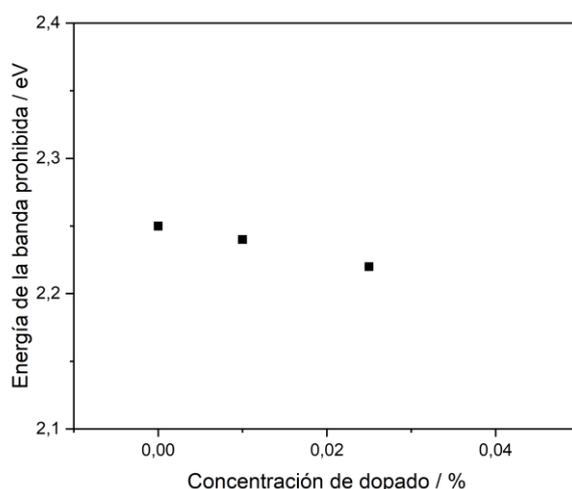


Figura 22. Estudio la energía de banda prohibida con respecto al dopado con Eu²⁺.

6.3 Caracterización por espectroscopía Raman

Mediante espectroscopía Raman^{30,48}, se obtienen los modos de vibración de la perovskita, correspondiendo los picos situados en 72 y 127 cm⁻¹ a la vibración del octaedro [PbBr₆]⁴⁻ y al movimiento de los cationes Cs⁺. El pico de baja intensidad correspondiente a un desplazamiento Raman de 310 cm⁻¹ corresponde a un modo de vibración secundario del octaedro [PbBr₆]⁴⁻. Comparando el espectro Raman de la literatura (figura 23) con el espectro Raman experimental obtenido de la muestra M2 (y que se muestra en la figura 24), se observa como las bandas Raman son coincidentes. El espectro Raman del cristal M3 es idéntico al del cristal M2 y se muestra en

la figura 25. Este hecho confirma, junto con los resultados obtenidos a través de DRX, que la estructura perovskita se ha sintetizado correctamente

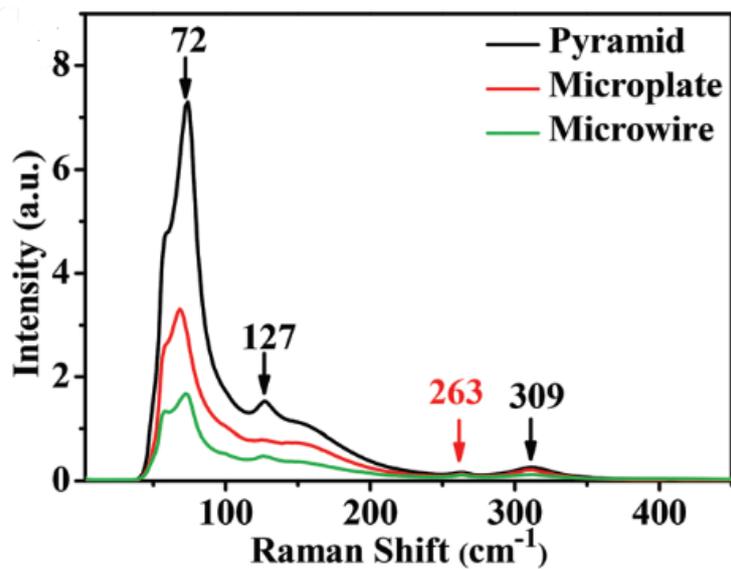


Figura 23. Espectro Raman de la literatura⁴⁸

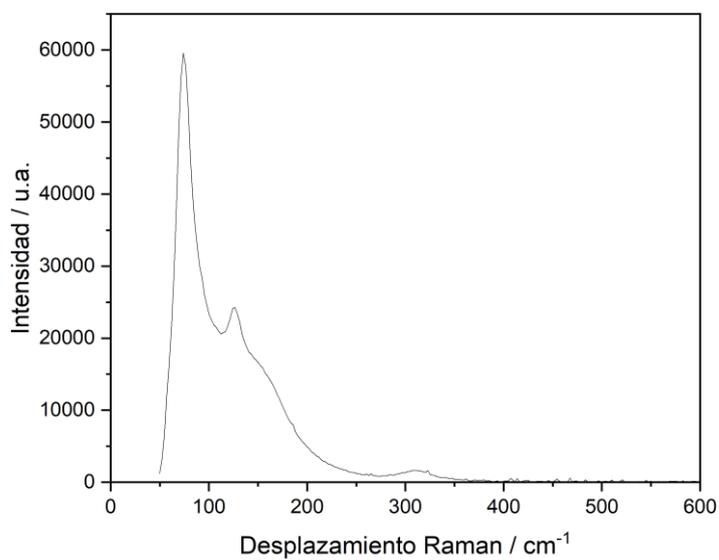


Figura 24. Espectro Raman del cristal M2 de la perovskita CsPbBr₃ sintetizada.

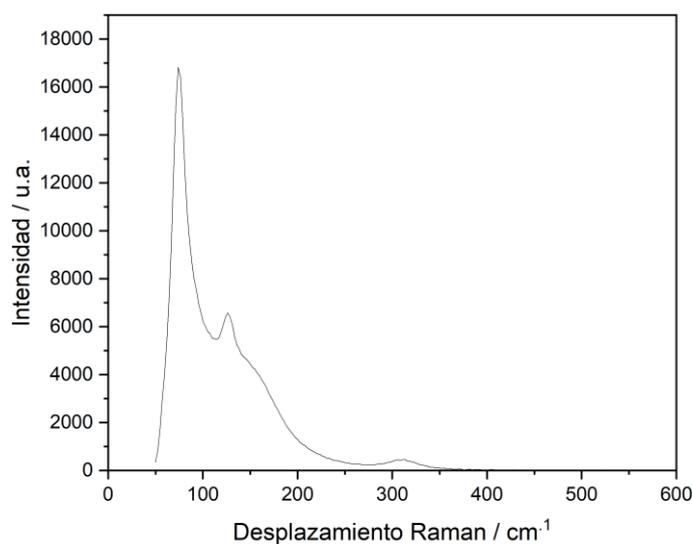


Figura 25. Espectro Raman del cristal M3 de la perovskita CsPbBr_3 sintetizada.

El espectro registrado para la muestra dopada $\text{CsEu}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Br}_3$ se presenta en la figura 26. El espectro es idéntico al de la perovskita no dopada, es decir, pese al dopado con Europio, los modos de vibración siguen siendo los mismos. Este resultado vuelve a ser coherente con lo obtenido en DRX.

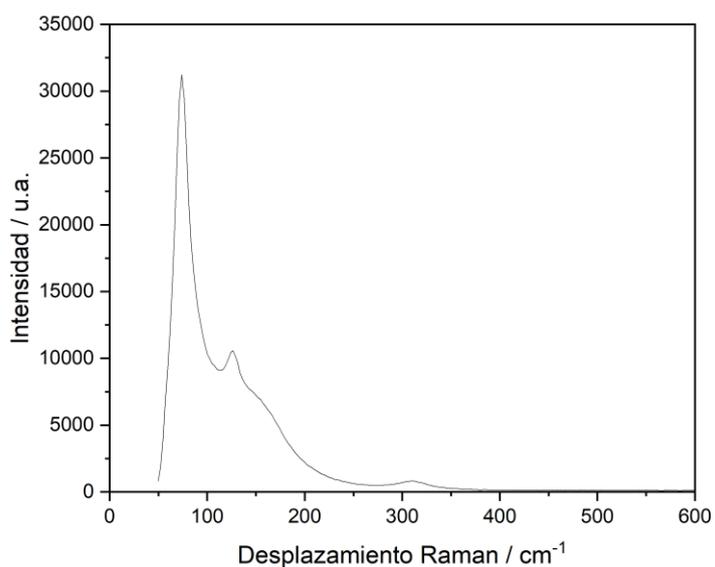


Figura 26. Espectro Raman cristal perovskita $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

6.4 Caracterización por microscopía óptica

Mediante esta técnica se observa que la perovskita CsPbBr_3 tiene una forma alargada y delgada, (figura 27) que llega a formar agrupaciones de estos cristales dando lugar cristales más grandes (figura 28).

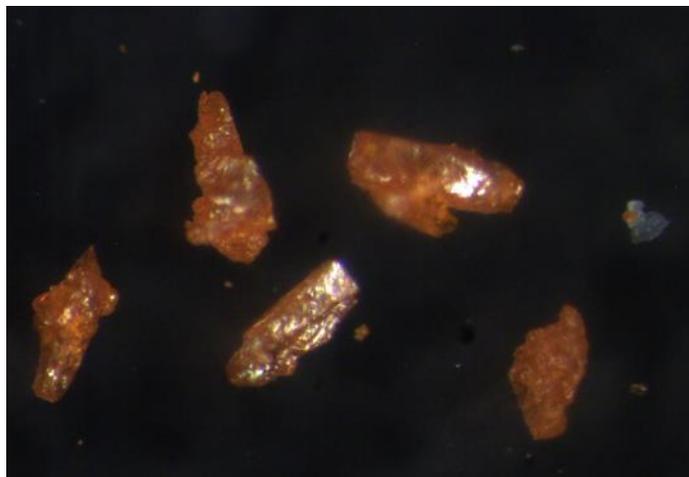


Figura 27. Imagen de microscopía óptica del cristal M3 perovskita CsPbBr_3 sintetizada.



Figura 28. Imagen de microscopía óptica de la agrupación de cristales M3 de la perovskita CsPbBr_3 sintetizada.

La perovskita dopada $\text{CsEu}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ presenta una apariencia similar a la de la perovskita no dopada CsPbBr_3 . En la figura 29 se muestra una imagen de la perovskita de composición $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$.

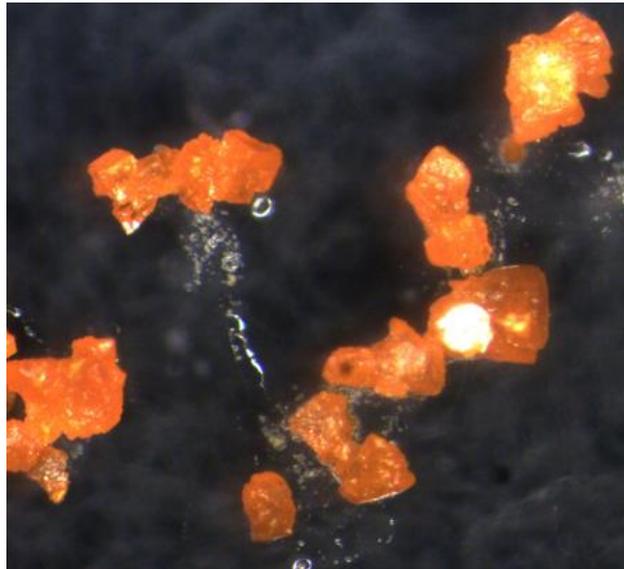


Figura 30. Imagen de microscopía óptica de cristal de la perovskita CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ sintetizada.

6.5 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante esta técnica se obtienen imágenes a escala nanométrica donde se puede observar la morfología de la perovskita. Además, con el análisis EDS, se ha obtenido un análisis composicional de las muestras. La figura 31 corresponde al cristal de CsPbBr₃ y la figura 32 corresponde a la perovskita dopada CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃.

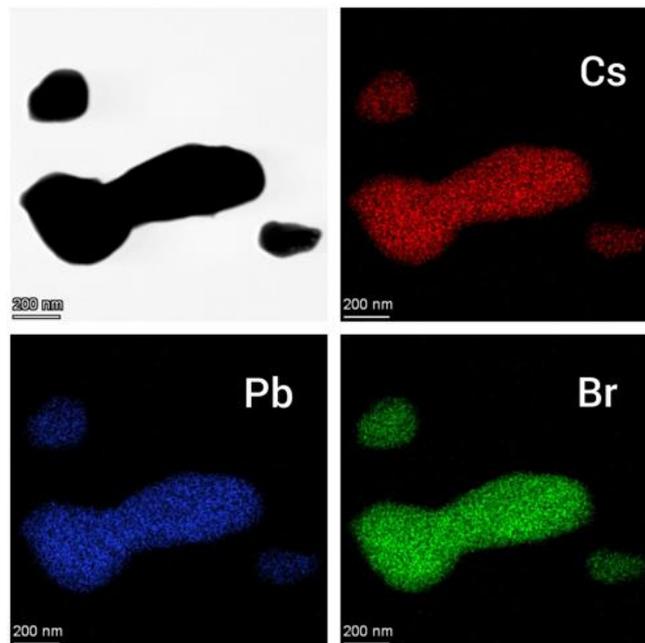


Figura 31. Imagen TEM cristal M3 perovskita CsPbBr₃ sintetizada.

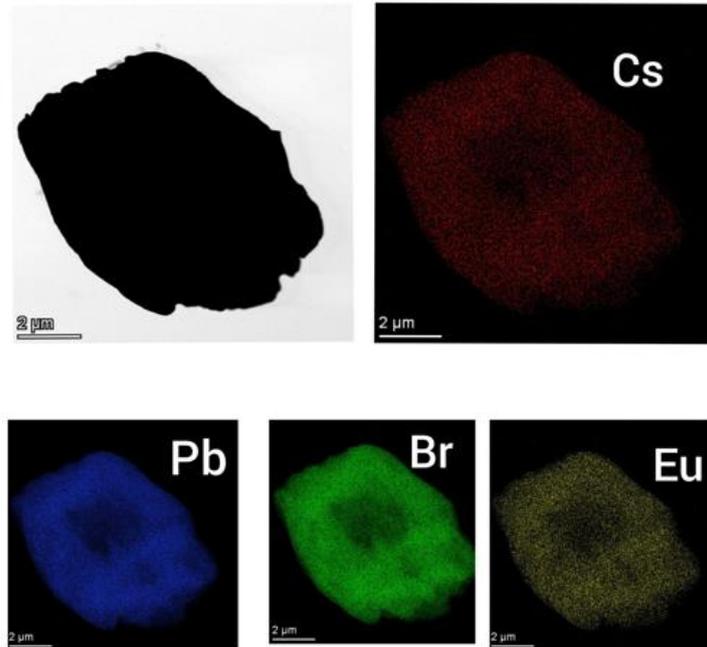


Figura 32. Imagen TEM cristal perovskita $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

Ambas figuras, al ser imágenes con una gran resolución (a escala nanométrica), permiten observar los planos cristalinos de los cristales sintetizados de forma cualitativa, por lo que se puede afirmar que se ha formado una estructura cristalina. Además, se puede observar que los elementos que componen cada perovskita sintetizada (CsPbBr_3 y $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$) se encuentran presentes en dichas estructuras cristalinas y presentan una distribución homogénea en la estructura cristalina, a excepción del europio, que se aprecia que se encuentra en una concentración baja dentro dicha estructura cristalina.

6.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtienen imágenes en escala nanométrica, donde se puede observar el tamaño, la textura, la forma y la composición (al igual que en el TEM) de los cristales.

En la figura 33 se observa un cristal de perovskita CsPbBr_3 , con una forma aproximadamente rectangular y una superficie uniforme. En la figura 34, se puede observar un análisis composicional del cristal de CsPbBr_3 , donde se observa un resultado similar al obtenido en el TEM (figura 31), donde los elementos que componen esta perovskita se encuentran presentes.

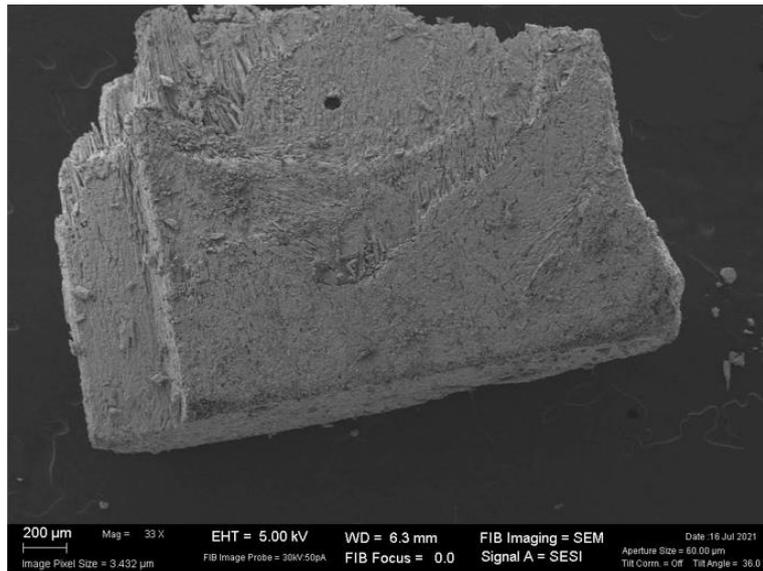


Figura 33. Imagen SEM cristal M3 CsPbBr₃ sintetizado.

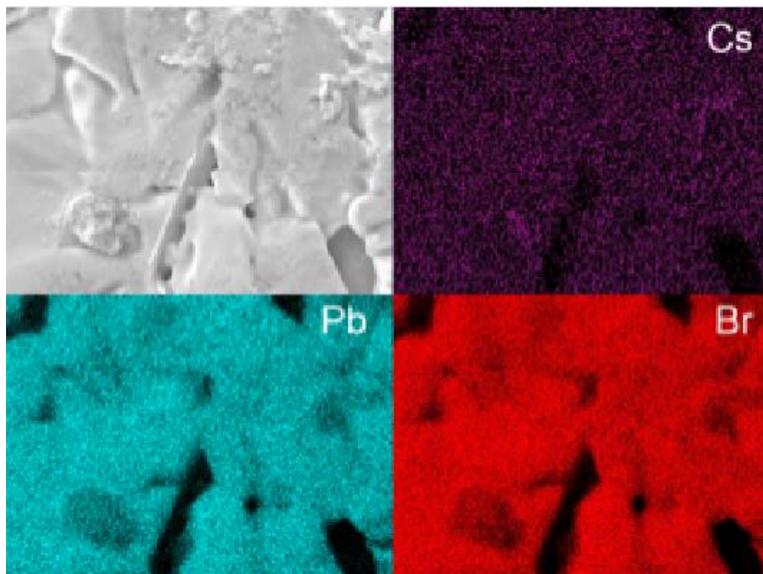


Figura 34. Análisis composicional SEM del cristal M3 CsPbBr₃ sintetizado.

En la figura 35, se puede observar una estructura que corresponde a la perovskita CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃. Se presenta como una aglomeración de cristales, pero individualmente, cada cristal presenta las mismas características que el cristal de CsPbBr₃ de la figura 33, una forma aproximadamente rectangular y una superficie uniforme. En la figura 36 se observa un análisis composicional la perovskita CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃, donde están presentes todos los elementos que componen esta perovskita. Además, se puede observar que la cantidad de europio en la estructura cristalina es notablemente inferior a la del resto de elementos debido a su baja concentración en comparación al resto de elementos.

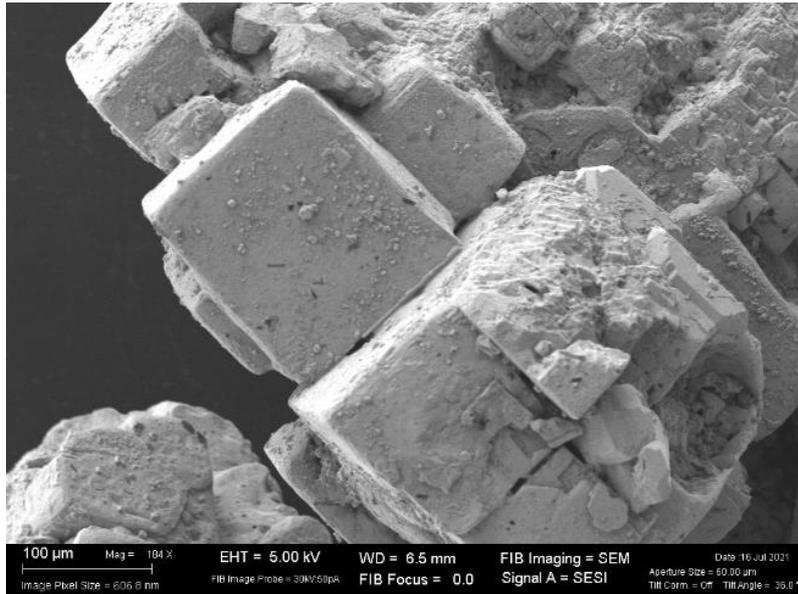


Figura 35. Imagen SEM cristal CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ sintetizado.

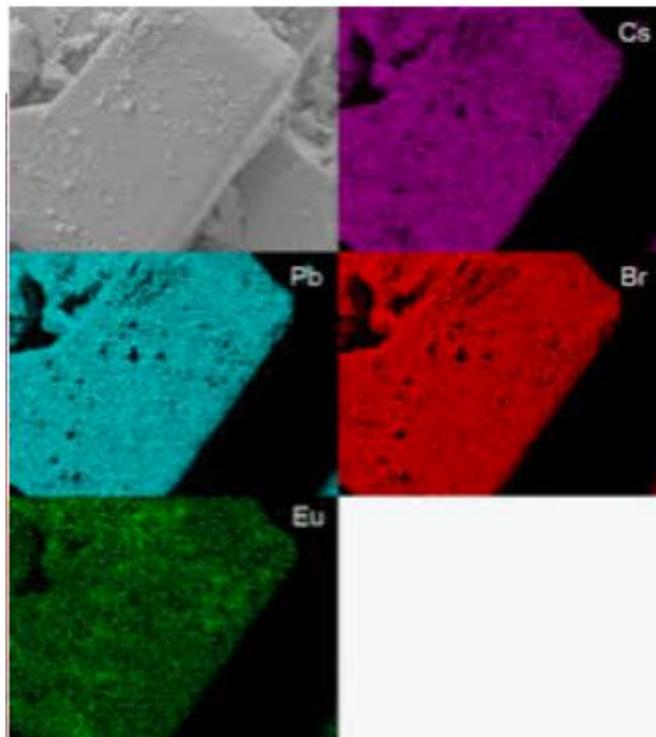


Figura 36. Análisis composicional SEM del cristal CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ sintetizado.

6.7 Caracterización por fotoluminiscencia

Mediante esta técnica se puede estudiar el rango de emisión de la perovskita, tras haber sido excitada por un haz láser. Según la literatura^{46,47} el pico de emisión se encuentra entre 530-540 nm (figura 37).

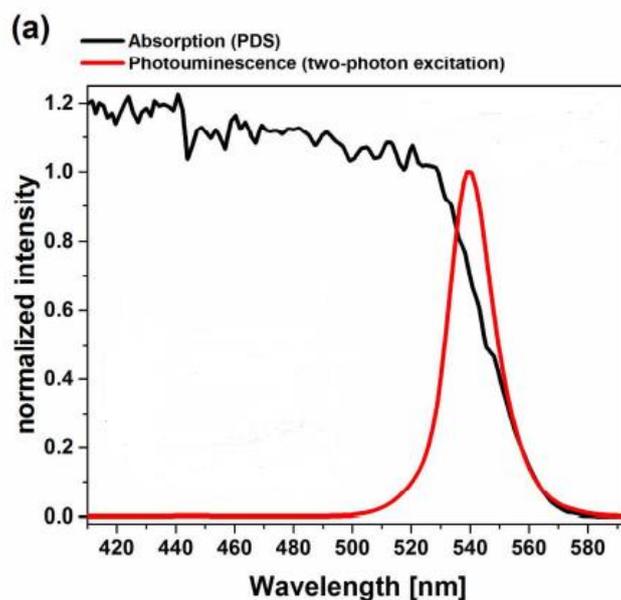


Figura 37. Espectro de fotoluminiscencia de CsPbBr₃ según literatura⁴⁷

El espectro de fotoluminiscencia para el cristal M3 de la perovskita CsPbBr₃ sintetizada se muestra en la figura 38, con un pico de emisión centrado en 533 nm. Este resultado es coherente con lo publicado para este tipo de perovskita en la literatura científica. El espectro de fotoluminiscencia del cristal M2 es similar al del cristal M3, por lo que se mostrará únicamente el del cristal M3.

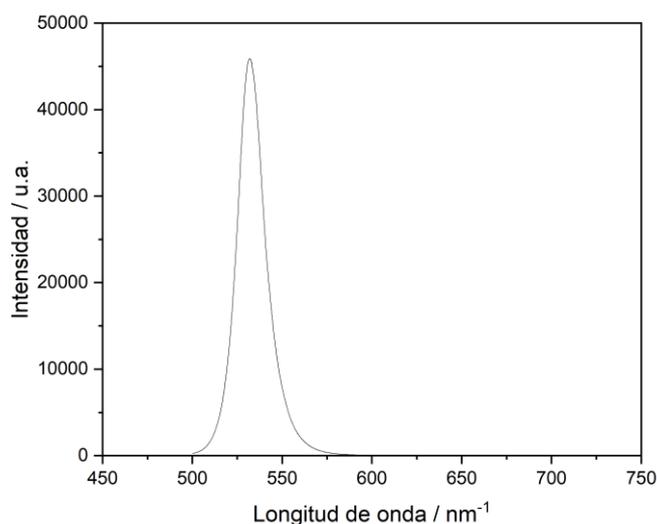


Figura 38. Espectro del cristal M3 perovskita CsPbBr₃ sintetizado.

El objetivo de dopar la perovskita CsPbBr₃ con Eu²⁺ es conseguir que aparezcan nuevas emisiones, manteniendo la banda de emisión situada en el rango de 530-540 nm en la misma región.

El espectro de la perovskita CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ se muestra en la figura 39. Se pueden observar unos picos en la región de los 600 nm y en 700 nm de baja intensidad, que son debidos a la presencia de europio en la perovskita sintetizada, cumpliendo uno de los objetivos propuestos.

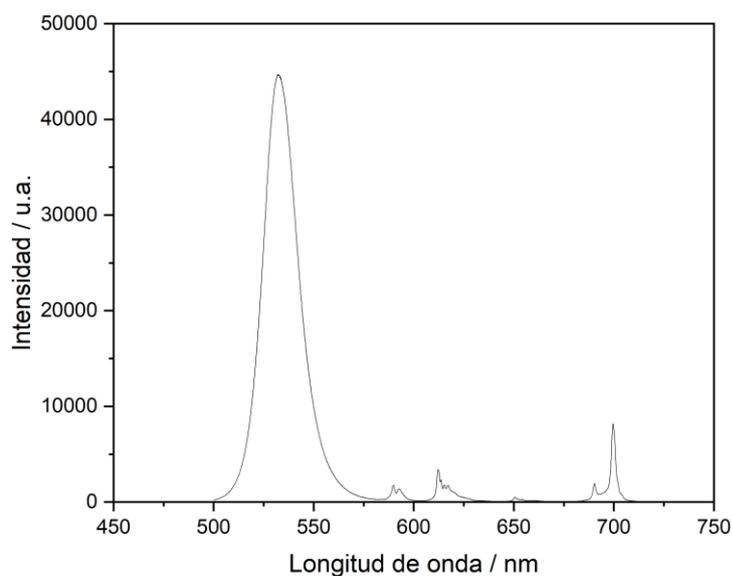


Figura 39. Espectro de fotoluminiscencia del cristal de perovskita CsEu_{0.01}Pb_{0.99}Br₃ sintetizado.

En la figura 40 se muestran los espectros de emisión de la perovskita sin dopar y de la muestra dopada con un 1% de europio con fines comparativos.

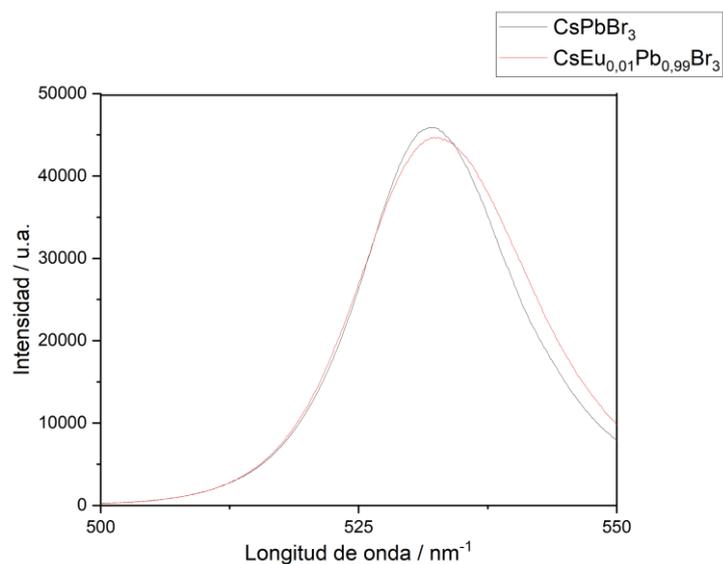


Figura 40. Comparación espectros luminiscencia de perovskita dopada y no dopada sintetizadas

Se puede observar en la figura 40 que el espectro de la perovskita dopada está desplazado 2 nanómetros hacia la derecha en comparación con el espectro de la perovskita no dopada (desde 531 nm a 533), es decir, se ha producido un ligero desplazamiento de la emisión hacia una zona menos energética, lo que se conoce en el mundo científico como red-shift, en inglés.

7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo podemos llegar a las siguientes conclusiones:

Se han logrado sintetizar monocristales de perovskita de composición CsPbBr_3 y $\text{Cs}_{\text{Eu}}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ aplicando la metodología AVC. La síntesis del cristal dopado es óptima cuando el dopado se encuentra a baja concentración.

El dopado se consigue cuando la concentración del elemento dopante, Eu^{2+} en este trabajo de fin de grado, es del orden del 1%.

El dopado de la perovskita CsPbBr_3 con europio no produce ningún cambio en la estructura cristalina de la perovskita.

El dopado con Eu^{2+} provoca un cambio en la región del espectro electromagnético que es absorbida por la perovskita, teniendo como consecuencia una ligera disminución en el valor de la energía de la banda prohibida.

Al dopar la perovskita se obtienen nuevas emisiones en regiones diferentes a la del CsPbBr_3 , debido a la presencia de niveles de energía del Eu.

En este trabajo de fin de grado se ha logrado cambiar las propiedades optoelectrónicas de un monocristal de perovskita sin cambiar su estructura a través del dopado con un elemento de las tierras raras como es el Eu^{2+} , lo que abre un amplio campo de investigación y de aplicación de este tipo de materiales.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Sebastian, M. et al. Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors CsPbBr₃ and CsPbI₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92, 1–9 (2015).
2. Cheng, X., Yang, S., Cao, B., Tao, X. & Chen, Z. Single Crystal Perovskite Solar Cells: Development and Perspectives. *Adv. Funct. Mater.* 30, 1–20 (2020).
3. Díaz, G. El cambio climático. *Cienc. Soc.* 37, 227–240 (2012).
4. Wojciechowski, K., Forgács, D. & Rivera, T. Industrial Opportunities and Challenges for Perovskite Photovoltaic Technology. *Sol. RRL* 3, (2019).
5. He, H. et al. Single Crystal Perovskite Microplate for High-Order Multiphoton Excitation. *Small Methods* 3, 1–7 (2019).
6. Kim, H., Han, J. S., Choi, J., Kim, S. Y. & Jang, H. W. Halide Perovskites for Applications beyond Photovoltaics. *Small Methods* 2, 1700310 (2018).
7. Goel, P. et al. Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications. *Nano Energy* vol. 80 (2021).
8. Akkerman, Q. A. & Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* 604–610 (2020) doi:10.1021/acsenergylett.0c00039.
9. Li, C., Soh, K. C. K. & Wu, P. Formability of ABO₃ perovskites. *J. Alloys Compd.* 372, 40–48 (2004).
10. Li, Z. et al. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.* 28, 284–292 (2016).
11. Ding, J. et al. High Detectivity and Rapid Response in Perovskite CsPbBr₃ Single-Crystal Photodetector. *J. Phys. Chem. C* 121, 4917–4923 (2017).
12. Yin, J., Ahmed, G. H., Bakr, O. M., Brédas, J. L. & Mohammed, O. F. Unlocking the Effect of Trivalent Metal Doping in All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite. *ACS Energy Lett.* 4, 789–795 (2019).
13. Karunakaran, S. K. et al. Europium (II)-Doped All-Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Solar Cells with Carbon Electrodes. *Sol. RRL* (2020) doi:10.1002/solr.202000390.

14. Ramos Terrón, S. Fabricación y caracterización de celdas fotovoltaicas de Perovskita de nueva composición. *Univ. Sevilla* 1, 1–42 (2018).
15. Sánchez, M., Socorro, A. & García, C. Synthesis and Characterization of Photovoltaic Materials for Low Cost and High Efficiency Solar Panels Dafne Portela Carlosena. (2014).
16. Dong-Kyun Seo & Roald Hoffmann. Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. *Theor. Chem. Acc.* 102, 23–32 (1999).
17. Jordi Muñoz Marin. *Principos físicos de los semiconductores*. 2 (2002).
18. Zuo, C. et al. Advances in perovskite solar cells. *Adv. Sci.* 3, 1–16 (2016).
19. Tian, W., Zhou, H. & Li, L. Hybrid Organic–Inorganic Perovskite Photodetectors. *Small* 13, (2017).
20. Xu, Q. et al. CsPbBr₃ Single Crystal X-ray Detector with Schottky Barrier for X-ray Imaging Application. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2, 879–884 (2020).
21. He, Y. et al. Perovskite CsPbBr₃ single crystal detector for alpha-particle spectroscopy. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 922, 217–221 (2019).
22. Li, C., Ma, Y., Xiao, Y., Shen, L. & Ding, L. Advances in perovskite photodetectors. *InfoMat* 2, 1247–1256 (2020).
23. Lee, Y. et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector. *Adv. Mater.* 27, 41–46 (2015).
24. Zhang, Q., Shang, Q., Su, R., Do, T. T. H. & Xiong, Q. Halide Perovskite Semiconductor Lasers: Materials, Cavity Design, and Low Threshold. *Nano Lett.* 21, 1903–1914 (2021).
25. Zhang, H. et al. Lasing operation in the CsPbBr₃ perovskite micron hemisphere cavity grown by chemical vapor deposition. *Chem. Eng. J.* 389, 124395 (2020).
26. Lin, K. et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent. *Nature* 562, 245–248 (2018).
27. Li, C. et al. Highly pure green light emission of perovskite CsPbBr₃ quantum dots and their application for green light-emitting diodes. *Opt. Express* 24, 15071 (2016).
28. Dirin, D. N., Cherniukh, I., Yakunin, S., Shynkarenko, Y. & Kovalenko, M. V. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chem. Mater.* 28, 8470–8474 (2016).

29. Zhang, H. et al. Centimeter-sized inorganic lead halide perovskite CsPbBr₃ crystals grown by an improved solution method. *Cryst. Growth Des.* 17, 6426–6431 (2017).
30. Cha, J. H. et al. Photoresponse of CsPbBr₃ and Cs₄PbBr₆ Perovskite Single Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 565–570 (2017).
31. Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (Elsevier Ltd, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
32. Abdullahi, S. S. et al. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *J. Niger. Assoc. Math. Phys.* 35, 241–246 (2016).
33. Correcher, V. & Garcia-guinea, J. *Técnicas luminiscentes.* (2015).
34. García, F., Olivares, A. & Fuentes, I. Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares. *Scielo* 2, 10–17 (2004).
35. Kudelski, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. *Talanta* 76, 1–8 (2008).
36. del Mazo Vivar, A. Microscopio simple: mucho más que una simple lupa. *Rev. Eureka sobre enseñanza y Divulg. las ciencias.* 16, 1–9 (2019).
37. Vernon-Parry, K. D. Microscopy : An introduction. *III-Vs Rev.* 13, 40–44 (2000).
38. Sardela, M. Practical materials characterization. *Practical Materials Characterization* (2014). doi:10.1007/978-1-4614-9281-8.
39. Scheu, C. & Kaplan, W. D. Introduction to Scanning Electron Microscopy. *In-Situ Electron Microsc. Appl. Physics, Chem. Mater. Sci.* 1–37 (2012) doi:10.1002/9783527652167.ch1.
40. Bala, A. & Kumar, V. Stability of the Eu²⁺ Dopant in CsPbBr₃ Perovskites: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* 123, 6965–6969 (2019).
41. Chen, Y. et al. The distinctive phase stability and defect physics in CsPbI₂Br perovskite. *J. Mater. Chem. A* 7, 20201–20207 (2019).
42. Zhang, M. et al. Growth and characterization of all-inorganic lead halide perovskite semiconductor CsPbBr₃ single crystals. *CrystEngComm* 19, 6797–6803 (2017).
43. Kostopoulou, A., Sygletou, M., Brintakis, K., Lappas, A. & Stratakis, E. Low-temperature benchtop-synthesis of all-inorganic perovskite nanowires. *Nanoscale* 9, 18202–18207 (2017).

44. Chen, H., Wang, Y., Wang, J. & Liu, W. Thermal Stability of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Assembled with SBA-15. 1–12 (2021).
45. Cheng, X. et al. Nucleation-controlled growth of superior long oriented CsPbBr₃ microrod single crystals for high detectivity photodetectors. *J. Mater. Chem. C* 7, 14188–14197 (2019).
46. Zhang, P. et al. Anisotropic Optoelectronic Properties of Melt-Grown Bulk CsPbBr₃ Single Crystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 5040–5046 (2018).
47. Rakita, Y. et al. Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr₃ Single Crystals and Their Characterization. *Cryst. Growth Des.* 16, 5717–5725 (2016).
48. Mo, X. et al. All-inorganic perovskite CsPbBr₃ microstructures growth: Via chemical vapor deposition for high-performance photodetectors. *Nanoscale* 11, 21386–21393 (2019).

9.ANEXO

Representaciones de Tauc

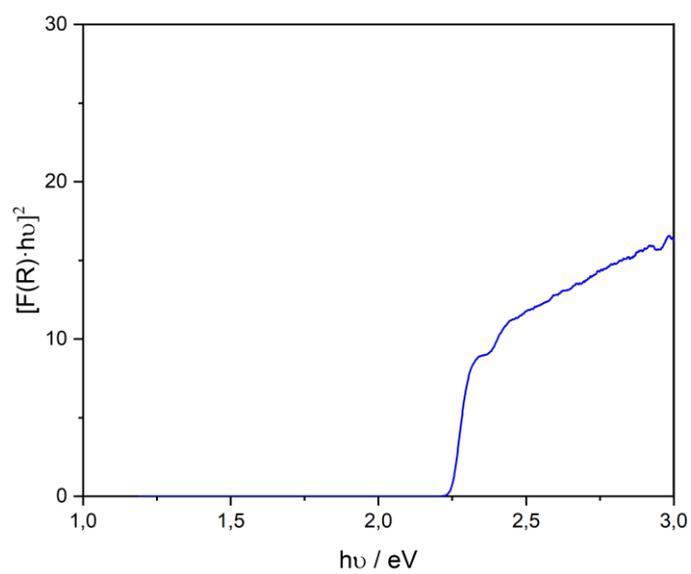


Figura 1. Representación de Tauc cristal M3 CsPbBr_3 sintetizado.

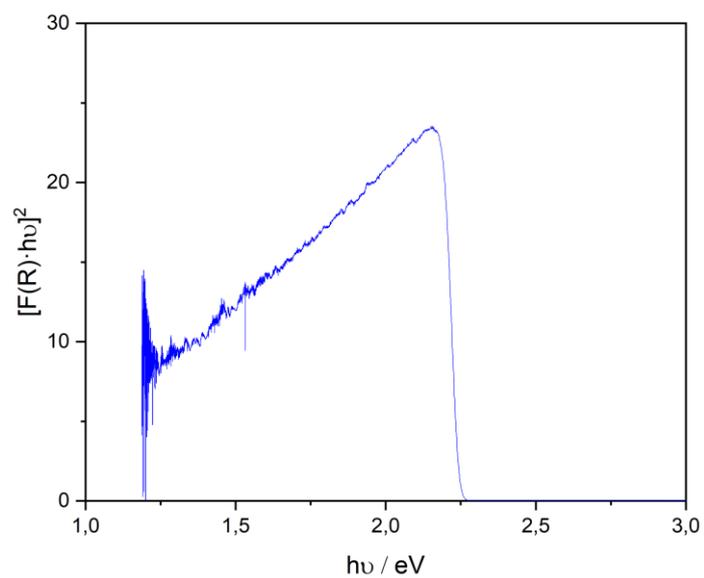


Figura 2. Representación de Tauc cristal $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

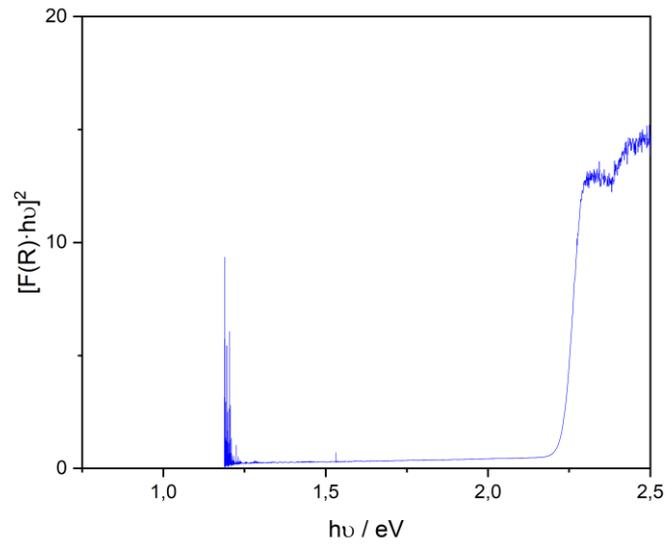


Figura 3. Representación de Tauc cristal CsEu_{0,25}Pb_{0,975}Br₃ sintetizado.

Pendiente para calcular la energía de banda prohibida

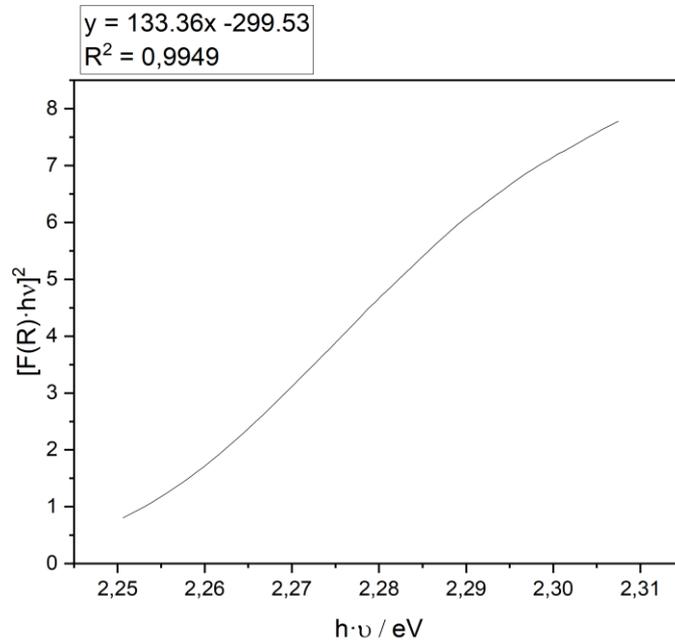


Figura 4. Pendiente representación de Tauc cristal M3 CsPbBr₃.

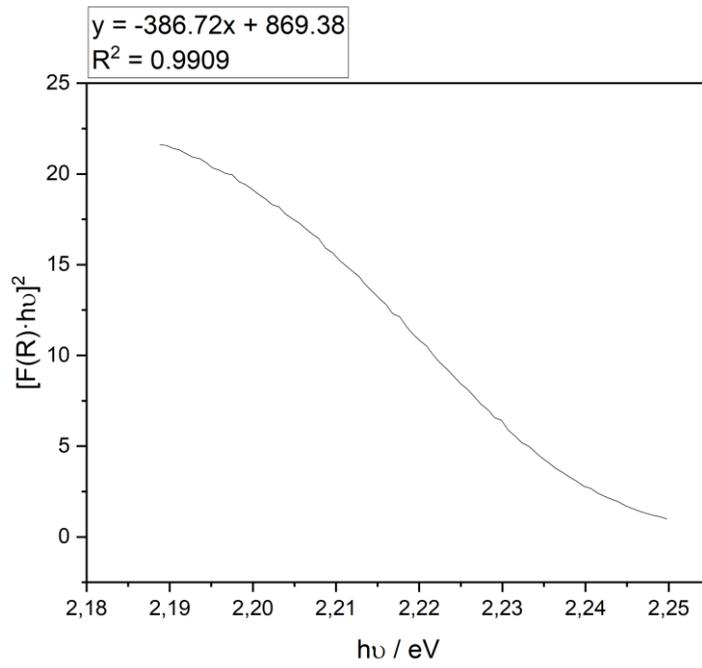


Figura 5. Pendiente representación de Tauc cristal $\text{CsEu}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Br}_3$ sintetizado.

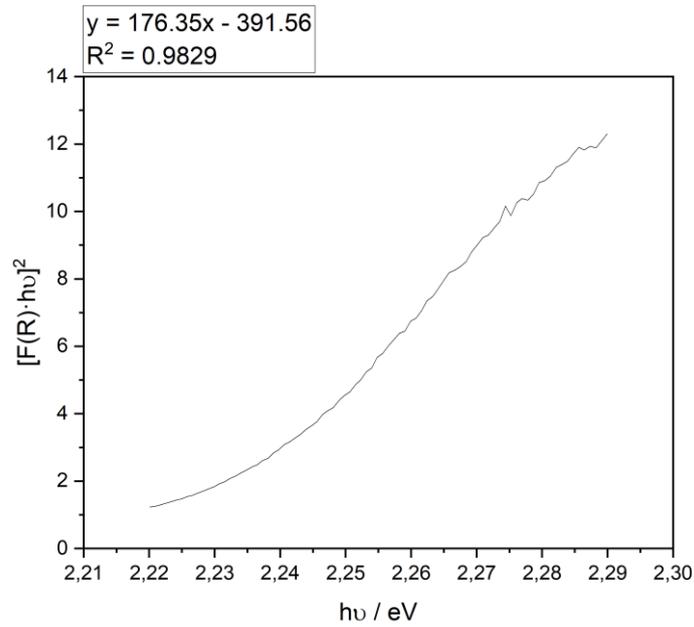


Figura 6. Pendiente representación de Tauc cristal $\text{CsEu}_{0.25}\text{Pb}_{0.975}\text{Br}_3$ sintetizado.