



***CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO  $CsPbBr_3:Ce$  SINTETIZADO  
MEDIANTE EL MÉTODO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO***

**Ingrid Dayana Díaz Vásquez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ciencias, Departamento de física  
2024

**CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO  $CsPbBr_3:Ce$  SINTETIZADO  
MEDIANTE EL MÉTODO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO**

**Ingrid Dayana Díaz Vásquez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de:  
Magister en Ciencias Física

**Dirigido por:**

**Director: PhD. Jairo Roa Rojas**

**Codirectora: PhD. María Cristina Plazas**

**Grupo de investigación**

Grupo de Física Médica  
Grupo de Física de Nuevos Materiales

Línea de investigación:  
Materiales y dosimetría clínica

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de ciencias, Departamento de física  
2024

Dedicado a Dios.

## **Agradecimientos**

Agradezco a Dios por todas las oportunidades que me ha brindado en la vida, a mi familia que es mi motor y mi apoyo incondicional en todos mis pasos, a mis amigos por su colaboración en este proceso.

De igual forma, agradezco a mis directores de tesis, Dr. Jairo Roa y la Dr. María Cristian Plazas por su conocimiento, orientación y paciencia, de manera especial al compañero Oscar Torres por ser una guía en este trabajo de grado, a la Universidad Nacional de Colombia y los grupos de investigación de Física de Nuevos Materiales y Física Médica por promover la investigación en cada uno de nosotros.

# Resumen

## ***CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO $CsPbBr_3:Ce$ SINTETIZADO MEDIANTE EL MÉTODO DE REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO***

Los compuestos de tipo perovskita constituyen una de las familias de materiales más apasionantes estudiadas durante las últimas décadas, debido a la diversidad de propiedades físicas sintonizables mediante variaciones composicionales. Sus características han dado lugar a una amplia gama de aplicaciones tecnológicas en elementos anódicos para pilas de combustible de óxido sólido, catalizadores altamente activos en reacciones de conversión de energía electroquímica, sustratos para celdas solares de alta eficiencia, sensores piezoeléctricos o dieléctricos, catalizadores en sistemas reactivos a altas temperaturas, dispositivos magnetoeléctricos y magnetorresistivos, semiconductores magnéticos y espintrónicos con utilidad en memorias dinámicas de acceso aleatorio o memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas y no ferroeléctricas, cabezas de lectura-escritura de discos duros para el almacenamiento de alta capacidad de información en soportes magnéticos y dispositivos para la polarización de la corriente de electrones, sensores magnéticos, entre otros. Aunque el potencial de aplicabilidad de las perovskitas alcanza áreas como la física médica, esta perspectiva no ha sido suficientemente explorada. En este trabajo se considera la síntesis y estudio del compuesto  $CsPbBr_3:Ce$ , a partir de precursores en polvo de Bromuro de Cesio, Bromuro de Cerio y Bromuro de Plomo, realizando una variación con el Bromuro de Cerio en sus concentraciones ( $Ce^{3+}$  del 1%,3%,5% y 10%). Además de la contribución al desarrollo de la síntesis del compuesto  $CsPbBr_3:Ce$ , a través del método de reacción de estado sólido, se efectúan aportes importantes relacionados con la optimización de sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales, para lo cual se realiza un estudio del efecto de condiciones de síntesis sobre sus propiedades mediante caracterización de las muestras a través de las técnicas de difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de reflectancia difusa.

**Palabras Clave:** Perovskita, haluro, semiconductor, reacción de estado sólido.

# Abstract

## ***CHARACTERIZATION OF THE CsPbBr<sub>3</sub>:Ce COMPOUND SYNTHESIZED BY THE SOLID STATE REACTION METHOD***

Perovskite-type composites constitute one of the most exciting families of materials studied during the last decades due to the diversity of physical properties tunable by compositional variations. Their characteristics have led to a wide range of technological applications in anode elements for solid oxide fuel cells, highly active catalysts in electrochemical energy conversion reactions, substrates for high efficiency solar cells, piezoelectric or dielectric sensors, catalysts in reactive systems at high temperatures, magnetoelectric and magnetoresistive devices, magnetic and spintronic semiconductors with utility in dynamic random access memories or ferroelectric and non-ferroelectric random access memories, hard disk read-write heads for high capacity storage of information on magnetic media and devices for electron current polarization, magnetic sensors, among others. Although the potential applicability of perovskites reaches areas such as medical physics, this perspective has not been sufficiently explored. In this work we consider the synthesis and study of the compound  $CsPbBr_3:Ce$ , from powder precursors of Cesium Bromide, Cerium Bromide and Lead Bromide, performing a variation with Cerium Bromide in its concentrations ( $Ce^{3+}$  of 1%,3%,5% and 10%). In addition, to the contribution to the development of the synthesis of the compound  $CsPbBr_3:Ce$  through the solid state reaction method, important contributions related to the optimization of its optical, morphological and structural properties are made, for which a study of the effect of synthesis conditions on its physical properties by characterization of the samples through the techniques of x-ray diffraction, scanning electron microscopy and diffuse reflectance spectroscopy is carried out.

**Keywords:** Perovskite, halide, semiconductor, solid-state reaction.

## Tabla de contenido

Resumen .....	5
Abstract .....	6
Introducción.....	12
1. Marco Teórico.....	14
1.1 Perovskita .....	14
1.2 Semiconductores .....	15
1.3 Energía de Urbach .....	16
1.4 Densidad de Estados .....	16
1.5 Dopaje en semiconductores.....	17
Semiconductores tipo N .....	18
Semiconductores tipo P .....	18
1.6 Micro estructuración.....	18
2 Estado del Arte .....	19
3 Técnicas Experimentales.....	23
3.1. Síntesis del Material.....	23
3.1.1. Método de reacción de estado sólido .....	23
3.2. Equipo empleado para la caracterización del material.....	24
3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	26
3.4 Microscopía Electrónica De Barrido (SEM) .....	27
3.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS).....	28
3.6 Fotoluminiscencia (PL).....	30
3.7 Caracterización por Termoluminiscencia (TL).....	30
4 Análisis y Resultados.....	32
4.1 Técnica de Síntesis y Desarrollo Experimental .....	32
4.2 Propiedades Estructurales .....	34
4.2.1 Difracción de Rayos X .....	34
4.2.2 Análisis Microestructural.....	37
4.3 Propiedades Morfológicas.....	39
4.3.1 Morfología en Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido.....	39

4.3.2	Caracterización de Composición mediante EDS .....	43
4.4	Propiedades Ópticas .....	46
4.4.1	Espectroscopía de Reflectancia Difusa .....	46
4.4.2	Energía de Urbach.....	48
4.4.3	Fotoluminiscencia.....	51
4.4.4	Termoluminiscencia.....	54
5	Conclusiones .....	57
6	Referencias.....	59



## Lista de figuras

Fig. 1. Distribución de los átomos en una estructura de tipo perovskita [15].....	14
Fig. 2. Metales, semiconductores y aisladores según la teoría de bandas [19].....	15
Fig. 3. a) Semiconductor tipo N; b) semiconductor tipo P [23].....	17
Fig. 4. Difractómetro de rayos $-x$ [53] .....	25
Fig. 5. Espectrofotómetro de reflectancia difusa. ....	25
Fig. 6. SEM [54] .....	26
Fig. 7. Horno de recocido .....	26
Fig. 8. Irradiador TLD .....	26
Fig. 9. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material [56]..	27
Fig. 10. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [57] .....	28
Fig. 11. Efectos de la radiación incidente sobre una muestra particulada [60].....	29
Fig. 12. Instrumentos empleados en los procesos de síntesis de muestras. ....	33
Fig. 13 . Comparación de patrones de difracción de rayos-x típicos de las muestras CsPbBr <sub>3</sub> :Ce con las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%,1%,3%,5%,10% y con sus respectivos difractogramas experimentales. ....	34
Fig. 14. a) Esquema que ejemplifica coordinaciones octaédricas PbBr <sub>6</sub> con inclinaciones distorsivas y b) la estructura cristalina de la perovskita ortorrómbica CsPbBr <sub>3</sub> en el plano estructural b-a, mostrando las distancias interatómicas y los ángulos de enlace. ....	36
Fig. 15. Variación del tamaño de cristalito con el incremento en el porcentaje de Ce <sup>3+</sup> en el compuesto.....	38
Fig. 16 Imágenes SEM del compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce variando las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.....	40
Fig. 17. Comparación de gráficas con el tamaño de grano grande (a) y pequeño (b) del compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce variando las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%,1%, 3%, 5% y 10%. ....	43
Fig. 18. Comparación de EDS en porcentaje de composición y medida teórica del compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce variando las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%. ....	44
Fig. 19. Curvas experimentales de espectroscopía de reflectancia difusa medidas en CsPbBr <sub>3</sub> :Ce para las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.....	46
Fig. 20. Las gráficas a, b, c y d representan la energía del gap al variar las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%, 3%, 5% y 10%, y en la gráfica e. representa la energía del Gap vs porcentaje de Ce <sup>3+</sup> para las muestras de CsPbBr <sub>3</sub> :Ce variando las concentración. ....	48

Fig. 21. Gráficas de $\ln(\alpha)$ vs $h\nu(\text{eV})$ para las muestras de $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ variando las concentraciones de $\text{Ce}^{3+}$ al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.....	50
Fig. 22. Dependencia de la energía de Urbach con el incremento en la concentración de $\text{Ce}^{3+}$ .....	51
Fig. 23. a) Espectros de fotoluminiscencia (a.u.) vs longitud de onda (nm) para las muestras de $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ , variando las concentraciones del $\text{Ce}^{3+}$ al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%. b) Longitud de onda (nm) vs porcentaje de $\text{Ce}^{3+}$ .....	52
Fig. 24. Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia para el $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ al 10%.....	53
Fig. 25. Gráfica de intensidad (nA) vs temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) la muestra de $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ sin irradiar.....	54
Fig. 26. Gráfica de intensidad (nA) vs temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para las muestras de $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ variando las concentraciones del $\text{Ce}^{3+}$ al 1%, 3%, 5% y 10%.....	55
Fig. 27. a) Gráfica de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) vs variación de porcentaje $\text{Ce}^{3+}$ , b) Intensidad (nA) vs porcentaje $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ variando las concentraciones del $\text{Ce}^{3+}$ al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.....	56

## Lista de tablas

Tabla 1: Técnicas de caracterización usadas para estudiar las propiedades del compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce.....	33
Tabla 2: Parámetros cristalográficos que permiten clasificar el CsPbBr <sub>3</sub> :Ce como de tipo perovskita con estructura ortorrómbica.....	35
Tabla 3: Parámetros microestructurales para el compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce con las variaciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%,1%,3%,5%,10%. ....	37
Tabla 4: Comparación de EDS en porcentaje de composición y medida teórica del compuesto CsPbBr <sub>3</sub> :Ce variando las concentraciones de Ce <sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%. ....	45

# Introducción

El conocimiento de la relación entre las características físicas y la estructura en los sólidos permite el desarrollo de nuevos materiales de forma rápida y costos relativamente bajos. Actualmente, los materiales son desarrollados mediante métodos que tienen en cuenta sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas entre otras. De esta forma, el desarrollo tecnológico está fuertemente asociado a la evolución y al conocimiento de nuevos materiales, mejorando las comunicaciones [1][2][3][4], la industria automotriz [5], la salud [6][7] y, en resumen, la calidad de vida [8].

En el desarrollo de investigaciones recientes se ha encontrado que la fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$  se aplica ampliamente en muchas áreas, por lo que el desarrollo de nuevos materiales con estas propiedades es materia de estudio para aplicaciones en la fabricación de nanofibras, novedosos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$  en la purificación de aire y agua [9].

Los haluros de tipo perovskita, por su parte, han llamado la atención por sus diversas propiedades y su variada aplicación en el campo de los dispositivos optoelectrónicos [10] y electrónicos, incluidas las celdas solares, los detectores fotoeléctricos y dispositivos espintrónicos [11][12], así como los nanocristales de perovskita de haluro (NC) y los puntos cuánticos (QD). Estos últimos han recibido una atención considerable a causa de sus rendimientos cuánticos en fotoluminiscencia, los cuales son cercanos a la unidad, con morfologías variables y brechas de energía ajustables mediante la modificación de su composición, tamaño y dimensionalidad [13].

En este trabajo se plantea estudiar las propiedades optoelectrónicas presentes en la perovskita de  $\text{CsPbBr}_3$  [14], con la expectativa de que estos materiales puedan sustituir semiconductores convencionales gracias a su menor costo de fabricación. Así, se propone realizar la síntesis y caracterización del compuesto  $\text{CsPbBr}_3$ :Ce mediante el método de reacción de estado sólido, analizando sus propiedades y características. Consecuentemente, se consideran las caracterizaciones microestructural, estructural, composicional y óptica de las muestras resultantes, utilizando técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM, por su sigla en inglés), espectroscopía de dispersión de energía de

rayos X por electrones (EDS, por su sigla en inglés)) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por su sigla en inglés), para evaluar los efectos de la técnica de síntesis sobre las propiedades específicas del material.

# 1. Marco Teórico

## 1.1 Perovskita

La perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) es un mineral limitado en la corteza terrestre que cristaliza en estructura ortorrómbica (pseudocúbica). Fue descubierto en 1839 en los Montes Urales de Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose y lleva el nombre del oficial ruso de alto rango, mineralogista y oficial militar Lev Alekseyevich Perovskita. Las perovskitas son, por tanto, cerámicas (sólidos que combinan elementos metálicos y no metálicos) y tienen la disposición atómica característica del  $\text{CaTiO}_3$  [14], cuya representación estructural es mostrada en la figura 1, donde puede observarse que los cationes A tienen mayor radio iónico que los B y que estos últimos se coordinan octaédricamente con los oxígenos.

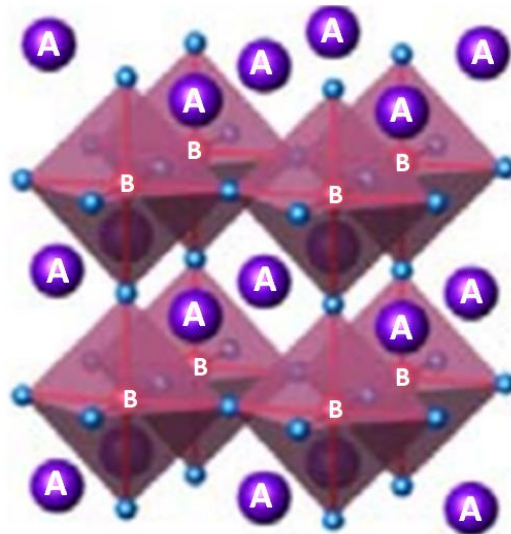


Fig. 1. Distribución de los átomos en una estructura de tipo perovskita [15].

Las perovskitas están distorsionadas debido a varias modificaciones en su estructura. Para identificar el tipo de distorsión producida se utiliza el denominado factor de tolerancia que está relacionado con el modo de empaquetamiento de los iones dentro de la celda de la perovskita. Goldschmit lo definió como la variable a tener presente para los límites del tamaño de los cationes que posibilita la formación de la fase tipo perovskita

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1)$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  representan los radios iónicos de los cationes A y B, y del anión O [15]. Entretanto, la fórmula general para las perovskitas es  $ABX_3$ , donde X, además del oxígeno, puede ser un halógeno  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , constituyendo una mina de materiales conocidos como haluro-metálicos, que son atractivos desde los puntos de vista fundamental y tecnológico, ya que permiten el diseño de una gran variedad de propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales que son, en muchos casos, sensibles a perturbaciones externas como la presión o la temperatura [16].

## 1.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que unen sus átomos mediante enlaces covalentes, por lo que debe haber electrones libres para que exista la conducción. Es decir, los electrones deben moverse a través del material sin verse afectados por el núcleo de los átomos [17]. A temperatura ambiente ( $T \approx 300$  K) la energía térmica transferida a un electrón de la red es del orden de  $K_b T \approx 0.025$  eV, por lo que esta energía es apta para permitir que solo una reducida fracción de los electrones en la banda de valencia sea suficiente para “saltar” a la banda vacía. Sin embargo, a temperatura nula, los electrones no pueden ocupar la banda de conducción. Por tanto, un semiconductor a  $T = 0$  K es un aislante [18]. La figura 2 muestra esquemáticamente las diferencias que pueden hallarse entre las tres clases de sólidos según a sus propiedades de transporte de carga.

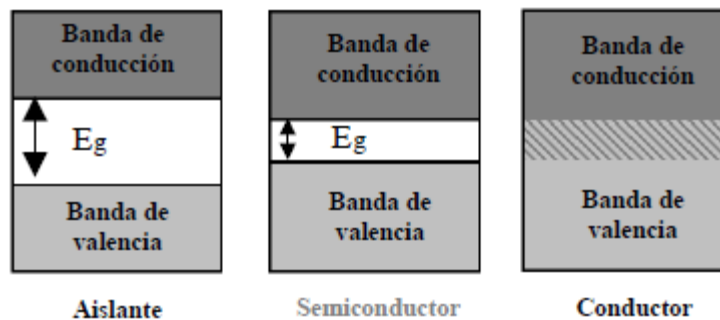


Fig. 2. Metales, semiconductores y aisladores según la teoría de bandas [19].

### 1.3 Energía de Urbach

La energía de Urbach, refleja la influencia del desorden estructural en semiconductores, las imperfecciones y la pasivación de la superficie en la energía de la banda prohibida, donde cualquier alteración en la estructura ideal resulta en una deformación en la forma de la banda. Por lo tanto, el análisis de la absorción óptica en la región espectral, correspondiente a la cola de la densidad de estados, proporciona información sobre la energía de Urbach, permitiendo caracterizar la imperfección del material. En los semiconductores tridimensionales, la densidad de estados aumenta con la banda prohibida, lo que implica que el coeficiente de absorción también aumenta con la energía [20]. La energía de Urbach se caracteriza a través de la expresión

$$\alpha(h\nu) = \alpha_o e^{\left(\frac{h\nu - E_i}{E_u}\right)}, \quad (2)$$

donde  $E_i$ ,  $\alpha_o$  son constantes características,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_u$  representa la energía de Urbach.

### 1.4 Densidad de Estados

La forma en que la energía se distribuye entre partículas que son idénticas depende, en parte, de la cantidad de estados disponibles dentro de un determinado intervalo de energía. Esta distribución de densidad de estados en relación con la energía indica cuántos estados existen por unidad de volumen dentro del rango energético específico [21].

Los electrones con espín arriba y con espín abajo pueden tener densidades de estados separadas en un sistema de espín polarizado. La suma de estas dos densidades crea la densidad de estados total, que se conoce como densidad de estados de espín [22].

El análisis de densidad de estados ayuda a comprender los cambios en la estructura electrónica causados por factores externos como la presión.



## 1.5 Dopaje en semiconductores

En la fabricación de semiconductores, el dopaje es el proceso deliberado de agregar impurezas a un semiconductor intrínseco para alterar sus propiedades eléctricas. Los aditivos utilizados dependen del tipo de semiconductor a alear. Los semiconductores con dopaje ligero y moderado se denominan extrínsecos. Un semiconductor fuertemente dopado que actúa más como un conductor que como un semiconductor se llama degenerado.

Debido a la conductividad eléctrica del material, los semiconductores se encuentran entre conductores y aislantes. A temperatura ambiente, los semiconductores se comportan de manera similar a los aislantes, cambiando cuando se les aplica un campo eléctrico externo, convirtiéndose en conductores en estas condiciones. Este tipo de semiconductor, que la literatura llama intrínseco, tiene una barrera de energía aproximadamente de 1.0 eV menor que los aislantes, pero es una característica de cada material semiconductor. Cuando un electrón se mueve de la banda de valencia a la banda de conducción, se crea un "hueco" que actúa como "portador" de la carga positiva. Esto crea una corriente "positiva" en el semiconductor. Cuando se añaden ciertos aditivos a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian significativamente. Tenemos entonces dos tipos de impurezas, donantes y aceptadores de electrones, a partir de las cuales tienen lugar dos tipos de semiconductores: tipo N y tipo P, conforme se muestra en la figura 3.

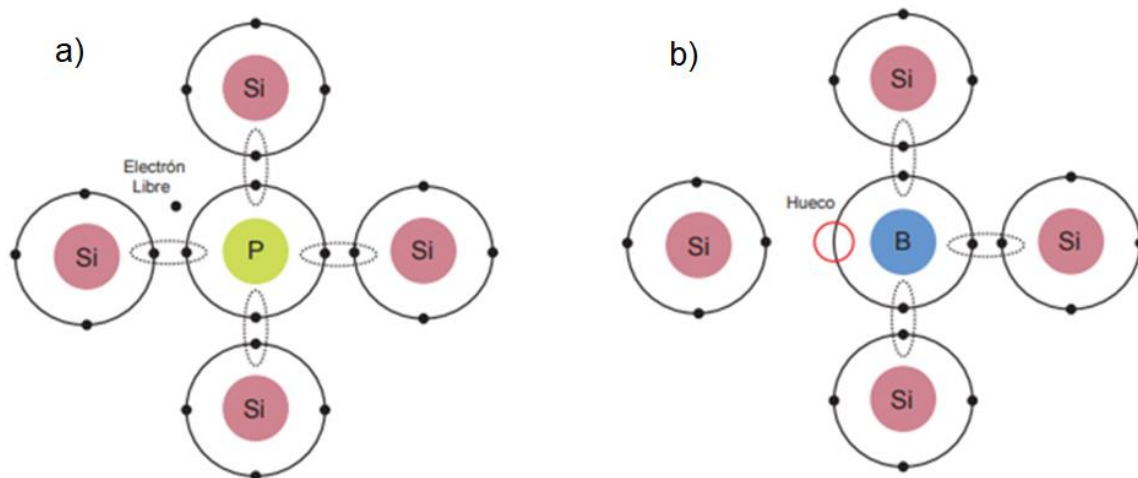


Fig. 3. a) Semiconductor tipo N; b) semiconductor tipo P [23].

## Semiconductores tipo N

Un semiconductor tipo N se crea cuando se introduce una pequeña cantidad de átomos donantes en un semiconductor puro (como el silicio). Estos átomos donantes, normalmente de elementos del quinto grupo de la tabla periódica (como el fósforo), tienen un electrón extra en el último orbital en comparación con los átomos semiconductores, conforme se observa en la figura 3a. El electrón extra se mueve con relativa libertad en el cristal, aumentando la conductividad del material [23].

## Semiconductores tipo P

Los átomos de impureza, que generalmente tienen un electrón de valencia menos que los átomos del semiconductor, también pueden utilizarse para dopar, debido a que los portadores primarios de carga, también conocidos como huecos, son positivos, como se observa en la figura 3b. El semiconductor dopado se conoce como semiconductor tipo p. Un estado de electrón vacío se crea en la brecha de la banda justo por encima de la banda de valencia, ya que un hueco se trata como una partícula positiva débilmente unida al lugar de la impureza.

### 1.6 Micro estructuración

Scherrer descubrió en 1918, que la anchura de la línea del pico de difracción varía en proporción inversa con el tamaño medio de los cristalitos del material. La ecuación que lleva su nombre, permite establecer el tamaño de los cristalitos a partir de la anchura a la altura media del pico de difracción de rayos X de mayor intensidad.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3)$$

donde  $k$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada para obtener el patrón de difracción,  $\beta$  es el ancho de pico de intensidad

a su altura media (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de difracción de la ley de Bragg a la máxima intensidad.

Debido a la pérdida de precisión a medida que el tamaño de cristalito crece, la aproximación de Scherrer se utiliza para estimar su tamaño promedio siempre que sus dimensiones sean nanométricas [24]. Adicionalmente, permite establecer la magnitud de defectos tales como las dislocaciones y las tensiones de la red, entre otros [25].

## 2 Estado del Arte

Desde el punto de vista teórico, la ciencia de los materiales es un conjunto coherente de disciplinas científicas que correlacionan la organización de los átomos en la materia con sus propiedades macroscópicas [26]. El conocimiento generado se utiliza para satisfacer necesidades tecnológicas en el campo de los materiales. Los primeros intentos de modificar científicamente las propiedades de la materia comenzaron a principios de este siglo, cuando el conocimiento de la cristalografía, el estado sólido y la física atómica convirtieron el arte de la metalurgia en una ciencia aplicada [27].

En este sentido, la investigación en perovskitas ha considerado una serie de líneas de investigación, debido a la variedad de características que presenta, las cuales han sido aplicadas en la investigación y en la industria, informando sobre la producción de nuevos materiales con propiedades que van desde la magnetorresistencia gigante y la espínmetalicidad hasta transductores piezoeléctricos, superconductores de alta temperatura e interruptores ópticos, entre otros [28].

Para el 2005 se reportó una publicación encaminada a la industria automotriz en la cual, haciendo uso de técnicas como DRX y absorción de rayos X de estructura fina (XAFS) en los catalizadores automotrices basados en perovskita,  $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$  y  $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ , se observó que éstos retienen la alta dispersión del metal debido a las respuestas estructurales ante la fluctuación *redox* inherente en la composición de los gases de escape con los motores de gasolina de última generación [29].

En el 2010 se realizaron publicaciones sobre la síntesis que fue llevada con éxito para el análisis de  $\text{Pr}_{1-x}\text{Rb}_x\text{MnO}_3$  sustituido con Rb ( $0,05 \leq x \leq 0,08$ ), donde la difracción de rayos X en polvo mostró que todos los compuestos producidos a través del método de reacción de estado sólido cristalizan en estructuras ortorrómbicas, pertenecientes al grupo espacial Pnma, y en el que la magnetorresistencia máxima fue de aproximadamente 30% en un campo magnético de 2 T cerca de 116 K [30].

En el 2012 se desarrollaron trabajos con ferroeléctricos relaxores de titanato circonato de lantano y plomo (PZT) y niobato de plomo y magnesio (PMN), los cuales, gracias a su baja pérdida dieléctrica [30] y alta constante dieléctrica, hacen de las perovskitas los mejores candidatos para desarrollar aplicaciones de dispositivos de microondas sintonizables y memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM) [31].

Hacia el 2013 se presentó un gran interés por la fabricación de detectores de radiación de rayos-X, ya que éstos prometen alta resolución espectral y alta sensibilidad en materiales que presentan una brecha energética intrínsecamente mayor, en el rango entre 1.6 y 3.0 eV, aplicable en la reducción del ruido espectral que surge de portadores térmicamente activados mediante "hopping". Los requisitos del material para esta aplicación tecnológica son alta resistividad y un alto coeficiente de atenuación, lo cual se logra en compuestos que contienen elementos con un alto número atómico [32].

Sucesivamente, en el 2015, los dispositivos basados en  $\text{CsPbX}_3$  presentaron una excelente tolerancia a la humedad, al calor y a la luz para aplicaciones en celdas solares [33], tal que materiales con estructura FTO/c –  $\text{TiO}_2$ /m –  $\text{TiO}_2$ /HTM/Au fueron reportados con eficiencias del 5.95% [34].

En el 2016 se expuso la síntesis y caracterización del fosfato  $\text{CaSO}_4: \text{Dy}, \text{Mn}$  sometido a radiación gamma de una fuente de Cs-137 facilitó niveles de dosis en el registro  $10 \mu\text{Gy} - 100 \text{Gy}$ , de donde se concluye la alta sensibilidad para reemplazar el dosímetro comúnmente usado de  $\text{CaSO}_4: \text{Dy}$  [35].

En el 2017 se publicó sobre la investigación de las propiedades ópticas de los cristales monodominio de  $\text{BaTiO}_3$  a diferentes temperaturas. Este tipo de perovskita ha proporcionado excelentes propiedades fotoluminiscentes y ópticas [36],

mostrando, adicionalmente, un índice de refracción del cristal casi constante (2,4 de 20 °C a 90 °C y 2,46 a 120 °C) [37]. En el 2019 se descubrió que el monocristal de BaTiO<sub>3</sub>, de 0,25 mm de espesor, transmite en el espectro de 500 nm a 6000 nm, y para el coeficiente óptico de los monocristales de titanato de estroncio se alcanzó una longitud de onda entre 200 y 1700 nm [38].

Es importante resaltar que, la estructura cristalina de las perovskitas de haluro de cesio y plomo (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I y sistemas mixtos de Cl / Br y Br / I) se ha investigado desde 1958, Sin embargo, aunque las propiedades de CsPbBr<sub>3</sub> se han estudiado por más de 50 años [39], la exploración en el tamaño nanométrico sobre CsPbX<sub>3</sub> se desarrolló en 2015 [40], contando con excelente transporte de carga y fotoluminiscencia monocromática eficiente (PL) [41]. Adicionalmente, las propiedades optoelectrónicas relacionadas con la vida útil, la movilidad de portadores de carga y la tolerancia a defectos de monocristales muestran mejores rendimientos que los materiales policristalinos.

Recientemente, en el año 2017, se mostró que la perovskita bromuro de plomo y cesio como un material estable (sin moléculas orgánicas), posee un número atómico efectivo,  $Z_{\text{eff}} = 65.9$ , mostrando, además, un alto coeficiente de atenuación para absorber rayos X [42]. Para propiedades de factibilidad composicional, se han observado grandes éxitos en el desarrollo de perovskitas nanocristalinas (PNC) de CsPbX<sub>3</sub> [43] [44].

En el 2019, se propuso la síntesis de la PNC CsPbX<sub>3</sub> con estructura cristalina cúbica de perovskita, obteniéndose muy buen rendimiento debido a su baja densidad de defectos [45]. Hacia el 2020 se expusieron trabajos sobre las perovskitas inorgánicas basadas en CsPbX<sub>3</sub> que muestran estabilidad térmica hasta de 450 °C [46]. Así mismo, las perovskitas también se han estudiado como captadores de luz [47],[48],[49], [50], siendo muy estudiadas debido a su facilidad de síntesis, longitud de onda de corta emisión y larga fotoluminiscencia [51]. De este modo, la perovskita de CsPbBr<sub>3</sub> surge como una alternativa para los diodos emisores de luz de tipo perovskita inorgánica [52].

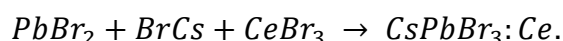
Debido a los avances significativos con el material CsPbBr<sub>3</sub>[33] [10], se pretende trabajar con este tipo de perovskita para aprovechar sus propiedades, focalizando aplicaciones tecnológicas, necesidades económicas y factores ambientales, como

una contribución desde la academia en la satisfacción de los requerimientos de la sociedad actual.

## 3 Técnicas Experimentales

### 3.1. Síntesis del Material

Para la obtención del compuesto de  $CsPbBr_3:Ce$ , con variación en las concentraciones de  $Ce^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%, se partió de los siguientes precursores: ( $PbBr_2$ ) bromuro de plomo, bromuro de Cesio ( $BrCs$ ) y bromuro de cerio ( $CeBr_3$ ), efectuando cálculos en proporciones estequiométricas para satisfacer la ecuación



De esta forma, se establecieron los valores de las masa correspondientes de cada ion participante, tal que para un gramo de  $CsPbBr_3:Ce$  con  $Ce^{3+}$  al 1%, se requieren 579,812 g/mol de masa distribuida de la siguiente manera: 22,58 % de  $Cs$ , 35,37% de  $Pb$ , 40,43% de  $Br$  y 1,30% de  $Ce$ . A partir de estos porcentajes es posible obtener una muestra con un valor de masa deseado.

#### 3.1.1. Método de reacción de estado sólido

La muestra fue sintetizada mediante el método de reacción de estado sólido, con el fin de obtener una cristalización de tipo perovskita  $CsPbBr_3:Ce$ . Es una de las técnicas más aplicadas en la preparación de sólidos policristalinos, ya sea en forma de polvos o sólidos densificados, mediante la reacción directa de una mezcla de materiales de partida (reactivos) sólidos. La sinterización constituye uno de los procesos tecnológicos más antiguos, ya que se remonta a tiempos prehistóricos cuando se dio inicio al desarrollo de la cerámica. Sin embargo, no fue hasta la década de 1940 que este proceso fue estudiado científicamente. Se han obtenido varios avances y logros gracias a su implementación, como, por ejemplo, el desarrollo del tratamiento de polvos en metalurgia y componentes cerámicos [52].

La mayoría de variables que determinan la sinterizabilidad de un material y la estructura de un polvo compactado se pueden dividir en dos categorías: las asociadas al material y las asociadas al proceso de síntesis. Las variables asociadas al material de partida incluyen la composición química del polvo

compactado, el tamaño de grano del precursor, el grado de aglomeración, etc. Estas variables influyen en la compresibilidad del polvo y sinterizabilidad (densificación y crecimiento granular). En particular para polvos compactados con más de dos tipos de precursores, la homogeneidad de la mezcla es de vital importancia. Otras de las variables envueltas son de tipo termodinámico, como la temperatura, el tiempo, la atmósfera de sinterización, presión y velocidades de incremento de temperatura así como de enfriamiento.

El proceso de síntesis mediante reacción sólida consta de dos etapas básicas. La primera es la calcinación, donde tiene lugar parcialmente la reacción y se forman los primeros granos con la composición del material, gracias a la energía térmica suministrada en un horno, propiciando la reacción a partir de la descomposición de los precursores. Adicionalmente, estos granos forman cuellos entre sí, de modo que los granos tienen a difundirse para formar granos mayores. En la segunda etapa, de sinterización, crecen los cuellos, disminuyen los poros entre los granos, el material se densifica y la proporción de composición esperada llega a ser mayoritaria.

El equipo necesario para producir el material mediante el método cerámico de reacción sólida es el siguiente:

- Mortero de ágata.
- Matriz de acero templado.
- Balanza digital.
- Prensa hidráulica.
- Horno.

### **3.2. Equipo empleado para la caracterización del material**

Las caracterizaciones efectuadas tuvieron lugar a través de las técnicas de difracción de rayos-x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa, fotoluminiscencia y termoluminiscencia. Los recursos físicos para el desarrollo del trabajo de grado de maestría fueron:

- Difractómetro de rayos X (CRD -Xpert Pro PAnalytical MPB – Figura 6). Disponible en el Departamento de Física.



- Espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-VIS (Figura 7). Disponible en el Departamento de Física.
- Microscopio electrónico de barrido (Figura 8). Disponible en el Departamento de Física.
- Hornos tipo mufla para sinterización de muestras (Figura 9). Disponibles en el laboratorio del Grupo de Física de Nuevos Materiales.
- Prensas hidráulicas. (Figura 11) Disponibles en el laboratorio del Grupo de Física de Nuevos Materiales.
- Lector TLD Harshaw 4500. Disponible en el Grupo de Física Médica.
- Irradiador TLD (Modelo 2210 TLD Irradiator – Figura 10). Disponible en el Grupo de Física Médica.

Los laboratorios que contribuyeron al desarrollo y análisis del trabajo son:

- Laboratorio del Grupo de Física de Nuevos Materiales.
- Laboratorio del Grupo de Física Médica.
- Laboratorio de Caracterización de Materiales.
- Laboratorio de Difracción de Rayos X



Fig. 3. Difractómetro de rayos X [53]



Fig. 4. Espectrofotómetro de reflectancia difusa.



Fig. 5. SEM [54] .



Fig. 6.Horno de recocido



Fig.7. Irradiador TLD

### 3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva para el análisis de los materiales [55] que, fundamentalmente, se trata de un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, y en algunas de éstas los haces dispersados están completamente en fase y conforman rayos difractados.

La aplicación de los rayos X permite la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en el cristal y la determinación estructural en cada fase cristalina, debido a que su longitud de onda es del orden de los parámetros de la

red. Otras aplicaciones incluyen el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, el cálculo sobre la simetría del propio cristal, especialmente la asignación de planos atómicos, la obtención de parámetros de red, e incluso la determinación de posiciones atómicas [56].

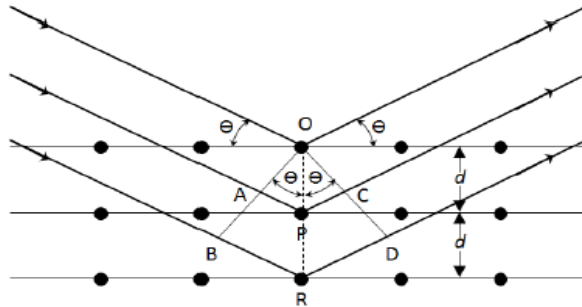


Fig.8. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material [56].

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda (figura 3):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

donde

$\lambda$ : longitud de onda

$n$  : orden de difracción

$d$ : distancia entre planos

$\theta$ : ángulo de difracción

La ecuación (1) se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción.

### 3.4 Microscopía Electrónica De Barrido (SEM)

La caracterización a través de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) proporciona una imagen ampliada de las particularidades morfológicas superficiales del material. Se utiliza un haz de electrones, el cual realiza un barrido de forma rectangular sobre la superficie de la muestra, dando paso a la interacción entre los electrones incidentes, proporcionando como

resultado la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y la emisión de rayos X característicos asociados con cada elemento químico que forma el material mostrado en la figura 9.

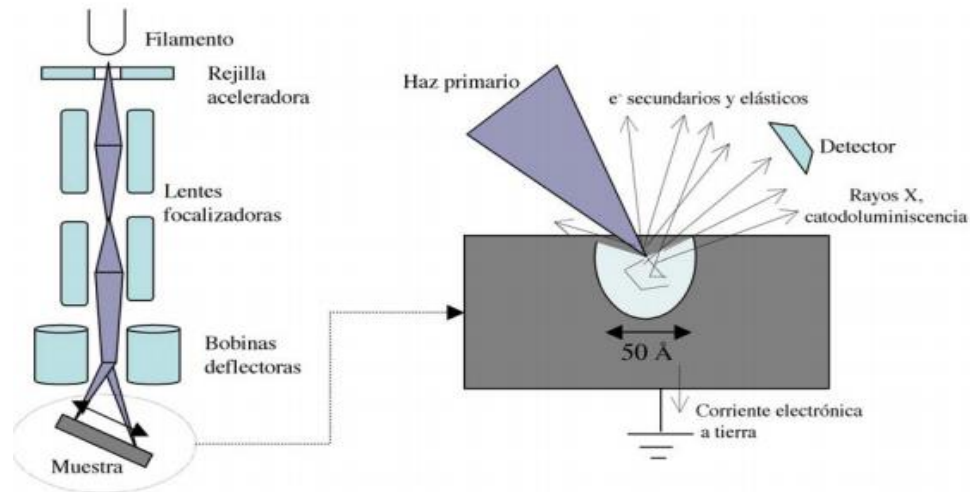


Fig. 9. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido [57].

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen detectando, procesando y visualizando las señales resultantes de la interacción de un haz de electrones de alta energía con los átomos superficiales del material. Estas interacciones brindan información sobre topografía, composición y estructura de la superficie del compuesto bajo estudio [58].

### 3.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) se basa en una medida cuantitativa y corresponde a aquella porción de la radiación absorbida temporalmente por la muestra que posteriormente es reemitida. En los sólidos, algunos de los rayos llegan a las caras produciendo reflexión especular en su superficie (rayo 1) como se muestra en la figura 10. Éste no tiene interacción con los átomos de la muestra. Otros rayos (rayo 2) inciden de modo que se produce absorción, lo que permite su interacción con los granos del material, tal que, si el rayo pasa a través de la muestra, se tiene transmitancia difusa. Por otro lado, si tras sucesivas refracciones y dispersiones se refleja emergiendo al hasta el detector, se

presenta una reflectancia difusa, como se muestra la figura 10 [59]. Estos últimos interactúan con la muestra y, por lo tanto, proveen información sobre la naturaleza del material.

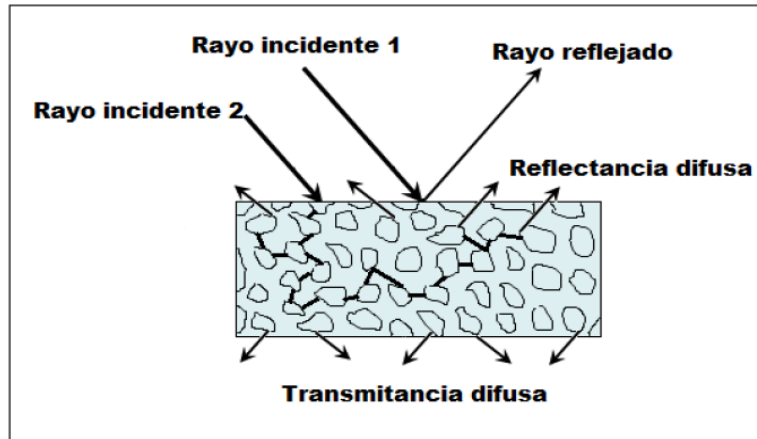


Fig. 10. Efectos de la radiación incidente sobre una muestra particulada [60].

Mediante la espectroscopía de reflectancia difusa puede estimarse, de manera relativamente sencilla, la energía de banda prohibida o band-gap ( $E_g$ ) del material. La energía de banda gap ( $E_g$ ) se puede determinar a partir de la conocida ecuación de Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2)$$

donde  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk y  $R$  es la reflectancia. Es posible calcular el coeficiente de absorción haciendo uso del método de Tauc-Plot, como se muestra en la ecuación (3)

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción que es proporcional a  $F(R)$ ,  $A$  es una constante de energía independiente,  $h\nu$  es la energía del fotón y el exponente  $n$  está determinado por el tipo de transición,  $1/n= 2$  para una transición directa entre las bandas (de valencia y banda de conducción) y  $n=2$  para transición indirecta [61].

### **3.6 Fotoluminiscencia (PL)**

La fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) es la radiación óptica emitida por un sistema físico (en exceso de equilibrio de radiación de un cuerpo negro) resultante de excitación a un estado de no-equilibrio por irradiación con luz. Se distinguen tres procesos: (i) creación de pares electrón-hueco por absorción de la luz excitante, (ii) recombinación de pares electrón-hueco, y (iii) escape de la radiación de recombinación de la muestra.

Debido a que la luz excitante se absorbe al crear pares electrón-hueco, la mayor excitación de la muestra se produce cerca de la superficie; la distribución de portadores resultante es a la vez no homogénea y no equilibrada.

Al intentar recuperar la homogeneidad y el equilibrio, el exceso de portadores se difunde lejos de la superficie mientras éstos se agotan mediante procesos de recombinación radiativa y no radiativa. La mayor parte de la excitación del cristal queda restringida a una región dentro de una longitud de difusión (o longitud de absorción) de la superficie iluminada. Por otro lado, la radiación de recombinación está sujeta a la autoabsorción, por lo cual no se propaga lejos de esta región. Por consiguiente, la radiación de recombinación escapa más fácilmente a través de la superficie iluminada cercana.

En consecuencia, la gran mayoría de los experimentos de fotoluminiscencia se organizan para examinar la luz emitida desde el lado irradiado de la muestra. Esto suele denominarse fotoluminiscencia de la superficie frontal. En muestras delgadas con una absorción relativamente baja de la luz de recombinación, también puede examinarse la luminiscencia de superficie o de transmisión.

### **3.7 Caracterización por Termoluminiscencia (TL)**

El fenómeno de la termoluminiscencia (TL, por sus siglas en inglés) se define como la perturbación de un sistema electrónico de un aislante o semiconductor en equilibrio termodinámico al absorber energía adicional generada por la radiación ionizante, llevándolo a un estado más estable, seguido de su estimulación térmica y relajación para volver al estado de equilibrio [62].

Una solución de dosimetría escalable para aplicaciones de pequeña o mediana

capacidad en protección radiológica, investigación médica y dosimetría de alto rango es la lectura de la señal (TL) [63] obtenida mediante el uso de un equipo de termoluminiscencia marca HARSHAW, modelo 4500, el cual está conformado por tres componentes principales que son: instrumento para calentar el material, detector de la luz emitida por el material TL y sistema de registro de lectura.

Como la mayoría de sistemas lectores de TL este equipo se encuentra conectado a una PC que cuenta con el software correspondiente para el ajuste de parámetros de lectura tales como: una etapa de borrado donde se elimina la radiación de fondo que ha adquirido la muestra antes de ser irradiada, precalentamiento, lectura, intervalo de integración de la señal TL en la región de interés [64].

## 4 Análisis y Resultados

### 4.1 Técnica de Síntesis y Desarrollo Experimental

La síntesis de la perovskita  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  se efectuó mediante el método de reacción de estado sólido, haciendo uso de las herramientas de la figura 11 y teniendo en cuenta cada una de siguientes etapas:

- Elección de los precursores: para la síntesis de la perovskita  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  se emplearon Bromuro de Cesio, Bromuro de Cerio y el Bromuro de Plomo. A continuación, se efectuó el cálculo estequiométrico requerido para producir la perovskita, con una variación del Bromuro de Cerio de 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.
- Secado: se calentaron los reactivos a 100 °C en un horno durante aproximadamente 20 minutos para eliminar la humedad en el material y evitar cometer errores en el momento del pesaje. Para la determinación de la masa de material precursor, se utilizó una balanza Ohaus PA124 con una precisión de 0.1 mg.
- Mezclado y compactación: los precursores se mezclaron manualmente en un mortero de ágata durante un tiempo de 3 horas para lograr un resultado homogéneo. Posteriormente, el material se depositó en una matriz de acero templado de 5 mm de diámetro y se sometió a un proceso de compactación en una prensa hidráulica bajo la aplicación de 4 toneladas, dándole forma de pastilla.
- Calcinación: En este proceso la muestra en forma de pastilla se sometió a un proceso térmico en el horno durante 24 horas a 330 °C.





Fig. 11. Instrumentos empleados en los procesos de síntesis de muestras.

A continuación, se desarrolló el proceso de caracterización del compuesto  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  mediante diversos procedimientos que permitieron estudiar la influencia de los parámetros de síntesis sobre sus características estructurales, morfológicas y ópticas. Estas técnicas, sintetizadas en la Tabla 1, son descritas a continuación.

Técnica de caracterización	Propiedades analizadas	Parámetros establecidos
Difracción de Rayos x (DRX)	Estructurales	Estructura cristalina y fases presentes en muestras estudiadas
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfológicas	Tamaño de grano y morfología superficial
Reflectancia difusa (DRS), Fotoluminiscencia (PL), Termoluminiscencia (TL)	Ópticas	Coefficiente de absorción, Gap de energía, Energía de Urbach. Respuesta termoluminiscente

Tabla 1: Técnicas de caracterización usadas para estudiar las propiedades del compuesto  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ .

## 4.2 Propiedades Estructurales

### 4.2.1 Difracción de Rayos X

En los difractogramas de la figura 12 se observan los picos característicos de la perovskita halurometálica en las posiciones angulares  $15.18^\circ$ ,  $21.34^\circ$ ,  $30.60^\circ$ ,  $34.29^\circ$  y  $31.73^\circ$ . Para las muestras de  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ , se realizó el estudio de DRX mediante el uso del *Reference Code* 04-014-9676. De esta manera se obtuvo el valor de cada uno de los parámetros de red, a través de cuyo análisis se estableció que el material presenta celda con simetría ortorrómbica, perteneciente al grupo espacial  $\text{Pbnm}$  (#62).

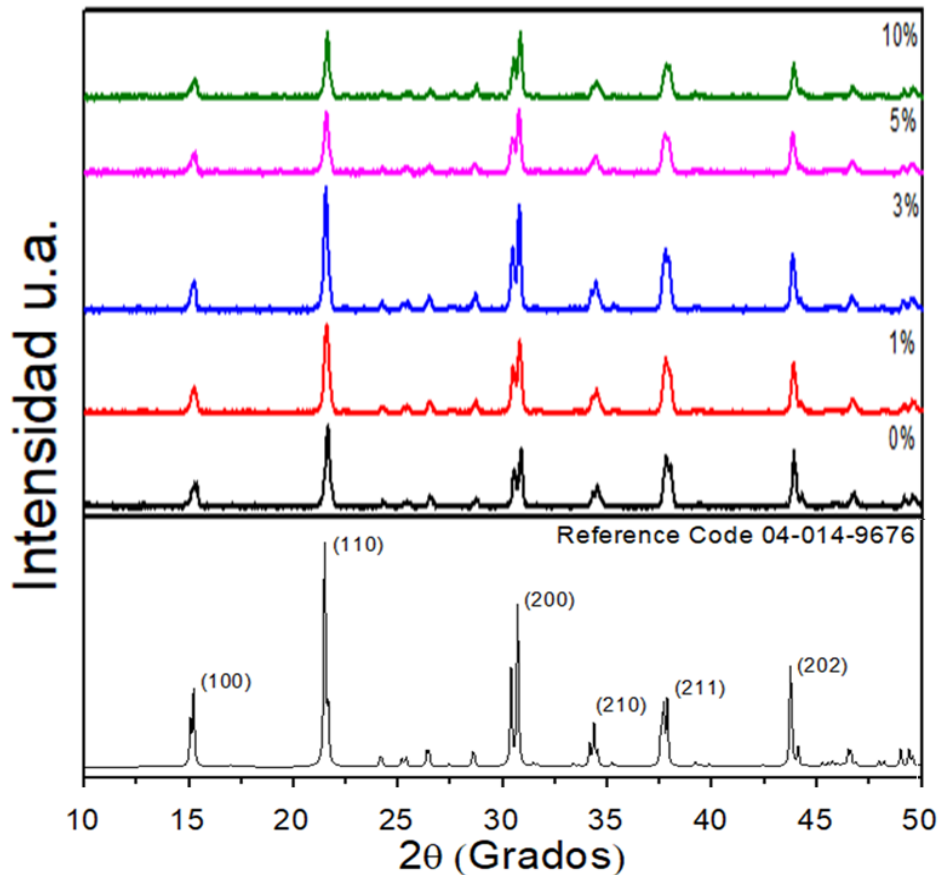


Fig. 12 . Comparación de patrones de difracción de rayos-x típicos de las muestras  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  con las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%,1%,3%,5%,10% y con sus respectivos difractogramas experimentales.

Los parámetros son resumidos en la tabla 2. En ésta, se evidencia que el carácter ortorrómbico corresponde a una red con valores muy cercanos de los parámetros  $a$  y  $b$ , alargada en el eje  $c$ , y volumen de la celda de  $807.029 \text{ \AA}^3$ . Las posiciones de Wyckoff son las llamadas posiciones fundamentales con respecto a los ejes cristalinos  $x$ ,  $y$ ,  $z$  [65]. En esta notación,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son las denominadas letras de Wyckoff que determinan todos los puntos para los cuales los grupos de simetría de posición son subgrupos conjugados del Pbnm [66]. Estas letras constituyen sólo un marco de codificación para las posiciones de Wyckoff, empezando por  $a$  en la posición inferior y continuando en orden alfabético.

Parámetros de red ( $\pm 0.001 \text{ \AA}$ )		$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	
		8.203	8.253	11.753	
Posiciones de Wyckoff		$x$	$y$	$z$	
Átomo	Sitio				
Cs	4c	0.5236	0.5646	0.2500	
Pb	4b	0.0000	0.0000	0.0000	
Br <sub>1</sub>	4c	0.4037	-0.0173	0.2500	
Br <sub>2</sub>	8d	0.7019	0.2948	0.0481	
Factor de tolerancia		Ángulos de enlace ( $\pm 0.01^\circ$ )		Distancias interatómicas ( $\pm 0.01 \text{ \AA}$ )	
0.9008		Pb-Br <sub>1</sub> -Pb	149.54 $^\circ$	Pb-Br <sub>1</sub> -Pb	3.54 $\text{\AA}$
		Pb-Br <sub>2</sub> -Pb	150.07 $^\circ$	Pb-Br <sub>2</sub> -Pb	5.32 $\text{\AA}$
		Ángulo de Inclinación Octaédrica ( $\pm 0.01^\circ$ )			
		-18.44 $^\circ$			

Tabla 2: Parámetros cristalográficos que permiten clasificar el CsPbBr<sub>3</sub>:Ce como de tipo perovskita con estructura ortorrómbica.

El número de puntos equivalentes por celda unitaria, que acompaña a la letra, se conoce como multiplicidad de la posición de Wyckoff. Por ejemplo, para la letra  $b$ , el número 4 representa las posibilidades (0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2) y (1/2,1/2,0). En el caso  $c$ , el número 4 se asocia a las posibles posiciones (1/2,0,1/4); (1/2,1/2,1/4); 1/2,1/4,1/2) y ((1/4,1/2,1/2). Finalmente, el número 8 en el que pueden estar ubicados los Br, además de las 4 posibilidades de  $c$ , pueden tener (1/2,1/4,0); (1/2,1/4,1/4); (1/4,1/2,1/4) y (1/4,1/4,1/2). Entretanto, la celda real no está ubicada exactamente en los valores dados por las diferentes multiplicidades de los sitios  $b$ ,  $c$  y  $d$ , lo cual se explica debido a las distorsiones de los octaedros PbBr<sub>6</sub>. Estas distorsiones observadas en la figura 13<sup>a</sup> se manifiestan a través de una inclinación angular de  $-18.44^\circ$ , conllevando a que los semiejes octaédricos adquieran diferentes valores dados por las distancias interatómicas Pb-Br<sub>1</sub>-Pb y Pb-Br<sub>2</sub>-Pb presentadas en la tabla 2. El tipo de distorsión está dado por la notación  $a^-b^+a^-$ , donde las letras representan los subejos octaédricos y los signos (+) y (-) se relacionan con las inclinaciones en fase o antifase, respectivamente [67]. Como se puede observar en la figura 13a, a lo largo de los ejes cristalográficos  $a$  y  $c$  los octaedros se inclinan en direcciones opuestas (antifase), mientras que a lo largo del eje  $b$  los octaedros se

inclinan en la misma dirección. Con base en todos los parámetros cristalográficos antes descritos, se construye la celda unidad de la forma esquematizada en la figura 13b, donde se observan los ángulos en los enlaces y las distancias interatómicas. La semejanza en los patrones de difracción para las diferentes inclusiones de  $Ce^{3+}$  sugiere que este lantánido trivalente adopta ubicaciones intersticiales, probablemente fuera de los cristalitas que conforman el material policristalino de  $CsPbBr_3$ , sin entrar a formar parte de la celda cristalina de la perovskita halometálica. A causa de esta inferencia, se efectúa el análisis microestructural presentado en la sección 4.2.2.

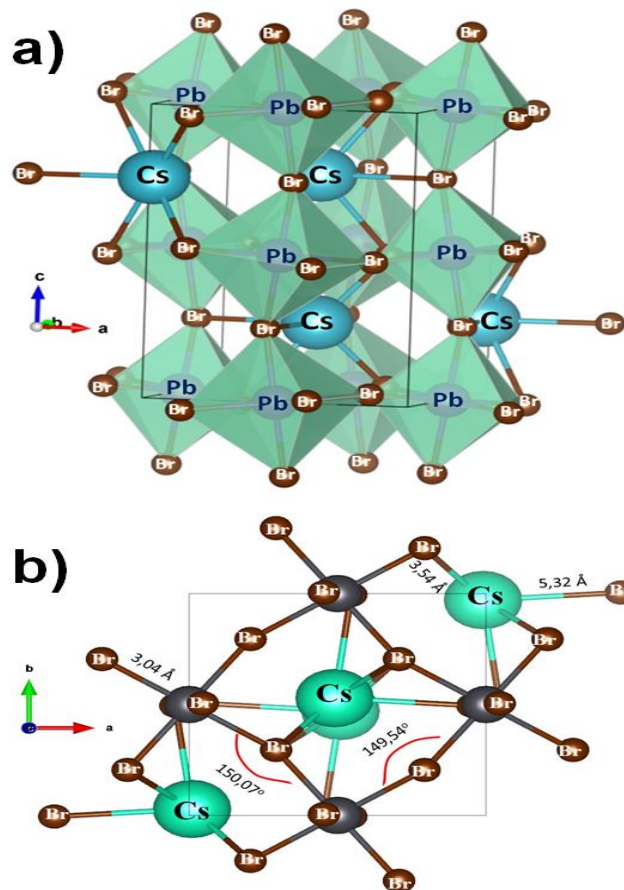


Fig. 13. a) Esquema que ejemplifica coordinaciones octaédricas  $PbBr_6$  con inclinaciones distorsivas y b) la estructura cristalina de la perovskita ortorrómbica  $CsPbBr_3$  en el plano estructural b-a, mostrando las distancias interatómicas y los ángulos de enlace.

#### 4.2.2 Análisis Microestructural

En el análisis a nivel microestructural de las muestras CsPbBr<sub>3</sub>:Ce, con variaciones de Ce<sup>3+</sup> al 0%,1%,3%,5%,10%, se tuvieron en cuenta algunos parámetros de interés como lo fueron: el valor del tamaño promedio del cristalito donde se empleó el método de Scherrer dado por la ecuación (4), que hace la valoración simple teniendo en cuenta la amplitud del pico de difracción más intenso [68]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

donde  $k$  es la constante que depende de la forma del grano,  $\lambda$  longitud de onda de los rayos x utilizadas para obtener el patrón de difracción,  $\beta$  es el ancho de pico de intensidad a su altura media y  $\theta$  es el ángulo de difracción de la ley de Bragg a la máxima intensidad. Siguiendo las sugerencias halladas en la bibliografía, se consideró el pico más intenso [69]. Posteriormente, se halló la densidad de dislocación que representa la cantidad de defectos de la muestra mediante la relación (5)

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

Por último, se calculó la tensión de red con la ecuación (6) y el ángulo de 21° grados correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión escogida. Los datos obtenidos se observan en la tabla 3.

$$T = \frac{\beta \cot(\theta)}{4} \quad (6)$$

Porcentaje Ce <sup>3+</sup>	$\beta$	D Tamaño promedio cristalito (nm)	$\delta$ Densidad de dislocación (l/nm <sup>2</sup> )	Tensión de red %
0	0,25421	29,50	0,001149	0,66223
1	0,2833	26,47	0,001427	0,73803
3	0,23818	31,49	0,0010086	0,62048
5	0,27875	26,90	0,0013815	0,72618
10	0,24356	30,79	0,0010547	0,6345

Tabla 3: Parámetros microestructurales para el compuesto CsPbBr<sub>3</sub>:Ce con las variaciones de Ce<sup>3+</sup> al 0%,1%,3%,5%,10%.

Los valores de la anchura a la altura media de los picos de difracción  $\beta$  varían con la concentración de bromuro de cerio al 0%,1%,3%,5% y10%, lo cual produce cambios en el tamaño de los cristalitas, conforme se observa en la figura 14. Para una inclusión de  $Ce^{3+}$  del 1%, se produce una disminución de tamaño de cristallito significativa, pero éste crece nuevamente cuando se introduce 3% de  $Ce^{3+}$ . Posteriormente, el tamaño disminuye ligeramente y tiende a mantenerse constante. Con el aumento en la concentración de una de  $Ce^{3+}$ , se evidencia una relación entre el potencial químico y la capacidad de difusión de materia a lo largo de la red estructural, la cual es limitada por la capacidad de la red para estabilizar iones incrustados, por ello los cambios son más significativos para bajos porcentajes (entre 0% y 3%). Este efecto podría atribuirse a una competencia de los iones de  $Ce^{3+}$  intentando difundirse en la estructura, pero al aumentar la concentración se produce también un incremento del potencial químico, con lo cual para mayores concentraciones (de 5% y 10%) la variación no es significativa.

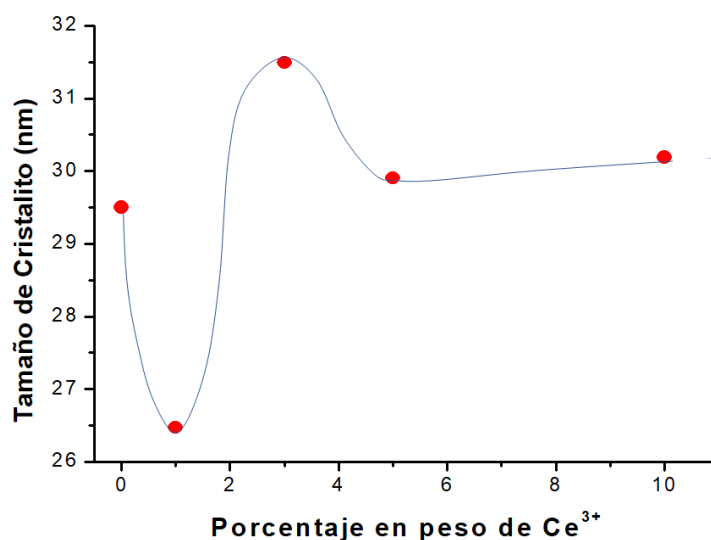


Fig.14. Variación del tamaño de cristallito con el incremento en el porcentaje de  $Ce^{3+}$  en el compuesto.

Este resultado es consistente con la primera ley de Fick, que relaciona el flujo o incrustación sobre la estructura, dependiendo de la temperatura y del potencial químico, el cual termina cuando se estabiliza el átomo o moléculas difusoras. Se espera que los iones incrustados sean absorbidos por el material, adhiriéndose a las dislocaciones, siendo arrastrados a los intersticios entre cristalitas y en las fronteras de los granos, hasta que sean estabilizados y anclados [70].

## 4.3 Propiedades Morfológicas

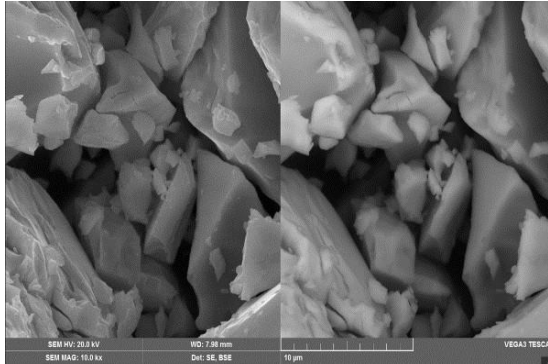
### 4.3.1 Morfología en Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido

Las características morfológicas superficiales de los materiales de  $\text{CsPbBr}_3$  con variaciones de concentración de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10% se efectuaron mediante la observación de imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido. En las imágenes procedentes de los detectores de electrones retrodispersados y secundarios se encontró que las muestras adoptan microestructuras granulares poliformes de diferentes tamaños y evidencias de porosidad, como se observa en la figura 15 y la figura 16. En éstas, la información se encuentra es la micrografía de SEM, tamaño medio de granos grandes y tamaño medio de granos pequeños.

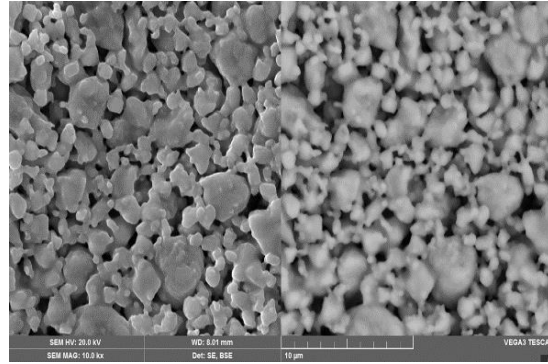
El análisis fue realizado a través de la aplicación del programa ImageJ [71] en la determinación de los tamaños de grano y el procesamiento de datos por medio de Microcal Origin, debidamente licenciado, mediante los cuales se obtuvieron los histogramas presentados en la figura 16 para cada uno de los compuestos antes especificados.

En concordancia con el análisis microestructural procedente de los datos de DRX, los datos de microscopía suministran evidencias de fisuración en el material, aunque no es posible establecer claramente el mecanismo fractura asociado, que puede ser fragilización, cuasi-clivaje intergranular o transgranular o coalescencia de microhuecos, entre otros. Entretanto, sí es posible asociarlo a la presencia del  $\text{Ce}^{3+}$  y a su interacción con la red cristalina, la cual exhibe la mayor tensión en la red para 1%, pero con mayor homogeneidad en el tamaño de los granos, facilitando la interacción con la radiación o el medio circundante.

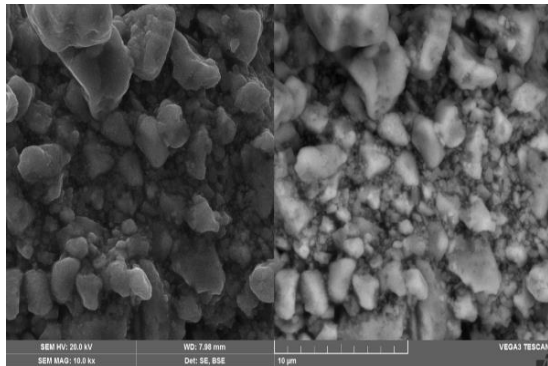
Ce<sup>3+</sup> \_0%



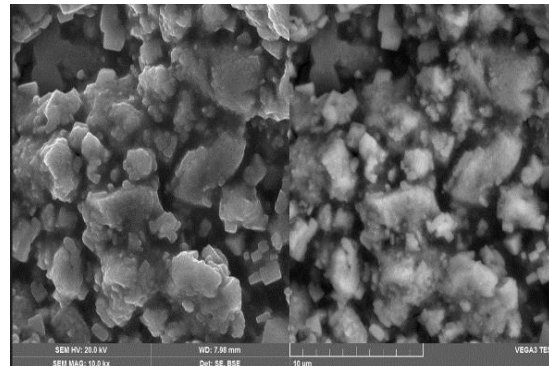
Ce<sup>3+</sup> \_1%



Ce<sup>3+</sup> \_3%



Ce<sup>3+</sup> \_5%



Ce<sup>3+</sup> \_10%

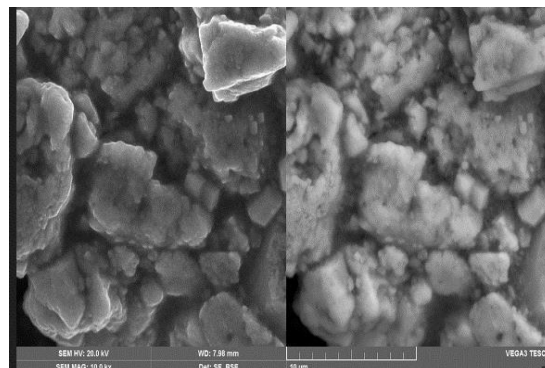
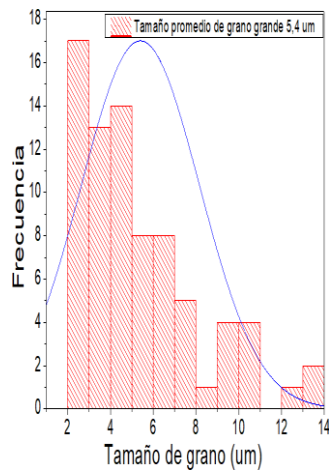
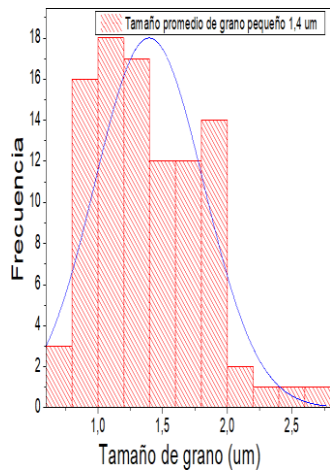


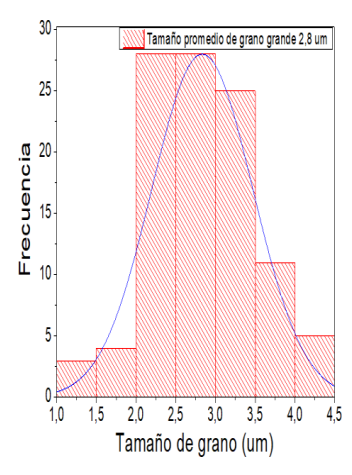
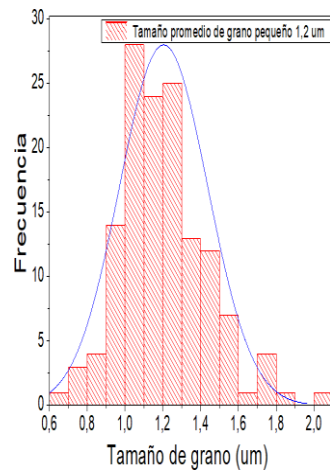
Fig. 15 Imágenes SEM del compuesto CsPbBr<sub>3</sub>:Ce variando las concentraciones de Ce<sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.



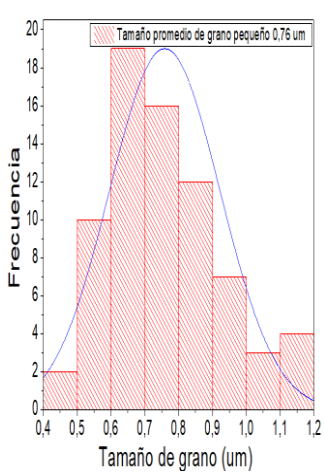
Ce<sup>3+</sup>\_0%



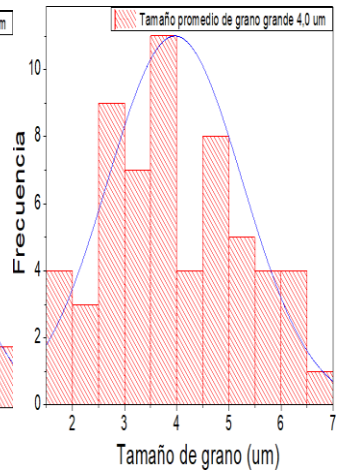
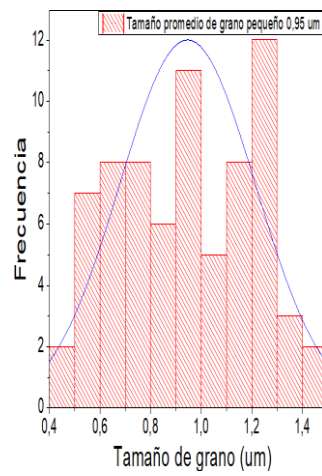
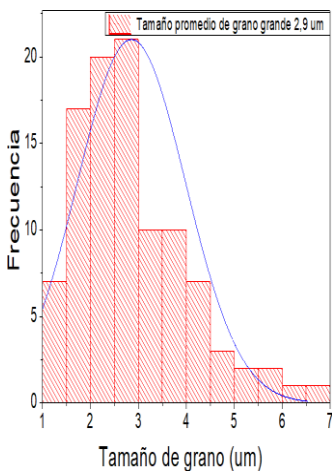
Ce<sup>3+</sup>\_1%



Ce<sup>3+</sup>\_3%



Ce<sup>3+</sup>\_5%



Ce<sup>3+</sup>\_10%

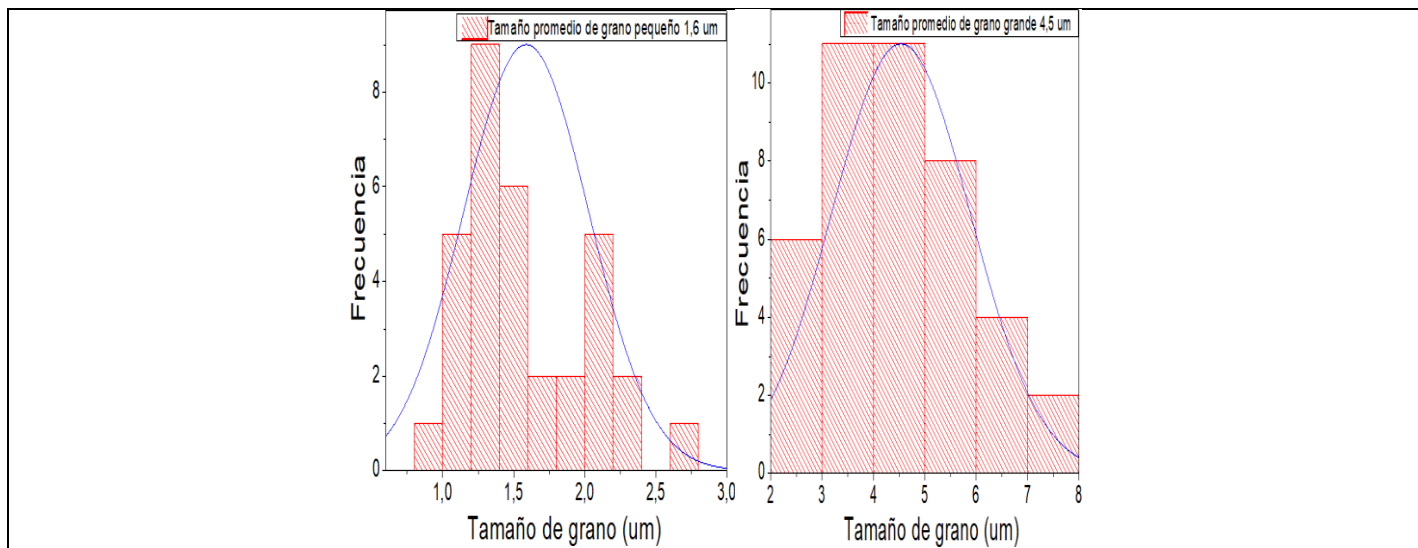


Fig. 16. Comparación de histogramas del tamaño de grano pequeño y grande del compuesto  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  variando las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.

Conforme se mencionó anteriormente, en las micrografías fueron identificados dos tipos de tamaños de grano, los cuales fueron graficados en función de la proporción de inclusión de  $\text{Ce}^{3+}$ , como se muestra en la figura 17. Para bajos porcentajes de  $\text{Ce}^{3+}$  (1% y 3%), se presentó una disminución en el tamaño de grano, con un aumento y tendencia a la estabilización para mayores concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  (5% y 10%).

La difusión de un dopante en una red cristalina puede considerarse análoga al flujo de calor, donde la ley de Fick establece que el ritmo de difusión por unidad de superficie, en dirección perpendicular a ésta, es proporcional al gradiente de la concentración de soluto en esa dirección. La concentración es la masa de soluto por unidad de volumen, y el gradiente de concentración es la variación de concentración por unidad de distancia.

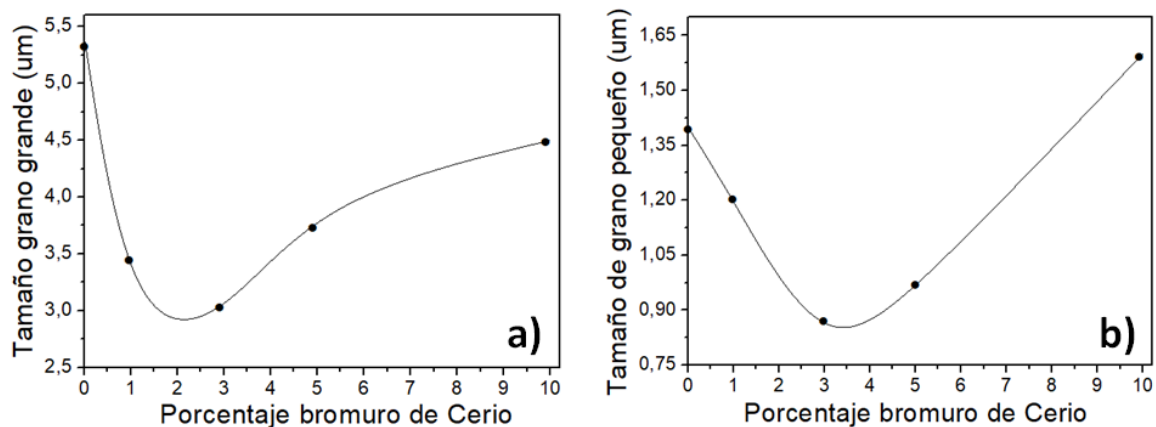


Fig. 16. Comparación de gráficas con el tamaño de grano grande (a) y pequeño (b) del compuesto  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  variando las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.

#### 4.3.2 Caracterización de Composición mediante EDS

La caracterización de composición por EDS permite hacer un análisis semicuantitativo de los resultados en datos porcentuales para cada elemento de las pastillas de  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  con variaciones de concentración de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10% de manera aproximada. En la figura 18 y tabla 4 son presentados los datos correspondientes a cada una de las muestras con las variaciones  $\text{Ce}^{3+}$ . Se observa la presencia de todos los elementos que conforman el material, sin que haya aparición de otros componentes adicionales a aquellos incluidos en la estequiometría propuesta. Sin embargo, se observan diferencias entre las concentraciones obtenidas mediante EDS y aquellas teóricas esperadas a partir de la estequiometría de cada compuesto, excepto para el caso del plomo, para el cual los porcentajes son aceptablemente cercanos. Es importante anotar que para elementos livianos como el  $\text{Br}^{1-}$  se requiere que el equipo cuente con una ventana ultrafina de detección de rayos X, que no es el caso del microscopio VEGA 3 TESCAN. Aun así, sería necesaria una corrección de la absorción adicional, ya que la cuantificación de los elementos ligeros sigue siendo difícil incluso con detectores de rayos X de ventana ultrafina debido a la fuerte autoabsorción de los rayos X de baja energía, su escasa eficacia de detección y el bajo rendimiento de fluorescencia [72]. Esta circunstancia causa que la incertidumbre en la determinación del  $\text{Br}^{1-}$  afecte los valores de los porcentajes de los demás componentes del material.

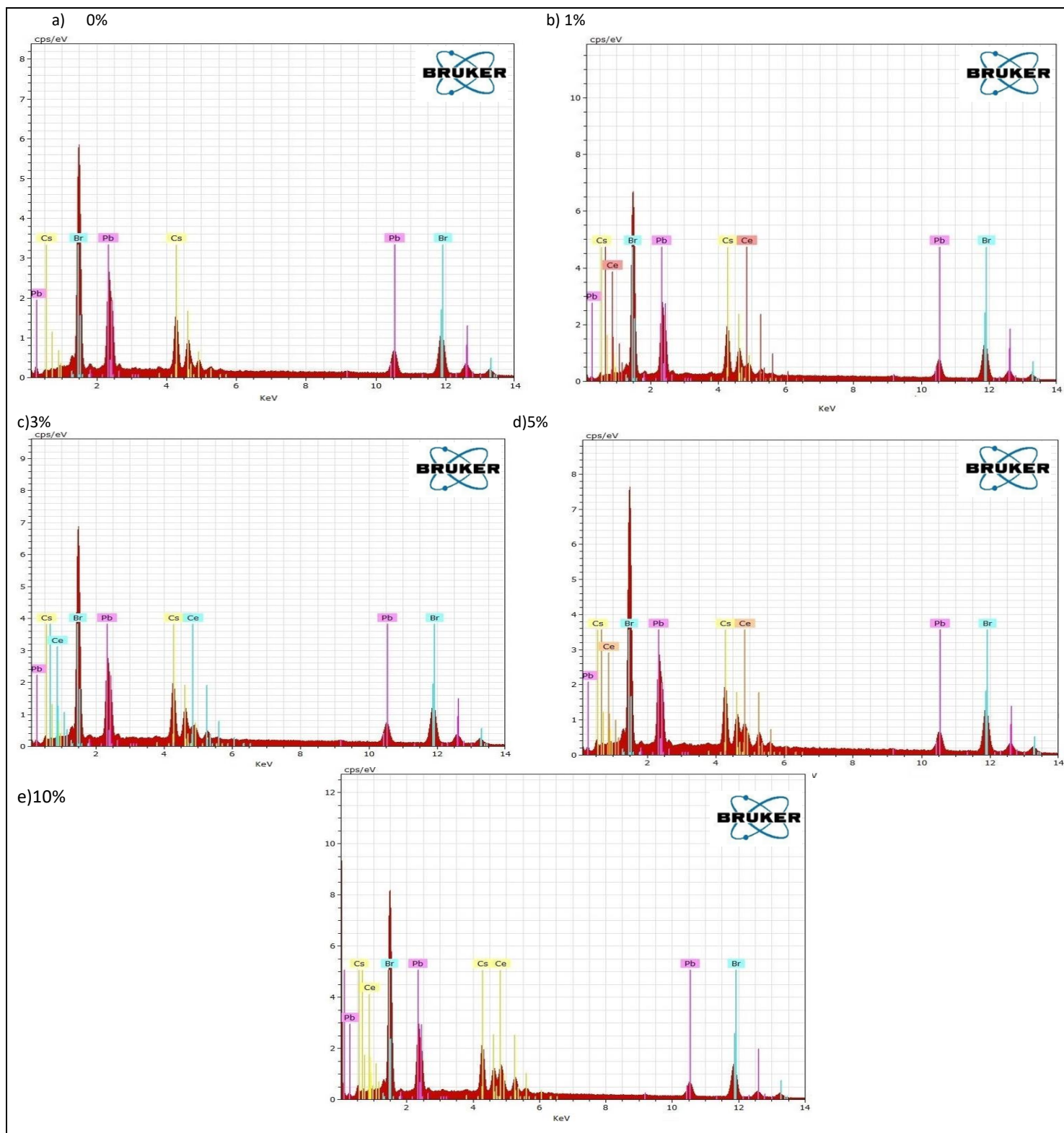


Fig. 17. Comparación de EDS en la composición del compuesto  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  variando las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.

<b>Valores EDS</b>	<b>Elemento</b>	<b>0% Ce</b>	<b>1% Ce</b>	<b>3% Ce</b>	<b>5% Ce</b>	<b>10% Ce</b>
	Cs_Cesio	15,15	15,19	15,61	15,24	15,41
	Pb_Plomo	35,74	32,39	32,36	28,77	26,41
	Br_Bromo	41,34	50,73	49,90	51,00	49,54
	Ce_Cerio	0	1,68	2,13	4,98	8,58
<b>Porcentaje Medida teórica</b>	<b>Elemento</b>	<b>0% Ce</b>	<b>1% Ce</b>	<b>3% Ce</b>	<b>5% Ce</b>	<b>10% Ce</b>
	Cs_Cesio	22,92	22,58	22,23	21,77	20,63
	Pb_Plomo	35,40	35,37	34,66	33,94	32,16
	Br_Bromo	49,45	40,43	40,10	39,27	37,20
	Ce_Cerio	0	1,30	2,72	4,20	7,41

Tabla 4: Comparación de EDS en porcentaje de composición y medida teórica del compuesto CsPbBr<sub>3</sub>:Ce variando las concentraciones de Ce<sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.

## 4.4 Propiedades Ópticas

### 4.4.1 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Todas las muestras producidas fueron sometidas a mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa, con el objeto de establecer su bandgap óptico y correlacionar los mecanismos vibratorios con las propiedades estructurales analizadas en la sección 4.2.1. En la figura 19 son mostrados los espectros de reflectancia difusa para todos los materiales  $\text{CsPbBr}_3$  con inclusiones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.

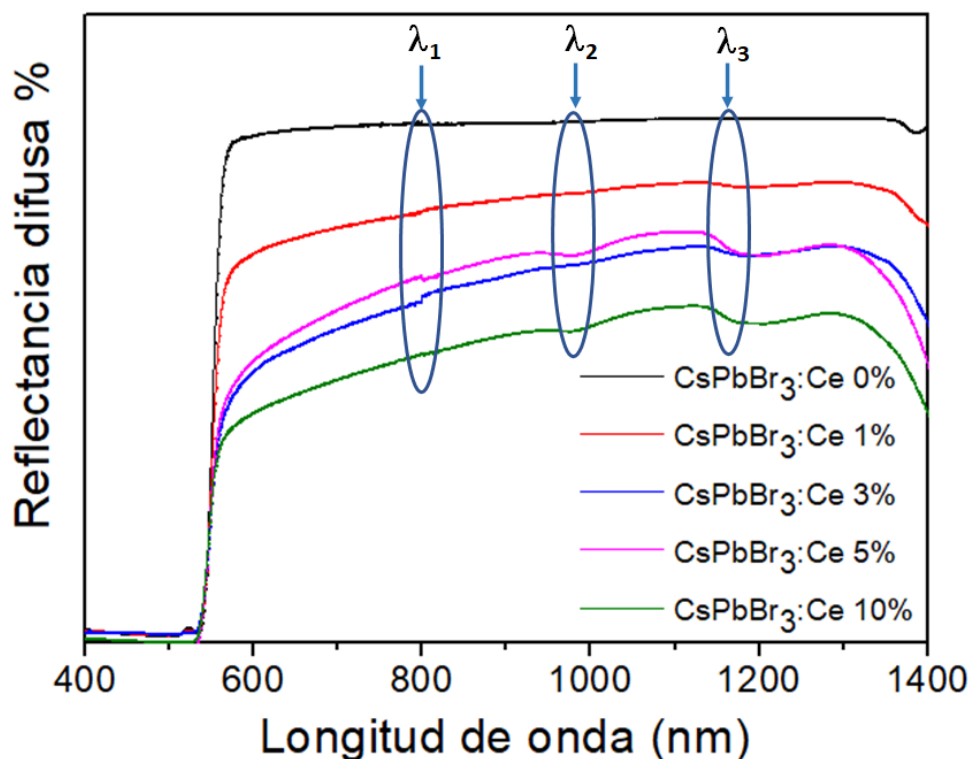
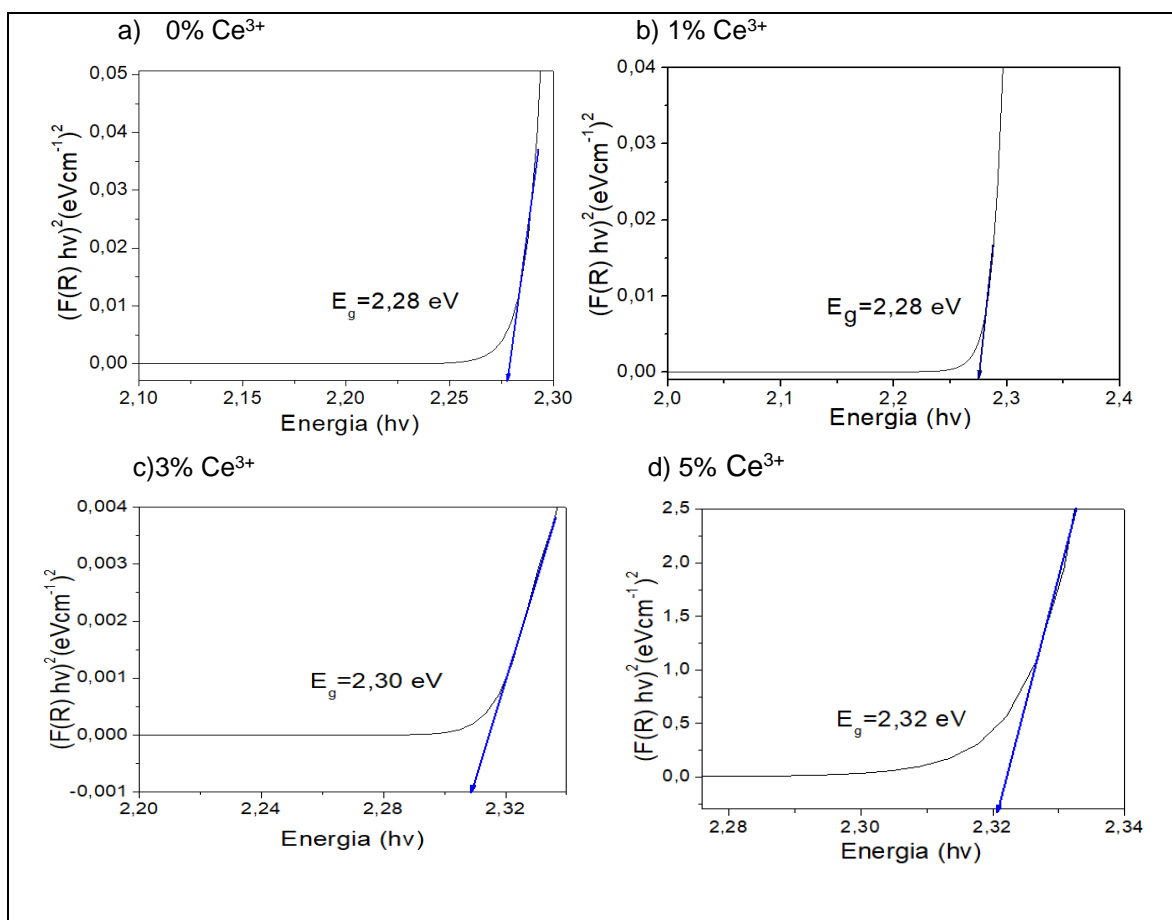


Fig. 18. Curvas experimentales de espectroscopía de reflectancia difusa medidas en  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  para las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.

Tres anomalías fueron observadas en los espectros de la figura 19 para las longitudes de onda  $\lambda_1 = 804,075 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 985,893 \text{ nm}$  y  $\lambda_3 = 1196,802 \text{ nm}$ ,

correspondientes a energías con valores  $E_1 = 1,542 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 1,2577 \text{ eV}$  y  $E_3 = 1,03 \text{ eV}$ . Las energías más altas pueden asociarse a las vibraciones en los enlaces octaédricos de la celda ortorrómbica, mientras que la más baja está asociada a la inclusión de  $\text{Ce}^{3+}$  en el material, manifestándose mediante una variación cada vez más pronunciada a medida que se incrementa su porcentaje en peso. Esta fenomenología se puede observar en la figura 19, con un comportamiento casi imperceptible de  $\lambda_3$  para 0% (línea negra), pero con una anomalía cada vez más pronunciada cuanto mayor es el porcentaje de  $\text{Ce}^{3+}$  (líneas roja, magenta, azul y verde, sucesivamente correspondientes a 3%, 5% y 10%). A través del análisis de Tauc, siguiendo la ecuación 3, se obtuvo el valor del bandgap óptico, evidenciándose un crecimiento del mismo con el aumento en la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$ . Este es un resultado interesante porque sugiere la posibilidad de utilización de este tipo de dopaje en procesos que requieran la sintonización fina de bandgap para aplicaciones específicas.





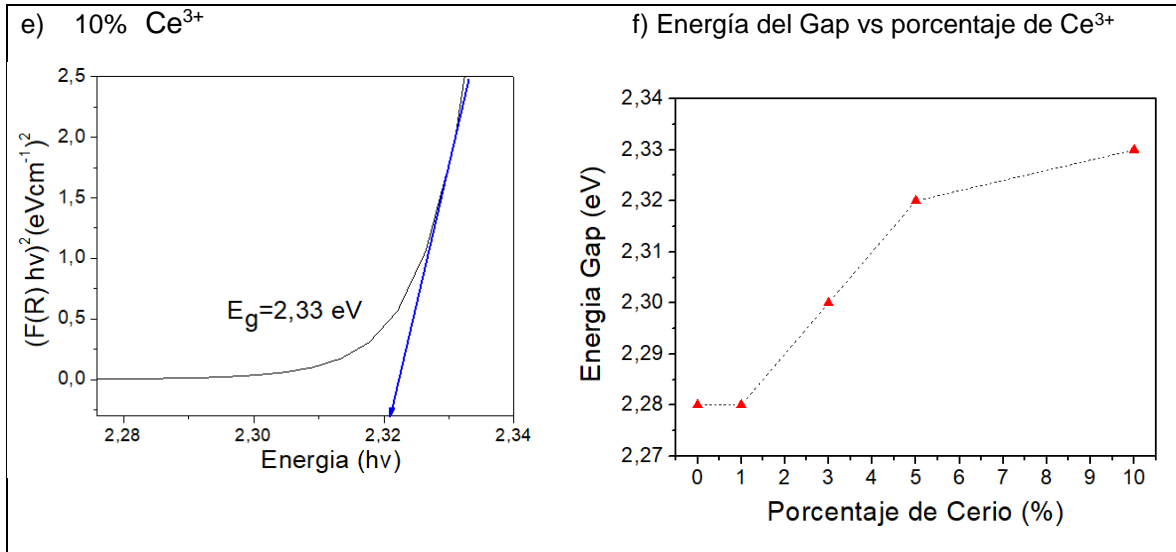


Fig. 19. Las gráficas a, b, c, d y e representan la energía del gap al variar las concentraciones de Ce<sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%, y en la gráfica f. representa la energía del Gap vs porcentaje de Ce<sup>3+</sup> para las muestras de CsPbBr<sub>3</sub>:Ce variando las concentración.

La variación del bandgap con el incremento en la concentración de Ce<sup>3+</sup> es mostrado en la figura 20f, donde puede observarse claramente su crecimiento, muy probablemente asociado al desacoplamiento sistemático de las entidades microestructurales intrínsecas del material, debido a la ubicación intersticial del dopante, tal como fue sugerido en las secciones 4.2.2 y 4.3.1. La presencia cada vez mayor de Ce<sup>3+</sup> en los espaciamentos entre cristalitos y entre granos, dificultan sucesivamente la promoción de portadores entre la banda de valencia y la banda de conducción, traduciéndose macroscópicamente en un incremento del bandgap.

#### 4.4.2 Energía de Urbach

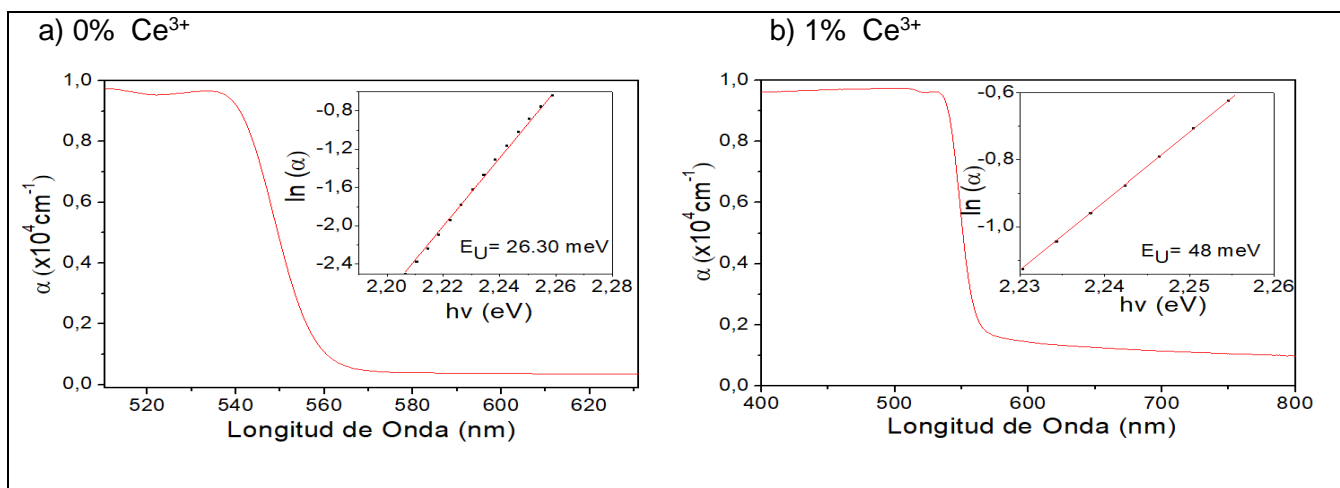
Con el fin de establecer la amplitud de la densidad de estados, se efectuó el cálculo de la energía de Urbach, para lo cual se utilizaron los datos experimentales de coeficiente de absorción presentados en la figura 21, mediante la aplicación de la ecuación

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu - E_i}{E_u}\right)}, \quad (7)$$



donde las constantes son  $E_i$ ,  $\alpha_0$  y la energía de Urbach es  $E_u$ . Por lo tanto, la gráfica de  $\ln(\alpha)$  vs  $h\nu$  corresponde a la gráfica de una función lineal, y la energía de Urbach está dada por su pendiente de inclinación. Adicionalmente, el desorden estructural debido a los defectos suele ocurrir como resultado de la presencia de átomos adicionales que afectan las vibraciones de la red.

En los recuadros de la figura 21 se observan las determinaciones de la energía de Urbach, a través de curvas de  $\ln(\alpha)$  vs  $h\nu$  para las muestras de  $\text{CsPbBr}_3$  con diferentes concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%. A partir de los resultados se deduce que se tiene un crecimiento de la energía de Urbach, lo que indica es que a medida que se engrandece el nivel de concentración en el material se desarrolla un incremento en la densidad de defectos estructurales producido por  $\text{Ce}^{3+}$  en la muestra.



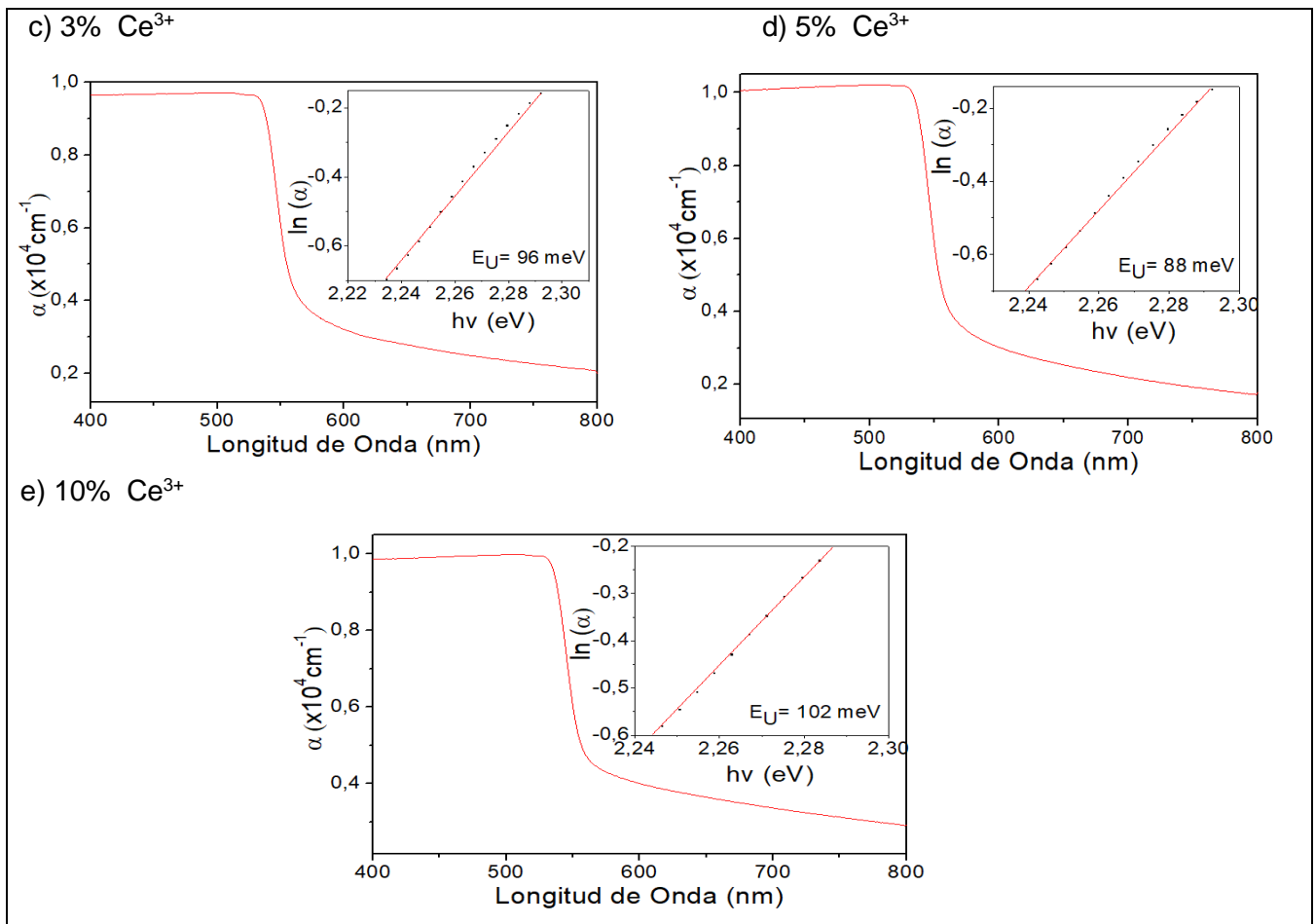


Fig. 20. Gráficas de  $\ln(\alpha)$  vs  $h\nu(\text{eV})$  para las muestras de  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$  variando las concentraciones de  $\text{Ce}^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5%, y 10%.

En la figura 22 es presentada la tendencia de la energía de Urbach en función del contenido de  $\text{Ce}^{3+}$ . La curva evidencia un incremento en la presencia de estados localizados en el bandgap, como resultado de la inclusión de defectos, mediante lo cual se corrobora la aseveración del presente manuscrito, según la cual los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  adoptan posiciones intersticiales en el material, sin llegar a formar parte de la celda cristalina de  $\text{CsPbBr}_3$ .

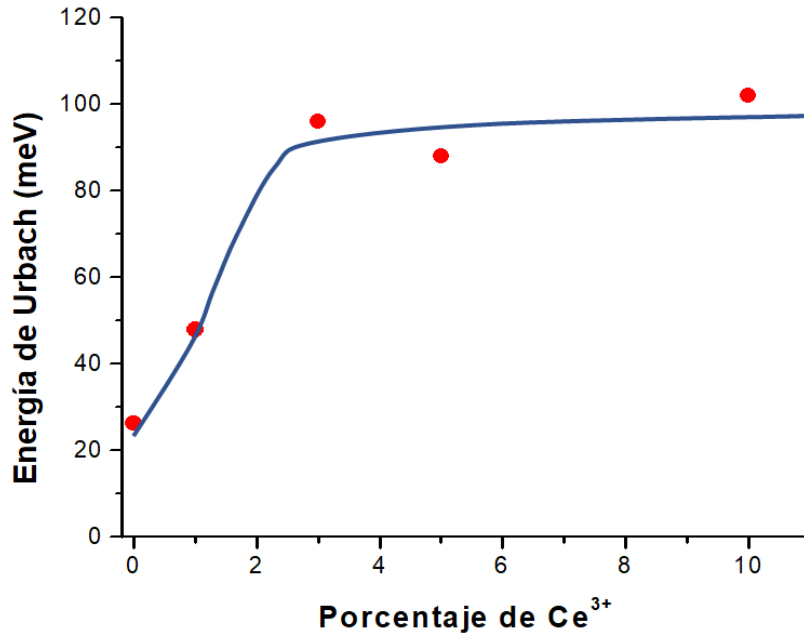


Fig. 21. Dependencia de la energía de Urbach con el incremento en la concentración de  $Ce^{3+}$ .

Por otro lado, la energía de Urbach evidencia una tendencia a la saturación para porcentajes superiores al 3% de  $Ce^{3+}$  en el material.

#### 4.4.3 Fotoluminiscencia

Se analizaron espectros de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda, en los cuales se observa el efecto de la inclusión de diferentes concentraciones de  $Ce^{3+}$  al 0%, 1%, 3%, 5% y 10% en las muestras de  $CsPbBr_3:Ce$  bajo la excitación producida por una lámpara de 365 nm. En la figura 23a son mostrados los resultados de PL, con emisiones en un régimen de longitudes de onda entre 512 nm y 523 nm. El resultado sugiere que el incremento en la concentración de  $Ce^{3+}$  en las muestras produce un decrecimiento en el valor de la PL. Por otro lado, en la figura 23b es clara una tendencia inversa decreciente de la longitud de onda del máximo de la PL con la concentración de  $Ce^{3+}$ .

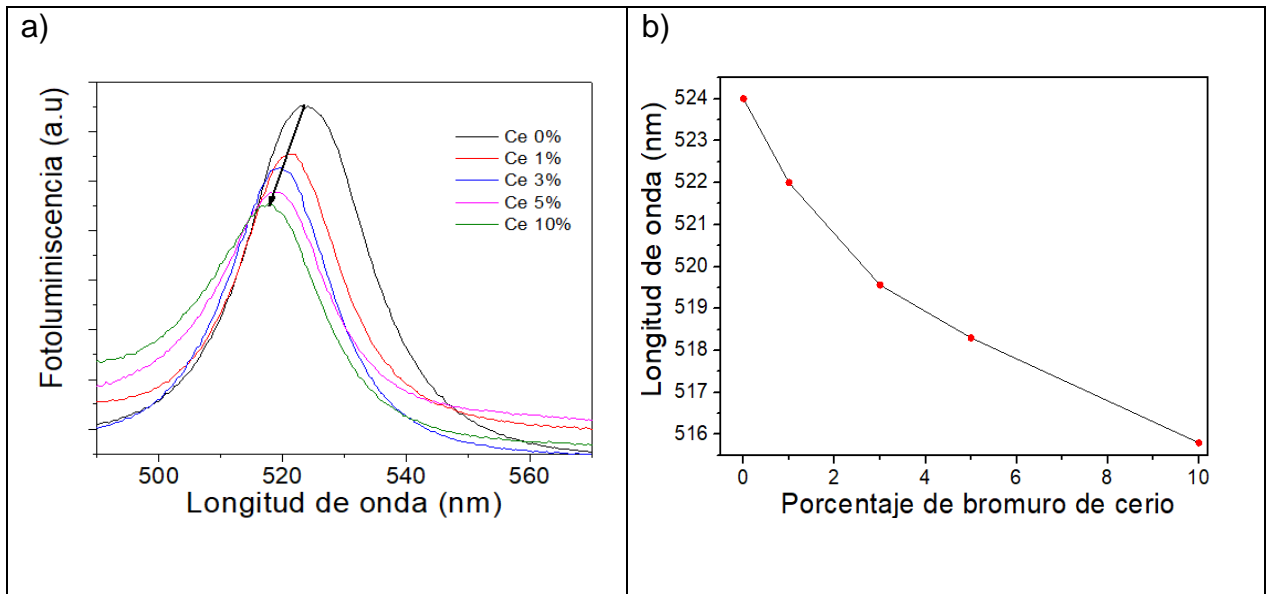


Fig. 22. a) Espectros de fotoluminiscencia (a.u.) vs longitud de onda (nm) para las muestras de CsPbBr<sub>3</sub>:Ce, variando las concentraciones del Ce<sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%. b) Longitud de onda (nm) vs porcentaje de Ce<sup>3+</sup>.

Conforme se vio anteriormente, la incorporación de Ce<sup>3+</sup> en el material afecta el sistema de tal manera que el aumento en la concentración produce un incremento en el valor del bandgap. La disminución en el máximo de PL se relaciona con este aumento, ya que el máximo PL para 0% de Ce<sup>3+</sup> equivale a una energía 2.35 eV y a 10% de Ce<sup>3+</sup> corresponde a 2.40 eV. La diferencia es de 0.05 eV, que es exactamente el mismo valor de energía en que se aumenta el bandgap obtenido a través de espectros de reflectancia difusa, donde para 0% de Ce<sup>3+</sup> equivale se obtuvo 2.28 eV, mientras para 10% de Ce<sup>3+</sup> se obtuvo 2.33 eV, por lo cual el aumento en el bandgap fue de 0.05 eV.

Una de las posibles razones es por la inclusión de Ce<sup>3+</sup> que en los intersticios cristalinos aumenta la concentración de defectos que contribuyen a la extinción en la intensidad de la fotoluminiscencia, conforme se muestra en figura 24. La baja intensidad sugiere baja recombinación radiativa de electrones y huecos, mostrando que a mayor recombinación radiativa podríamos tener una naturaleza más cercana a la de un semiconductor de banda directa.

Una razón alternativa es que el cambio puede estar relacionado con el dopaje

electrónico por impurezas. Se ha demostrado que los espectros de los materiales semiconductores de tipo n altamente dopados exhiben un corrimiento hacia el azul como resultado del llenado de la banda de conducción por los electrones donados, en un comportamiento de tipo efecto Moss-Burstein.

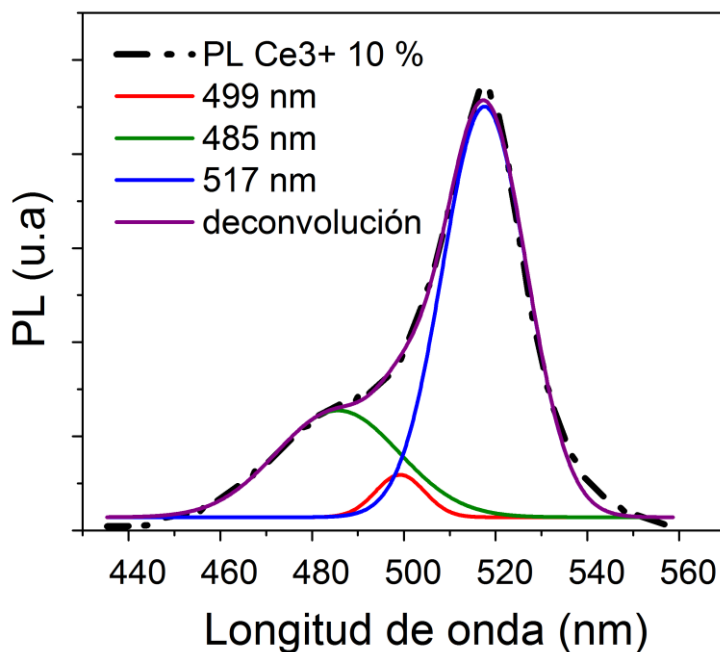


Fig. 23. Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia para el CsPbBr<sub>3</sub>:Ce al 10%.

Por otro lado, se ha encontrado que el espectro de PL para la mayor concentración de Ce<sup>3+</sup> es asimétrica y por ende podemos hacer una deconvolución con tres funciones gaussianas, las cuales producen un  $\chi^2$  reducido. A mayor concentración de Ce<sup>3+</sup>, aparecen dos espectros de emisión en valores de longitudes de onda de 485 nm y 499 nm, que podrían estar asociados a la presencia de nuevas energías de excitones unidos producto de la falta de homogeneidad en el tamaño de cristalito y de grano, así como a la aparición de una alta densidad de estados superficiales.

#### 4.4.4 Termoluminiscencia

En la figura 25 se observa la respuesta termoluminiscente del material no irradiado, a respuesta del detector en nA es al menos diez veces menor que en las muestras irradiadas, como se muestra en la Figura 26. Las curvas de brillo se obtuvieron utilizando una corriente de tubo de rayos X de 30 mA y un voltaje de operación de 40 kV, con un disparo duro que duró aproximadamente 6 segundo.

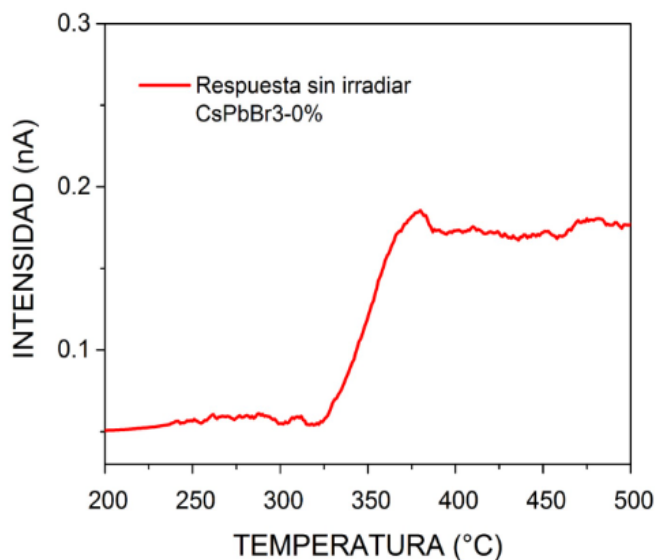


Fig. 24. Gráfica de intensidad (nA) vs temperatura (°C) para la muestra de CsPbBr<sub>3</sub> sin irradiar.

Se presenta el efecto de la sustitución de Ce<sup>3+</sup> en la figura 26 sobre la respuesta termoluminiscente en el material CsPbBr<sub>3</sub>:Ce. Se espera que el material emita en forma de luz una porción de la energía que ha absorbido previamente al ser irradiado mediante una fuente al calentarse debería emitir radiación a la que fue expuesto con anterioridad. Siendo que el compuesto CsPbBr<sub>3</sub> no posee la propiedad termoluminiscente, podría adquirirla a través del dopaje con átomos de números atómicos elevado como el Ce<sup>3+</sup> [61].

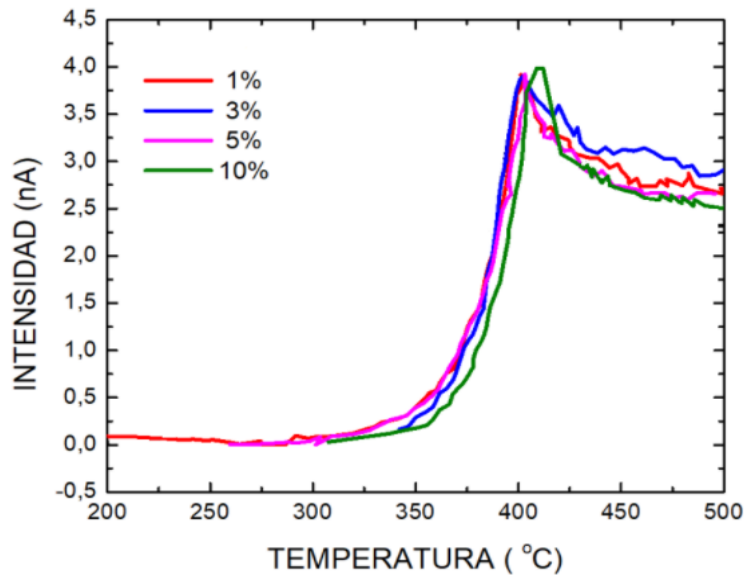


Fig. 26. Gráfica de intensidad (nA) vs temperatura (°C) para las muestras de CsPbBr<sub>3</sub>:Ce variando las concentraciones del Ce<sup>3+</sup> al 1%, 3%, 5% y 10%.

En la figura se evidencia el efecto de la inclusión de impurezas de Ce<sup>3+</sup> en el material, manifestándose a través de un aumento de 10 °C en el régimen térmico del máximo de termoluminiscencia desde 399 °C hasta 409 °C, conforme puede observarse en la figura 27a. De igual forma, la intensidad del máximo evidencia un incremento con el aumento en la concentración de Ce<sup>3+</sup>, desde 3.52 nA hasta 3.92 nA, como se muestra en la figura 27b, para dopajes hasta 10% de Ce<sup>3+</sup>.

Los resultados sugieren que las muestras soportan impurezas de Ce<sup>3+</sup>, incluso ante la distorsión microestructural debida a la localización de este dopante en los intersticios entre cristalitos y entre granos, sin afectación de la estabilidad estructural, produciendo un aumento en las propiedades termoluminiscentes del CsPbBr<sub>3</sub>.

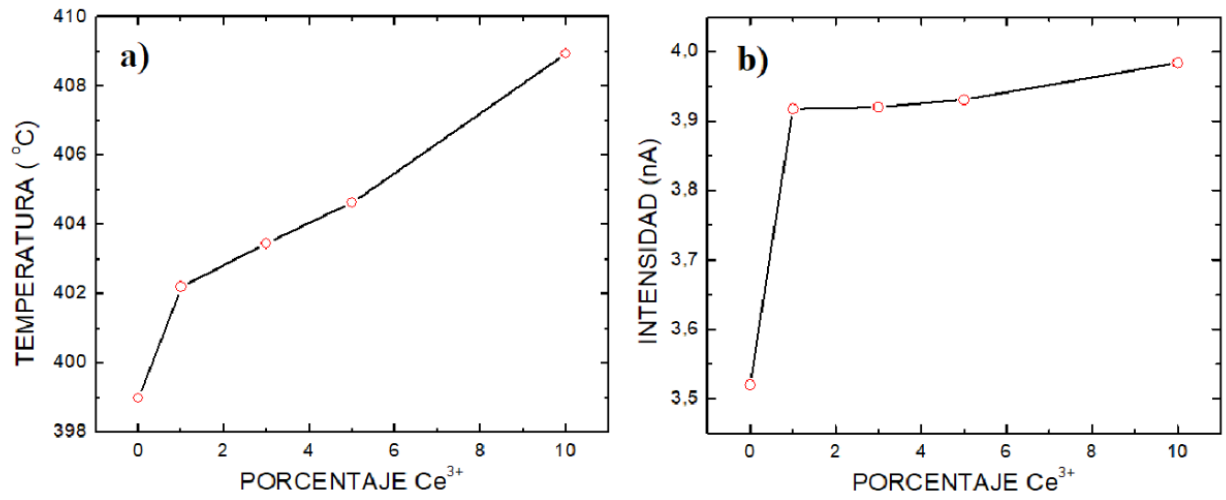


Fig. 27. a) Gráfica de temperatura (°C) vs variación de porcentaje Ce<sup>3+</sup>, b) Intensidad (nA) vs porcentaje CsPbBr<sub>3</sub>:Ce variando las concentraciones del Ce<sup>3+</sup> al 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.



## 5 Conclusiones

Se alcanzaron los objetivos planteados en la propuesta de Trabajo Final, a través de los siguientes logros:

1. A través de la ruta de reacción de estado sólido se sintetizó el material  $\text{CsPbBr}_3:\text{Ce}$ , con variaciones de dopaje de  $\text{Ce}^{3+}$  de 0%, 1%, 3%, 5% y 10%.
2. La caracterización estructural mediante la técnica de difracción de rayos X reveló que el material  $\text{CsPbBr}_3$  cristaliza en una estructura ortorrómbica de tipo perovskita, perteneciente al grupo espacial  $\text{Pbnm}$  (#62), con distorsiones octaédricas  $a^-b^+a^-$ , la cual no se ve afectada por la inclusión de iones de  $\text{Ce}^{3+}$ .
3. El análisis microestructural reveló la ocurrencia de un tamaño de cristalito de valor promedio 29,09 nm, el cual no se ve afectado por el dopaje con iones de  $\text{Ce}^{3+}$ , así como la tensión en la red y el grado de dislocaciones, que permanecieron constantes para todos los porcentajes de dopaje de  $\text{Ce}^{3+}$ . Las conclusiones 2 y 3 sugieren que los iones de dopante se ubican en los intersticios entre cristalitos del material, mediante un comportamiento de incrustación que parece seguir la ley de difusión de Fick. Esta característica es también observada a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido para la distribución morfológica del crecimiento de los granos.
4. El carácter óptico procedente de espectros de reflectancia difusa reveló la ocurrencia de tres anomalías en los valores de energía  $E_1=1,542 \text{ eV}$ ,  $E_2=1,2577 \text{ eV}$  y  $E_3=1,03 \text{ eV}$ , tales que los dos mayores valores podrían deberse a efectos de vibraciones en los enlaces octaédricos de la celda ortorrómbica, mientras que la anomalía de menor energía estaría asociada a la inclusión de  $\text{Ce}^{3+}$  en el  $\text{CsPbBr}_3$ . Se obtuvieron los valores de bandgap para todas las muestras, determinándose una variación creciente en el rango  $2.28 \text{ eV} < E_g < 2.33 \text{ eV}$ , en secuencia sistemática acorde con el porcentaje de inclusión de  $\text{Ce}^{3+}$ , desde 0% hasta 10%.
5. El análisis de la energía de Urbach sugiere un aumento en la presencia de estados localizados en el bandgap con el incremento en la concentración de  $\text{Ce}^{3+}$ , lo cual se atribuye a la incrustación de iones dopantes en las fronteras entre cristalitos y entre granos del material.

6. En concordancia con la respuesta de reflectancia difusa, los espectros de fotoluminiscencia revelan un aumento en la energía del máximo, con un valor  $\Delta E = 0.05$  eV, en el régimen  $2.35 \text{ eV} < E < 2.40 \text{ eV}$ , debido a la incrustación intersticial de  $\text{Ce}^{3+}$ .
7. Se observó un aumento sistemático en la temperatura y en la intensidad del máximo del espectro termoluminiscente con el incremento en la concentración de iones de  $\text{Ce}^{3+}$ .

Los resultados muestran la posibilidad de sintonización fina del bandgap óptico y de la respuesta termoluminiscente del material  $\text{CsPbBr}_3$  en función del porcentaje de dopante  $\text{Ce}^{3+}$ .

### **PERSPECTIVAS**

Se sugiere el dopaje del material con elementos de tierras raras de conocidas propiedades luminiscentes como Nd, Sm y Eu, con el fin de observar el grado de dependencia de las propiedades ópticas con el porcentaje de inclusión en el material  $\text{CsPbBr}_3$ .

## 6 Referencias

- [1] M. S. Islam and V. J. Logeeswaran, "Nanoscale materials and devices for future communication networks," *IEEE Commun. Mag.*, vol. 48, no. 6, pp. 112–120, 2010, doi: 10.1109/MCOM.2010.5473872.
- [2] I. F. Akyildiz, F. Brunetti, and C. Blázquez, "Nanonetworks: A new communication paradigm," *Comput. Networks*, vol. 52, no. 12, pp. 2260–2279, 2008, doi: 10.1016/j.comnet.2008.04.001.
- [3] T. Peyronel, K. J. Quirk, S. C. Wang, and T. G. Tiecke, "Luminescent detector for free-space optical communication," *Optica*, vol. 3, no. 7, p. 787, 2016, doi: 10.1364/optica.3.000787.
- [4] O. Wada, "Femtosecond all-optical devices for ultrafast communication and signal processing," *New J. Phys.*, vol. 6, pp. 1–35, 2004, doi: 10.1088/1367-2630/6/1/183.
- [5] Q. Wu, "The Application of New Material and New Technology in Car Design," *Adv. Eng. Forum*, vol. 14, pp. 29–35, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/aef.14.29.
- [6] G. Chan and D. J. Mooney, "New materials for tissue engineering: towards greater control over the biological response," *Trends Biotechnol.*, vol. 26, no. 7, pp. 382–392, 2008, doi: 10.1016/j.tibtech.2008.03.011.
- [7] F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollón, and S. C. G. N. Braga, "New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 43, no. x, pp. 14–23, 2013, doi: 10.1016/j.trac.2012.08.012.
- [8] Kenneth J. Anusavice, "Ciencia de los materiales," *Anusavice Elsevier*, no. 11, p. 34, 2004.
- [9] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, and A. Fujishima, "Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications," *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 103–111, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.035.
- [10] A. Fakharuddin *et al.*, "Inorganic and Layered Perovskites for Optoelectronic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 47, pp. 1–39, 2019, doi: 10.1002/adma.201807095.
- [11] J. Wang *et al.*, "Spin-optoelectronic devices based on hybrid organic-inorganic trihalide perovskites," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1038/s41467-018-07952-x.
- [12] Y. Zhang, Q. Zheng, X. Zhu, Z. Yuan, and K. Xia, "Spintronic devices for neuromorphic computing," *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 63, no. 7, pp. 2018–2021, 2020, doi: 10.1007/s11433-019-1499-3.
- [13] Y. Dong *et al.*, "Recent advances toward practical use of halide perovskite nanocrystals," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 44, pp. 21729–21746, 2018, doi: 10.1039/C8TA06376A.

- [14] G. E. Eperon, D. S. Ginger, N. Energy, and A. Weber-bargioni, "Different facets of performance PEROVSKITE SOLAR CELLS," no. July, 2016, doi: 10.1038/NENERGY.2016.109.
- [15] J. Liang, J. Liu, and Z. Jin, "All-Inorganic Halide Perovskites for Optoelectronics: Progress and Prospects," *Sol. RRL*, vol. 1, no. 10, pp. 1–24, 2017, doi: 10.1002/solr.201700086.
- [16] M. B. Structures, "LOS NUEVOS MATERIALES Y LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS," pp. 40–87.
- [17] D. Pavuna and M. Cryot, "Introduction to Superconductivity and High Tc Materials," *World Sci. Univ. J Fourier CNRS, Grenoble, Ec. Polytechnique*, 1992.
- [18] Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi, and M. Kimura, "Self-regeneration of palladium-perovskite catalysts in modern automobiles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, no. 2–4, pp. 274–282, 2005, doi: 10.1016/j.jpcs.2004.06.090.
- [19] D. Wang, K. Bin Tang, Z. H. Liang, and Y. X. Nie, "Synthesis and properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Rb}_x\text{MnO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.08$ ) with perovskite-type structure," *Chinese J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 6, pp. 726–730, 2010, doi: 10.1088/1674-0068/23/06/726-730.
- [20] D. Sun, D. Li, Z. Zhu, J. Xiao, Z. Tao, and W. Liu, "Photoluminescence properties of europium and titanium co-doped  $\text{BaZrO}_3$  phosphors powders synthesized by the solid-state reaction method," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 11, pp. 1890–1896, 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.05.024.
- [21] C. C. Stoumpos *et al.*, "Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor  $\text{CsPbBr}_3$ : A New Material for High-Energy Radiation Detection," 2013.
- [22] Y. D. and Q. T. Qingwei Zhou, Jialong Duan, Xiya Yang, "Chemie," *Interfacial Strain Release from  $\text{WS}_2/\text{CsPbBr}_3$  van der Waals Heterostruct. 1.7 V-Voltage All-Inorganic Perovskite Sol. Cells*.
- [23] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient  $\text{CsPbBr}_3$  Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 13, pp. 2452–2456, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b00968.
- [24] H. Watson *et al.*, "Author ' s Accepted Manuscript Author ' s Accepted Manuscript," *Prostaglandins, Leukot. Essent. Fat. Acids*, vol. 115, pp. 60–66, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dineu.2015.08.001>.
- [25] I. Tanaka, *Nanoinformatics*.
- [26] Y. Zhang *et al.*, "Thermoelectric phase diagram of the  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{SrNbO}_3$  solid solution system," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 18, pp. 3–10, 2017, doi: 10.1063/1.4983359.
- [27] C. Xin *et al.*, "Single crystal growth of  $\text{BaZrO}_3$  from the melt at 2700 °c using optical floating zone technique and growth prospects from  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  flux at 1350 °c," *CrystEngComm*, vol. 21, no. 3, pp. 502–512, 2019, doi:

- 10.1039/c8ce01665h.
- [28] E. Sandor and W. A. Wooster, "November 22, 1958," vol. 1, no. 1955, p. 1958, 1958.
- [29] L. Protesescu *et al.*, "Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3692–3696, 2015, doi: 10.1021/nl5048779.
- [30] S. Yakunin *et al.*, "Low-threshold amplified spontaneous emission and lasing from colloidal nanocrystals of caesium lead halide perovskites," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms9056.
- [31] H. Sun, B. Zhao, D. Yang, P. Wangyang, X. Gao, and X. Zhu, "Flexible X-ray detector based on sliced lead iodide crystal," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1002/pssr.201600397.
- [32] M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals," *Science (80-. )*, vol. 358, no. 6364, pp. 745–750, 2017, doi: 10.1126/science.aam7093.
- [33] H. Y. Park, J. H. Park, P. Kim, and S. J. Yoo, "Hollow PdCu<sub>2</sub>@Pt core@shell nanoparticles with ordered intermetallic cores as efficient and durable oxygen reduction reaction electrocatalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. November 2017, pp. 84–90, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.052.
- [34] M. Jiang, Y. Wu, Y. Zhou, and Z. Wang, "Observation of lower defect density brought by excess PbI<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> solar cells," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 8, 2019, doi: 10.1063/1.5099280.
- [35] J. Yu *et al.*, "Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> crystals: Growth and applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 19, pp. 6326–6341, 2020, doi: 10.1039/d0tc00922a.
- [36] J. Song, J. Li, X. Li, L. Xu, Y. Dong, and H. Zeng, "Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX<sub>3</sub>)," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 44, pp. 7162–7167, 2015, doi: 10.1002/adma.201502567.
- [37] M. Kulbak *et al.*, "Cesium Enhances Long-Term Stability of Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 167–172, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02597.
- [38] J. Zhang, G. Hodes, Z. Jin, and S. (Frank) Liu, "Anorganische CsPbX<sub>3</sub> - Perovskit-Solarzellen: Fortschritte und Perspektiven," *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 44, pp. 15742–15765, 2019, doi: 10.1002/ange.201901081.
- [39] B. Parida, S. Yoon, S. M. Jeong, J. S. Cho, J. K. Kim, and D. W. Kang, "Recent progress on cesium lead/tin halide-based inorganic perovskites for stable and efficient solar cells: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 204, no. June 2019, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110212.
- [40] M. Kim *et al.*, "Methylammonium Chloride Induces Intermediate Phase Stabilization for Efficient Perovskite Solar Cells," *Joule*, vol. 3, no. 9, pp. 2179–2192, 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.06.014.

- [41] M. Patricia and R. Sarmiento, "Del Compuesto Superconductor," no. 1, pp. 126–147, 2014.
- [42] A. Boudali, M. D. Khodja, B. Amrani, D. Bourbie, K. Amara, and A. Abada, "First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of SrTiO<sub>3</sub> perovskite cubic," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 373, no. 8–9, pp. 879–884, 2009, doi: 10.1016/j.physleta.2008.12.017.
- [43] G. Olson, "Designing a New MaterialWorld," vol. 288, no. May, 2000.
- [44] G. M. Wilson *et al.*, "The 2020 photovoltaic technologies roadmap," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 49, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab9c6a.
- [45] A. Mirzaei, J. S. Huh, S. S. Kim, and H. W. Kim, "Room Temperature Hard Radiation Detectors Based on Solid State Compound Semiconductors: An Overview," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 261–287, 2018, doi: 10.1007/s13391-018-0033-2.
- [46] H. Zhang *et al.*, "High-sensitivity X-ray detectors based on solution-grown caesium lead bromide single crystals," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 4, pp. 1248–1256, 2020, doi: 10.1039/c9tc05490a.
- [47] A. M. Glazer, "The classification of tilted octahedral perovskites," *Acta Crystallogr.*, pp. 28: 3384-3392, 1972.
- [48] P. C. Blanco and V. Fuertes, "Hablemos de Perovskitas," vol. 1, no. 1, pp. 1–8, 2015.
- [49] J. A. Aramburu, M. T. Barriuso, and M. Moreno, "Key Role of Covalent Bonding in Octahedral Tilting in Perovskites," pp. 647–651, 2010, doi: 10.1021/jz900399m.
- [50] A. Pérez París, "BRIEF PRESENTATION OF THE SEMICONDUCTORS," *Vivat Acad.*, vol. 0, no. 38, p. 1, 2002, doi: 10.15178/va.2002.38.1-42.
- [51] G. Tarrach, "Los Semiconductores y sus Aplicaciones," 2001.
- [52] M. Garcia Cuesta, "Determinación estructural mediante difracción de rayos X de polvos de compuestos de interés farmacológico, usando técnicas de espacio directo," 2014.
- [53] X. Arroyo Rey and I. Gomez Pinilla, "Difracción de Rayos X (DRX)." .
- [54] "Microscopio electrónico de barrido." <https://www.metalinspec.com.mx/equipos/jsm-it500hr>
- [55] P. Carlosena, "Síntesis y caracterización de materiales fotovoltaicos para paneles solares de bajo coste y alta eficiencia," 2015.
- [56] D. Sanjulian Alonso, "Estudio de nanopartículas de perovskita CsPbX<sub>3</sub> como nuevo material fotocatalizador," *Univ. Barcelona*, pp. 1–29, 2015.
- [57] D. D. E. Fenol and C. O. N. F. Solar, "Synthesis and characterization of oxide: MgAl, MgFe, FeAl and MgFeAl for the phenol degradation with photofenton solar.," *Rev. Lat. Met. Mat.* 2, vol. 35, no. 2, pp. 315–325, 2015.
- [58] K. Yanilud and B. Garnica, "Análisis Estructural y Electrónico del Sistema de Doble Perovskita Ferroica," 2016
- [59] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la

- caracterización de materiales,” *Cienc. Invest.*, vol. 63, pp. 44–53, 2013.
- [60] científico de Thermo Fisher, “científico de Thermo Fisher.” <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/4500TLDDS3#/4500TLDDS3>.
- [61] H. M. Palma Palma, “Análisis de las propiedades termolumiscentes de sistema ZrO<sub>2</sub>,” 2012.
- [62] N. Shirakawa and S. I. Ikeda, “The synthesis and basic physical properties of a layered molybdenum perovskite Sr<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,” vol. 365, pp. 309–312, 2001.
- [63] J. C. Correa Zapata and C. D. Aguirre Hernández, “Obtención, Caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de úrea nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético,” 2014.
- [64] J. M. Albella, “La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas,” in *Láminas delgadas y recubrimientos. preparación, propiedades y aplicaciones*, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 519–540.
- [65] W. Wondratschek, *International Tables for Crystallography (2006)*, Vol. A, Chapter 8.3, pp. 732-740
- [66] E. Parthé, L. Gelato, B. Chabot, M. Penzo, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, TYPIX Standardized and crystal chemical characterization of inorganic structure types. In: *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th ed. (Springer, Berlin, 1993
- [67] A. (Zafra García, (2016).)M. Glazer, *Acta Cryst.* (1975). A31, 756.
- [68] Himabindu Bantikatta, Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth Bhogoju, *Materials Today: Proceedings* 47 (2021) 4891–4896.
- [69] V.D. Mote, Y Purushotham, B.N. Dole, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 2012, 6:6
- [70] C. A. Schneider, W. S. Rasband and K. W. Eliceiri, *Nat. Methods*, 2012, 9, 671
- [71] Poirier, D.R., Geiger, G.H. (2016). Fick’s Law and Diffusivity of Materials, In: *Transport Phenomena in Materials Processing* pp 419–461, Springer, Cham.
- [72] Yougui Liao (2006). *Practical Electron Microscopy and Database*, Northwestern University, 2<sup>nd</sup> Ed