



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Síntesis y caracterización del fósforo haluro  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$   
activado con  $\text{Sb}^{3+}$

Tesis presentada al

**Posgrado en Física Aplicada**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS**

por

Yelinni Pineda Montiel

Asesorada por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
enero 2026







Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Síntesis y caracterización del fósforo haluro  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$   
activado con  $\text{Sb}^{3+}$

Tesis presentada al

**Posgrado en Física Aplicada**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**MAESTRA EN CIENCIAS**

por

Yelinni Pineda Montiel

Asesorada por

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
enero 2026



**Título:** Síntesis y caracterización del fósforo haluro  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$   
activado con  $\text{Sb}^{3+}$

**Estudiante:** YELINNI PINEDA MONTIEL

COMITÉ

---

Dr. José Juan Gervacio Arciniega  
Presidente

---

Dra. Roxana Liconá Ibarra  
Secretaria

---

Dra. Laura Elvira de la Rosa Serrano  
Vocal

---

Dr. Miller Toledo Solano  
Suplente

---

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha  
Dr. Omar Soriano Romero  
Asesores

"Vemos por algo que nos ilumina; por algo que no vemos."  
Antonio Porchia

Quiero desearle mucha suerte a Brian, quien es un buen amigo y, estoy segura, será también un gran investigador. Agradezco a Eduardo por hacerme compañía desde hace algunos años, ahora, y espero que por mucho tiempo más. Le agradezco a mi abuelita ser una mujer tan valiente, que me ha inspirado a intentar serlo también. Agradezco a esta universidad por darme la oportunidad de convertirme en física, de estar en contacto con otras perspectivas. Ya no quiero ni necesito imaginarme la alternativa. Y quiero agradecer y dedicar lo que he hecho de mi carrera hasta ahora a la persona sin la que no sería posible, mi mamá. De todo corazón.



# Resumen

En los últimos años, las perovskitas haluras inorgánicas se perfilan como uno de los materiales más promisorios en los campos de física, química y ciencia de materiales. En particular, las perovskitas bidimensionales (2D), se consideran como una alternativa factible a los problemas de estabilidad que presentan las perovskitas 3D convencionales. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades optoelectrónicas de la perovskita 2D de fórmula química  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  activada con  $\text{Sb}^{3+}$ . El fósforo se sintetizó mediante el método de evaporación de solvente. Se valoraron las características estructurales a partir del perfil de difracción de rayos X, así como los principales modos de vibración mediante la espectroscopia Raman. Se determinó la energía de brecha prohibida mediante la espectroscopia de reflectancia difusa. Se determinaron los espectros de excitación y emisión, valores de eficiencia cuántica y tiempos de vida media a través de la espectroscopia de fotoluminiscencia. Se cuantificó el color de la emisión mediante el protocolo CIE 1931. Los resultados muestran una mejora significativa en la emisión fotoluminiscente, un amplio desplazamiento de Stokes y modulación de la energía de brecha prohibida como producto de la incorporación de excitones autoatrapados por medio del dopaje. Además, se aporta un análisis de los mecanismos de transferencia de energía del material utilizando el modelo de Inokuti-Hirayama. En conjunto, este estudio demuestra el potencial de esta perovskita para aplicaciones optoelectrónicas, particularmente en iluminación de estado sólido, debido a su emisión de banda ancha y baja autoabsorción.

**Palabras clave:** perovskita, 2D, fotoluminiscencia, excitones autoatrapados, bandgap ajustable





# Abstract

In recent years, all-inorganic halide perovskites have emerged as some of the most promising materials in the fields of physics, chemistry and materials science. In particular, two-dimensional (2D) perovskites are regarded as a feasible alternative to the stability issues of conventional three-dimensional (3D) counterparts. This work reports the synthesis, characterization and evaluation of the optoelectronic properties of 2D perovskite  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  activated with  $\text{Sb}^{3+}$ . The phosphor was synthesized using a solvent evaporation method. Structural features were examined from the X-ray diffraction pattern, and the main vibrational modes were analyzed by Raman spectroscopy. The optical bandgap energy was determined by diffuse reflectance spectroscopy. Excitation and emission spectra, photoluminescence quantum yield (PLQY) and average lifetimes were obtained by photoluminescence spectroscopy (PL). Color emission was quantified using the CIE 1931 protocol. The results reveal a significant improvement in photoluminescent emission, a large Stokes shift and modulation of the bandgap energy as a consequence of the incorporation of self-trapped excitons through doping. Furthermore, an analysis of the energy transfer mechanisms of the material is provided using the Inokuti-Hirayama model. Overall, this study demonstrates the potential of this perovskite for optoelectronic applications, particularly in solid-state lighting, due to its broadband emission and low self-absorption.

**Keywords:** perovskite, 2D, photoluminescence, self-trapped excitons, tunable bandgap



# Índice general

|                                                                                                           |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Objetivos</b>                                                                                          | <b>XVII</b> |
| <b>1. Marco Teórico</b>                                                                                   | <b>1</b>    |
| 1.1. Sólidos cristalinos . . . . .                                                                        | 1           |
| 1.2. Estructura general de las perovskitas . . . . .                                                      | 2           |
| 1.2.1. Perovskitas a base de halógenos . . . . .                                                          | 3           |
| 1.2.2. Propiedades optoelectrónicas de perovskitas inorgánicas a base de halógenos . . . . .              | 3           |
| 1.3. Perovskitas 2D . . . . .                                                                             | 4           |
| 1.3.1. Antecedentes de la perovskita 2D Ruddelsden-Popper $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$ . . . . . | 5           |
| 1.4. Interacción de radiación y materia . . . . .                                                         | 6           |
| 1.5. Fotoluminiscencia . . . . .                                                                          | 6           |
| 1.5.1. Efecto Jahn-Teller . . . . .                                                                       | 7           |
| 1.6. Caracterización estructural . . . . .                                                                | 8           |
| 1.6.1. Difracción de rayos X . . . . .                                                                    | 8           |
| 1.6.2. Espectroscopia Raman . . . . .                                                                     | 9           |
| 1.7. Caracterización óptica . . . . .                                                                     | 10          |
| 1.7.1. Espectroscopia de reflectancia difusa . . . . .                                                    | 10          |
| 1.7.2. Espectros de excitación y emisión . . . . .                                                        | 11          |
| 1.7.3. Eficiencia cuántica fotoluminiscente . . . . .                                                     | 11          |
| 1.7.4. Colorimetría . . . . .                                                                             | 12          |
| 1.7.5. Tiempos de vida media . . . . .                                                                    | 12          |
| <b>2. Metodología experimental</b>                                                                        | <b>15</b>   |
| 2.1. Consideraciones generales . . . . .                                                                  | 15          |
| 2.2. Síntesis de $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_2\text{Cl}_2$ . . . . .                  | 15          |
| 2.2.1. Síntesis por evaporación de solvente . . . . .                                                     | 15          |
| 2.3. Caracterización . . . . .                                                                            | 18          |
| 2.3.1. Caracterización estructural . . . . .                                                              | 18          |
| 2.3.2. Caracterización óptica . . . . .                                                                   | 19          |
| <b>3. Resultados y análisis</b>                                                                           | <b>21</b>   |
| 3.1. Caracterización estructural . . . . .                                                                | 22          |
| 3.1.1. Difracción de rayos X . . . . .                                                                    | 22          |
| 3.1.2. Espectroscopia Raman . . . . .                                                                     | 22          |
| 3.2. Caracterización óptica . . . . .                                                                     | 23          |

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa . . . . . | 23        |
| 3.2.2. Espectros de excitación y emisión . . . . .     | 24        |
| 3.2.3. Eficiencia cuántica . . . . .                   | 27        |
| 3.2.4. Colorimetría . . . . .                          | 28        |
| 3.2.5. Tiempos de vida media . . . . .                 | 28        |
| <b>4. Conclusiones</b>                                 | <b>31</b> |
| <b>5. Trabajo a futuro</b>                             | <b>33</b> |
| <b>Bibliografía</b>                                    | <b>35</b> |

# Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. ABX <sub>3</sub> . Celda unitaria. Reproducida de [6]. . . . .                                                                                                                                                                                       | 2  |
| 1.2. Estructura de la perovskita 2D Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> . Obtenida de [35]. . . . .                                                                                                                                                          | 4  |
| 1.3. Perovskita Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . Celda unitaria. Reproducida de [9] con VESTA. . . . .                                                                                                                                 | 5  |
| 1.4. Fotoluminiscencia. <b>(a)</b> antes de la absorción, <b>(b)</b> absorción, <b>(c)</b> recombinación radiativa, <b>(d)</b> emisión. Obtenida de [40]. . . . .                                                                                         | 7  |
| 1.5. Esquema de funcionamiento de un difractómetro. Adaptada de [45]. . . . .                                                                                                                                                                             | 8  |
| 1.6. Diagrama de niveles de energía de dispersión Rayleigh ( <i>R</i> ), Raman Stokes ( <i>S</i> ) y Raman anti-Stokes ( <i>A</i> ). . . . .                                                                                                              | 9  |
| 1.7. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman. Adaptada de [47]. . . . .                                                                                                                                                                       | 10 |
| 1.8. Esquema de funcionamiento de espectrómetro de absorción. Adaptada de [48]. . . . .                                                                                                                                                                   | 10 |
| 1.9. Esquema de funcionamiento de un espectrofluorímetro. Adaptada de [39]. . . . .                                                                                                                                                                       | 11 |
| 2.1. Equipos utilizados en la síntesis. . . . .                                                                                                                                                                                                           | 16 |
| 2.2. Proceso de síntesis de Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x= 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16 %. . . . .                                            | 17 |
| 2.3. Equipo Bruker D8 ADVANCE. Obtenido de [61] . . . . .                                                                                                                                                                                                 | 18 |
| 2.4. Equipo LabRAM-HORIBA JOBIN YVON. Obtenido de [62]. . . . .                                                                                                                                                                                           | 18 |
| 2.5. Equipo Horiba UV-Vis-NIR Cary 5000 con esfera integrada. Obtenido de [63]. . . . .                                                                                                                                                                   | 19 |
| 2.6. Espectrómetro Edinburgh FLS 1000. Obtenido de [64]. . . . .                                                                                                                                                                                          | 20 |
| 3.1. Muestras Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x = 0.0, 0.1, 1.0, 2.0 4.0, 8.0, 16.0 % excitadas con $\lambda = 365\text{ nm}$ . . . . .                                                              | 21 |
| 3.2. Carta teórica generada en VESTA de Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> comparada con difractograma de rayos X de Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x = 0, 0.1, 4.0, 16.0 %. . . . . | 22 |
| 3.3. Espectro Raman (desde abajo) matriz Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x= 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16 %. . . . .                               | 23 |
| 3.4. Diagrama Tauc para Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x= 0.1, 1.0, 4.0, 16 %. . . . .                                                          | 24 |
| 3.5. Espectro de excitación para la matriz Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x= 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0 %. . . . .                           | 25 |
| 3.6. a) Espectro de emisión y b) tendencia de emisión para Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x=0.1, 1, 2, 4, 8, 16 %. . . . .                      | 26 |
| 3.7. Esquema ilustrativo de la dinámica del estado excitado autoatrapado. . . . .                                                                                                                                                                         | 26 |
| 3.8. Espectro obtenido de la medición de eficiencia cuántica mediante esfera integradora de la muestra Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x=0.1 %. . . . .                                              | 27 |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.9. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 bajo una excitación de nm para<br>Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x=0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0 %. | 28 |
| 3.10. Tiempos de vida media para Cs <sub>2</sub> CdBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y Cs <sub>2</sub> Cd <sub>1-x</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :Sb <sub>x</sub> , x=0.1,<br>1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0 %.                                      | 30 |

# Índice de tablas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Los siete sistemas cristalinos. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1  |
| 3.1. Valores de eficiencia cuántica (PLQY) para muestras $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,<br>x=0.1, 1.0, 4.0, 16.0 %. . . . .                                                                                                                                                                  | 27 |
| 3.2. Parámetros del modelo Inokuti-Hirayama para la perovskita $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$<br>activada con $\text{Sb}^{3+}$ a diferentes concentraciones: tiempo de vida promedio<br>$\tau_{av}$ , eficiencia de transferencia de energía $\eta$ , quenching $Q_s$ y radio crítico de<br>interacción $R_c$ . . . . . | 29 |





# Introducción

Las perovskitas son un tipo de material cristalino que se perfila en la actualidad como uno de los candidatos más promisorios en los campos de la física, química y ciencia de materiales. Su estructura, con un ancho de banda ajustable, les confiere la capacidad de comportarse como semiconductores [1], conductores [2], aislantes [3] e incluso superconductores [4]. En adición, su alto coeficiente de absorción, constante dieléctrica alta, propiedades ferroeléctricas, entre otras, se traducen en una amplia gama de aplicaciones.

Entre los tipos de perovskitas más estudiadas se encuentran las basadas en metales haluros, que contienen plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) o estaño ( $\text{Sn}^{2+}$ ) en su forma de aplicación mas frecuente; la fabricación de celdas solares (SC). Estos dispositivos fotovoltaicos, que se utilizan para convertir la energía solar en eléctrica, auxilian en la reducción de las emisiones de carbono, de las que el 40 % se deben exclusivamente a la generación de la energía eléctrica necesaria para satisfacer la demanda energética [5]. Un ejemplo interesante de celda solar de perovskita halura completamente inorgánica, es la fabricada utilizando la perovskita de fórmula química  $\text{CsPbBr}_3$ , con una eficiencia de conversión de energía máxima reportada del 10.91 % [6]. Este tipo de celdas son factibles frente a las de silicio en cuanto a abaratamiento de los costos de producción, método de manufactura sencillo, flexibilidad, un mayor coeficiente de absorción, entre otras ventajas [7]. Sin embargo, aún presentan algunos inconvenientes. La vida útil de los dispositivos fabricados utilizando estos materiales es relativamente corta debido a la inestabilidad que presentan las perovskitas cuando son expuestas a condiciones fuera del laboratorio, lo que dificulta su escalabilidad.

En la búsqueda de una solución al problema de rápida obsolescencia de la tecnología, se han explorado alternativas de perovskitas de menor dimensionalidad de red. Entre estas se encuentran las perovskitas bidimensionales (2D), que cuentan con una mayor estabilidad ante la humedad, luz y calor. Además, presentan un ancho de banda de emisión (375-900 nm) y una eficiencia cuántica luminiscente más grandes ( $\text{PLQY} \geq 80\%$ ) [8]. Debido a estas características, a la fecha han sido implementadas con éxito en la fabricación de diversas tecnologías en el campo de la optoelectrónica en general.

En este trabajo se busca optimizar el método de síntesis de la nueva perovskita 2D Ruddlesden-Popper con fórmula  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  [9]. Sintetizada por primera vez en el año 2023 por Xu *et al.*, esta perovskita cristaliza en el grupo espacial  $I4/mmm$ . Presenta una emisión de banda ancha y un PLQY máximo de 98.52 % debido al dopaje con  $\text{Mn}^{2+}$ .

Investigaciones recientes han encontrado que los haluros metálicos dopados con iones  $ns^2$  con un fuerte acoplamiento electrón-fonón forman excitones auto-atrapados (STEs), resultando en una emisión de banda ancha y Stokes shift grande [10]. Entre los candidatos más interesantes se encuentra el antimonio ( $\text{Sb}^{3+}$ ), que es termodinámicamente estable. Trabajos previos, tales como Zhu, Mengfei *et. al* [11] y Zhang, Yu [12] muestran que el

dopaje con  $\text{Sb}^{3+}$  puede minimizar defectos en la estructura y suprimir la recombinación de carga debido a un radio iónico pequeño y electronegatividad baja, derivando en portadores de carga de vida más larga. Con base a esto, el antimonio ( $\text{Sb}^{3+}$ ) se incorporará a la perovskita  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  como activador para modular sus propiedades optoelectrónicas. El material se sintetizará mediante el método de evaporación de solvente. Esta técnica es común para fabricar películas delgadas o cristales de perovskitas haluras debido a que es fácil de implementar sin necesidad de equipo especializado, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, escalarse y adaptarse a diferentes tipos de sustratos [13,14]. Otra ventaja importante de este método es que la velocidad de evaporación de solvente puede controlarse para ajustar la cristalinidad del material, reduciendo efectos estructurales y resultando en un material de alta pureza [15]. Esto es particularmente relevante para la incorporación exitosa de los iones  $\text{Sb}^{3+}$ , ya que una red cristalina más ordenada favorece la distribución homogénea y mejora las propiedades luminiscentes del material [16].

Posteriormente, se estudiarán las propiedades optoelectrónicas inducidas a través del análisis detallado de su caracterización espectroscópica. El perfil de difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopia Raman se emplearán para determinar las características estructurales y los principales modos de vibración del material. Por otro lado, la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) permitirá estimar la energía del bandgap experimental de la perovskita, mientras que la espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) se utilizará para obtener los espectros de emisión y excitación, eficiencia cuántica (PLQY) y los perfiles de decaimientos. En conjunto, se espera establecer una relación entre la síntesis, estructura y propiedades del material, con el objetivo de proporcionar una descripción completa que permita evaluar su potencial para aplicaciones optoelectrónicas.

# Objetivos

## Objetivo general

En este trabajo, se busca desarrollar una metodología de síntesis óptima del fósforo  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$ , así como estudiar los efectos estructurales y las propiedades optoelectrónicas inducidas por la incorporación de un porcentaje variable de  $\text{Sb}^{3+}$  a través de su caracterización espectroscópica detallada.

## Objetivos específicos

- Desarrollo de una metodología para la síntesis y caracterización de las propiedades luminiscentes de haluros.
- Síntesis de  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  mediante el método de evaporación de solvente.
- Incorporación de  $\text{Sb}^{3+}$  en porcentajes variables y optimización del proceso de síntesis.
- Caracterizar el material resultante perovskita mediante distintas técnicas:
  - Determinar las características estructurales a partir del perfil de rayos X.
  - Determinar los principales modos de vibración mediante la espectroscopia Raman.
  - Determinar las propiedades ópticas mediante la espectroscopia de reflectancia difusa.
  - Determinar los espectros de emisión y excitación.
  - Determinar los valores de eficiencia cuántica.
  - Determinar los perfiles de decaimientos.

## Hipótesis

Dopar con un ion  $ns^2$  una estructura inherentemente blanda, tal como la de la perovskita 2D  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$ , permitirá modular sus propiedades optoelectrónicas, debido a la formación de excitones auto-atrapados.



# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. Sólidos cristalinos

El principio de mínima energía que modula la separación entre átomos químicamente ligados entre sí, se cumple cuando cada uno de ellos se encuentra en un medio idéntico. A este arreglo, compuesto por varios o por un sólo elemento, se le conoce como sólido cristalino. En tres dimensiones, los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  con ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , referidos comúnmente como parámetros de red, comprenden una red cristalina en la que cada punto está definido por un vector de la forma  $\vec{r} = u_1\vec{a} + u_2\vec{b} + u_3\vec{c}$ , donde  $u_i \in \mathbb{N}$  [17]. En un sólido sencillo la estructura cristalina se puede describir a través de la celda primitiva, cuya característica principal es que contiene en cada uno de sus cuatro vértices un sólo punto de la red. De manera general es posible que una estructura contenga más de un átomo por celda. Así, en el caso de los sólidos compuestos por un grupo de átomos, la periodicidad se da por la unidad conocida como celda unitaria que puede abarcar más de un punto de la estructura.

La variación de los parámetros de red resulta en siete geometrías o sistemas cristalinos distinguibles, listados en la tabla 1.1 a continuación [18]:

| Vectores base     | Ángulos                                           | Sistema cristalino     |
|-------------------|---------------------------------------------------|------------------------|
| $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              | Cúbico                 |
| $a = b = c$       | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$           | Trigonal o romboédrico |
| $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   | Hexagonal              |
| $a = b \neq c$    | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              | Tetragonal             |
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$              | Ortorrómbico           |
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | Monoclínico            |
| $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$     | Triclínico             |

Tabla 1.1: Los siete sistemas cristalinos.

Cada uno tiene asociadas ciertas operaciones o elementos de simetría que mantienen invariante al sistema. Una combinación de estas operaciones (identidad, inversión, reflexión, rotación y rotación impropia) proveen una descripción más completa de los diferentes cristales. Existen 32 grupos cristalográficos de simetría y, teniendo en cuenta la simetría

traslacional, se obtienen 230 grupos espaciales posibles [19].

## 1.2. Estructura general de las perovskitas

Una clase específica de sólidos cristalinos son las perovskitas. El mineral titanato de calcio, con fórmula  $\text{CaTiO}_3$ , descubierto en 1839 por Gustav Rose en los Montes Urales, recibió el nombre de perovskita en honor al mineralogo ruso Lev Perovski [20]. Desde entonces el uso de este término se ha extendido para describir un grupo más general de materiales que poseen una estructura isomorfa.

En general, las perovskitas tienen la fórmula química  $\text{ABX}_3$ , que representa el arreglo convencional en tres dimensiones conformado por ocho octaedros  $\text{BX}_6$  que comparten vértices y un catión A en el centro estos.

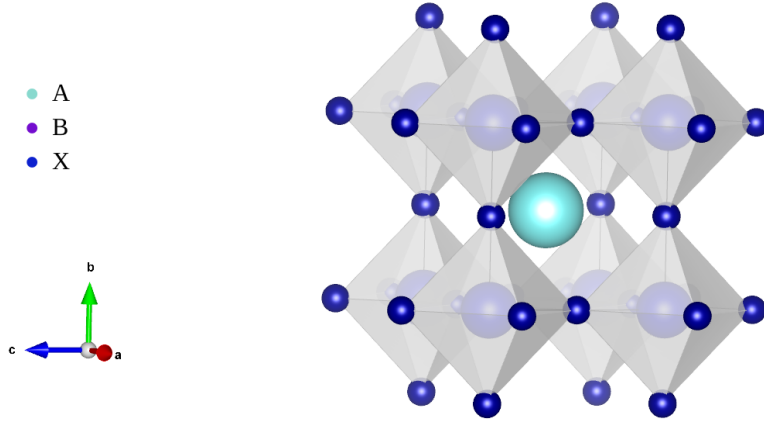


Figura 1.1:  $\text{ABX}_3$ . Celda unitaria. Reproducida de [6].

La estimación del criterio del factor octaédrico  $\mu$  [21] y el factor de tolerancia  $t$  desarrollado por Victor Moritz Goldschmidt en 1926 [22], sirven como herramientas que auxilian parcialmente para predecir la estabilidad de estos compuestos. Están dados por las siguientes expresiones:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}, \quad (1.1)$$

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}. \quad (1.2)$$

En donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  son los radios de los iones A, B y X, respectivamente. Una perovskita con un valor del factor octaédrico  $0.414 < \mu < 0.732$  y un factor de tolerancia dentro del rango de  $1.1 > t > 0.81$ , presenta una estructura cúbica ideal estable. Desviaciones más grandes de estos valores resultan en distorsiones estructurales y por ende, en redes cristalinas con simetrías de menor orden como la estructura ortorrómbica y la tetragonal, o en su defecto a compuestos que no corresponden en absoluto a la estructura de una perovskita.

### 1.2.1. Perovskitas a base de halógenos

De acuerdo al catión que ocupa la posición X en la fórmula química general, las perovskitas se dividen principalmente en dos grupos: las perovskitas a base de óxido y las perovskitas a base de halógenos, siendo el último el más estudiado con diferencia debido a las interesantes propiedades que exhiben y que se traducen en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas.

Fueron caracterizadas estructuralmente por primera vez en 1958 por C.K. Møller [23] y posteriormente durante 1978 se llevó a cabo la fabricación de la primera perovskita organico-inorgánica completamente sintética por Weber [24].

Las perovskitas haluras inorgánicas son el objeto de interés de este trabajo. En estas, un catión divalente, frecuentemente plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), germanio ( $\text{Ge}^{2+}$ ) o estaño ( $\text{Sn}^{2+}$ ), ocupa la posición del anión B y cloro ( $\text{Cl}^-$ ), bromo ( $\text{Br}^-$ ) o yodo ( $\text{I}^-$ ) la del anión X. Concretamente, nos enfocaremos en las perovskitas haluras de baja dimensionalidad, con el fin de buscar una alternativa que asegure la estabilidad de las posibles aplicaciones.

Estas perovskitas, además de presentar propiedades de semiconductividad, poseen ciertas propiedades optoelectrónicas que no son observadas en sus contrapartes basadas en óxido. Es también importante resaltar que a diferencia de otros materiales semiconductores convencionales que requieren de precursores con un alto nivel de pureza, entre otras particularidades que dificultan su producción y utilización a gran escala, las perovskitas haluras ofrecen la posibilidad de síntesis mediante métodos prácticos y económicos. Entre los métodos de síntesis que destacan por su facilidad y resultan en un compuesto de alto grado de pureza, se tiene el método mecanoquímico [25] y el método de síntesis por evaporación del solvente [26].

No obstante, la imposición de una carga total de +3 implica una importante limitación en las combinaciones posibles de cationes inorgánicos A que den como resultado una estructura cristalina estable.

### 1.2.2. Propiedades optoelectrónicas de perovskitas inorgánicas a base de halógenos

Como se ha referido anteriormente, las propiedades que exhiben las perovskitas a base de halógenos, específicamente las optoelectrónicas, las convierten en frecuente objeto de investigación debido a su posible aplicación en la fabricación de diversas clases de dispositivos.

El interés en estos materiales incrementó exponencialmente después de que en 2009 Kojima, Akihiro *et. al* [27], reportaran la incorporación exitosa de una película  $\text{TiO}_2$  en la fabricación de una celda solar que alcanza una eficiencia de conversión de energía (PCE) del 3.8 %. Esto es particularmente notable, ya que mientras a las celdas de silicio les tomó alrededor de 20 años de investigación para alcanzar un PCE superior al 20 %, en las perovskitas de haluro completamente inorgánicas (AIHP), en pocos años el PCE ha incrementado hasta alcanzar una cifra récord de 25.2 % según lo reportado por Kim, Gi-Hwan, *et. al* [28], e incluso de hasta 28.6 % de acuerdo con reportes más recientes del Oxford PV [29].

En las AIHP se observan múltiples características de interés: longitudes de difusión de portadores de carga de largo alcance y bajas energías de enlace del excitón, manteniendo sin embargo una movilidad moderada del par electrón-hueco; debido a su band gap directo tienen una fuerte absorción de luz y recombinación radiativa, derivando en una posible

PLQY cercana a 100 %; el band gap también puede ajustarse a lo largo de un amplio rango del espectro de luz visible; muestran una buena capacidad para seguir funcionando a pesar de los defectos que puedan encontrarse en su estructura [30]; se reporta que pueden ser efectivas como electrolitos sólidos en los que vacancias de aniones migran dentro de la red cristalina con una baja energía de activación (200-300 meV), convirtiéndolas en excelentes candidatas para baterías de iones [31]; otra propiedad intrínseca es el rápido y frecuente intercambio de aniones en solución o estado sólido debido al veloz movimiento de los haluros dentro de la red cristalina; y además pueden procesarse a temperaturas relativamente bajas (usualmente dentro de un rango de 80 a 150 grados centígrados [32].

Cabe destacar que sus propiedades las llevan más allá del campo de las aplicaciones optoelectrónicas. Se han empleado, por ejemplo, en la manufactura de dispositivos emisores de luz [33] y centelleadores gama [34].

Sin embargo, existe aún un gran margen de mejoría, ya que no son estables cuando se exponen a condiciones ambientales y esto provoca que los dispositivos fabricados empleando este material tengan una vida útil muy corta.

### 1.3. Perovskitas 2D

El catión A puede elegirse con el propósito de modular el espaciamiento entre los octaedros, conformando perovskitas con una menor dimensionalidad de red. En el caso de un catión con un radio iónico relativamente pequeño, los octaedros que conforman la estructura estarán dispuestos por capas, dando lugar a una perovskita en dos dimensiones (2D). La fórmula general de las perovskitas 2D es  $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , donde  $A'$  corresponde al catión espaciador. En la imagen a continuación se presenta como ejemplo la estructura por capas de una perovskita 2D con fórmula  $Sr_2TiO_4$ :

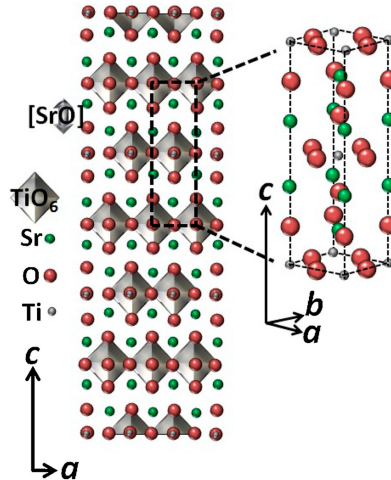


Figura 1.2: Estructura de la perovskita 2D  $Sr_2TiO_4$ . Obtenida de [35].

Debido a sus características estructurales, esta familia de perovskitas posee diferentes propiedades y ventajas frente a las perovskitas de estructura 3D convencional, puesto que exhiben un rendimiento superior ante la humedad y temperatura porque las capas de la estructura actúan como barreras, impidiendo el movimiento constante de los iones. A causa



de esto, se han incorporado en dispositivos fotovoltaicos sobre perovskitas 3D de plomo para mejorar su rendimiento [36]. También presentan un ancho de banda y eficiencia cuántica luminiscente más grandes ( $PLQY \geq 80\%$ ) [8].

### 1.3.1. Antecedentes de la perovskita 2D Ruddelsden-Popper $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$

En el año 2023 Haiping Xu *et. al* [9], reportaron la síntesis de la nueva perovskita 2D Ruddelsden-Popper  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  mediante el método hidrotermal. Esta perovskita tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo y pertenece al grupo espacial  $I4/mmm$ .

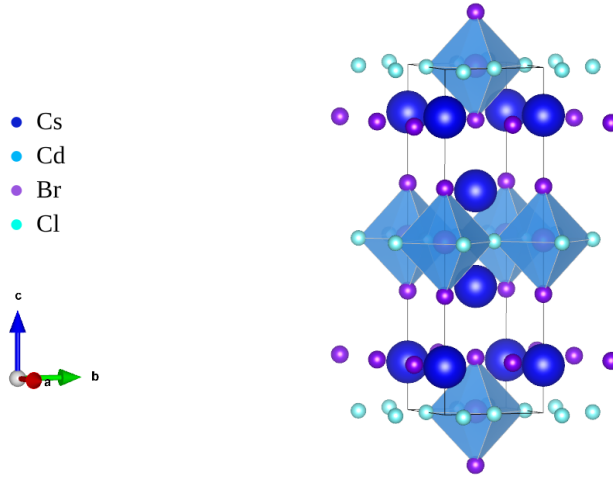


Figura 1.3: Perovskita  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$ . Celda unitaria. Reproducida de [9] con *VESTA*.

Los cálculos *ab initio* que se realizaron utilizando Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), muestran que se trata de un semiconductor de bandgap indirecto con una energía de  $E_g \approx 4.04\text{ eV}$  ( $E_g$  experimental calculado de  $4.35\text{ eV}$ ). El fósforo muestra una emisión de banda ancha centrada en una longitud de onda de  $495\text{ nm}$  y la incorporación de  $\text{Mn}^{2+}$  presenta un pico adicional en  $593\text{ nm}$  alcanzando un máximo a  $5\%$  de concentración. En adición a un desplazamiento de Stokes grande, la emisión del compuesto es similar a la emisión de excitones auto-atrapados (STEs) reportada en trabajos anteriores, y está fuertemente relacionada a la distorsión de octaédrica de  $[\text{CdCl}_4\text{Br}_2]^{4-}$  causada por los enlaces Cd-Cl y Cd-Br. Se reportó una eficiencia cuántica luminiscente (PLQY) máxima de  $98.52\%$ . Además, la perovskita se combinó con poli(dimetilsiloxano) (PDMS), que es un compuesto utilizado de manera habitual en dispositivos con fines médicos, para la fabricación de películas centelleadoras flexibles, obteniendo una excelente resolución en imágenes de rayos X de baja dosis. Este trabajo se suma como una contribución importante a los esfuerzos por investigar esta clase de materiales de baja dimensionalidad debido a sus posibles aplicaciones significativas en la industria.

## 1.4. Interacción de radiación y materia

La teoría electromagnética de la luz provee una descripción apropiada de la propagación de radiación en el vacío, así como también de la interpretación de los fenómenos relacionados con la interacción de radiación y materia en la escala macroscópica. Se puede obtener una descripción satisfactoria de emisión, absorción, refracción y dispersión suponiendo que el átomo contiene partículas con carga eléctrica que pueden realizar oscilaciones armónicas entorno al estado de equilibrio, intercambiando energía y momento con el campo de radiación de acuerdo con las leyes de la electrodinámica clásica [37].

Sin embargo, se observan algunas contradicciones a las consecuencias de esta teoría. Una de las más evidentes es el efecto fotoeléctrico, que requiere una interpretación de la radiación como un flujo de partículas.

La radiación se describe como un campo eléctrico oscilante mediante la ecuación [38]:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t - kx) \quad (1.3)$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia de la radiación y  $k$  el número de onda. De acuerdo a la teoría cuántica de la luz, cada una de sus partículas o fotones, tiene una energía cuantizada dada por la ecuación de Planck:

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia. Los sistemas atómicos también tienen niveles de energía discretos, dados por los valores propios del operador hamiltoniano:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle \quad (1.5)$$

Una transición electrónica ocurre cuando la energía del fotón coincide con la diferencia de niveles, tal que:

$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu \quad (1.6)$$

La probabilidad de una transición estará dada por la Regla de Oro de Fermi:

$$\lambda_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (1.7)$$

Donde  $|\langle f | H' | i \rangle|$  es el elemento matriz de la perturbación  $H'$  entre los estados y  $\rho(E_f)$  es la densidad de estados finales accesibles.

## 1.5. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es el fenómeno óptico en el que un material absorbe radiación electromagnética y emite un fotón en consecuencia. Se da en tres fases: la absorción del fotón incidente, que promueve la transición energética de un electrón en la banda de valencia a un estado excitado dentro de la banda de conducción. En el proceso intermedio conocido como relajación, el electrón regresa a un estado inferior de energía y emitirá entonces un fotón. Si la molécula experimenta una redistribución de la energía interna mediante interacciones radiativas o no radiativas (vibraciones de la red cristalina o transferencia de

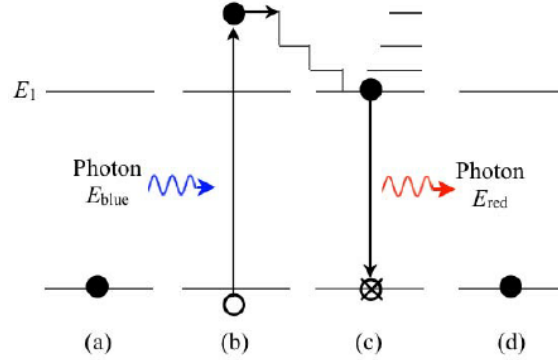


Figura 1.4: Fotoluminiscencia. (a) antes de la absorción, (b) absorción, (c) recombinación radiativa, (d) emisión. Obtenida de [40].

energía a otros estados internos), el fotón radiado es de una longitud de onda más larga que la del fotón absorbido [39].

Los procesos de fotoluminiscencia en sólidos cristalinos se dividen en dos clasificaciones de acuerdo a la intensidad de la excitación. En primer lugar se tienen los procesos de excitación débil, en los que se utiliza un láser pulsado con una intensidad del rango de  $0.01\text{--}101\text{ MW cm}^{-2}$ . En el caso de la excitación fuerte, habitualmente mediante el uso de un láser pulsado con una intensidad de excitación del orden de  $1\text{ kW--}101\text{ MW cm}^{-2}$ . Es importante resaltar que dos o más de estos tipos de procesos pueden ocurrir simultáneamente en un material. Además, pueden ser observados en semiconductores con estructura de baja dimensionalidad, aunque la emisión de luz de estos materiales presenta características específicas en algunos aspectos.

### 1.5.1. Efecto Jahn-Teller

El Teorema de Jahn-Teller establece que los orbitales degenerados (aquellos que presentan energías idénticas) no pueden presentar una ocupación electrónica desigual. Para evitar estas configuraciones electrónicas desfavorables las moléculas se desordenan, rompiendo su simetría. En un campo cristalino de simetría octaédrica, los orbitales  $d$  se dividen en un conjunto de menor energía, denominado  $t_{2g}$ , y otro de mayor energía, denominado  $e_g$ , debido a la interacción con los ligandos [41].

En estos complejos idealmente octaédricos que experimenten la distorsión Jahn-Teller, los orbitales  $e_g$  cambian significativamente en términos de energía en comparación a los orbitales  $t_{2g}$ . Las distorsiones son más notorias cuando los orbitales  $e_g$  están desocupados de manera desigual dentro de una geometría octaédrica. En cambio, las distorsiones son modestas y en ocasiones difíciles de observar experimentalmente cuando se evita la ocupación desigual de los orbitales  $t_{2g}$  [42].

Por otro lado, el efecto pseudo Jahn-Teller se utiliza para describir la inestabilidad estructural que ocurre en sistemas cuyo estado electrónico fundamental no es degenerado, pero está próximo en energía a un estado excitado de simetría diferente. La interacción vibro-electrónica entre ambos estados puede provocar una distorsión en la geometría del sistema, con el fin de reducir su energía total [43]. En iones como  $\text{Sb}^{3+}$ , cuya configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ , los orbitales  $5s$  y  $5p$  están cercanos en energía y pueden acoplarse

a través de este mecanismo, generando una distorsión asimétrica del entorno octaédrico y modificando las propiedades ópticas del material [44].

## 1.6. Caracterización estructural

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos y experimentales de las principales técnicas utilizadas para la caracterización estructural del material  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2\text{:Sb}^{3+}$ .

### 1.6.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva utilizada para obtener información cualitativa y cuantitativa de la estructura atómica de un sólido cristalino. Experimentalmente, se sustenta en la interferencia de un haz de electrones dispersado elásticamente por átomos orientados en una dirección particular en un cristal. La difracción se observa cuando el haz reflejado por dos planos adyacentes muestra interferencia constructiva, cumpliendo la ley de Bragg, dada por [18]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.8)$$

donde  $n$  es el orden de interferencia,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Así, la XDR permite medir la distribución periódica de electrones, determinar distancias interplanares y simetría de la celda unitaria. En la práctica experimental se observa un difractograma identificable para cada elemento, y el difractograma de un material es el conjunto de los espectros correspondientes a sus constituyentes.

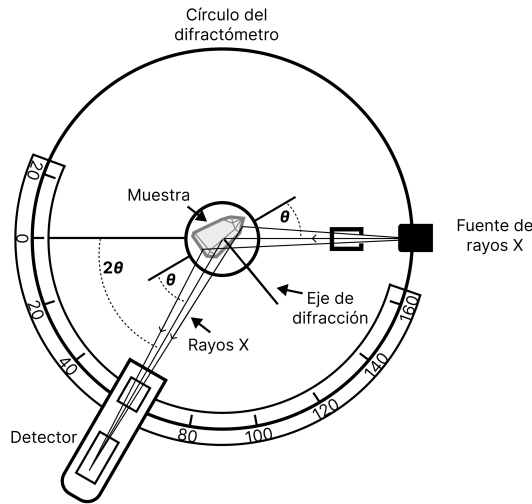


Figura 1.5: Esquema de funcionamiento de un difractómetro. Adaptada de [45].

### 1.6.2. Espectroscopia Raman

Si sobre un material incide un haz monocromático de energía superior a los de todos sus modos vibracionales, los electrones constituyentes se verán forzados a producir vibraciones en la misma frecuencia de este. Solamente una pequeña fracción de la radiación será dispersada en una frecuencia distinta. Al primer fenómeno se le denomina como dispersión de Rayleigh y al segundo, demostrado por Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, como dispersión Raman. Este efecto dio lugar a un nuevo tipo de espectroscopia que ofrece información estructural y química de un compuesto. En los sólidos, las frecuencias características de la substancia corresponden a fonones [46]. En el efecto Raman se identifican dos posibilidades. Cuando el fotón incidente transfiere energía a una molécula y esta alcanza un nivel energético mayor, el fotón resultante es de inferior frecuencia y generará una línea de Stokes en el espectro incidente. Por otro lado, si la molécula le transfiere energía al fotón incidente, el fotón resultante tendrá una frecuencia mayor y generará una línea anti-Stokes. Estas últimas son más débiles que las líneas de Stokes. Ambas están localizadas en frecuencias simétricas a la línea principal.

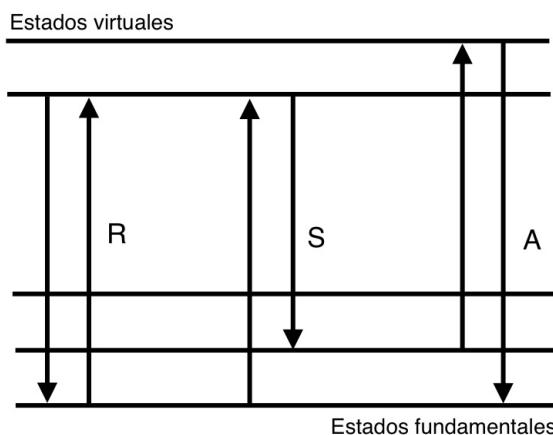


Figura 1.6: Diagrama de niveles de energía de dispersión Rayleigh ( $R$ ), Raman Stokes ( $S$ ) y Raman anti-Stokes ( $A$ ).

Experimentalmente, posterior a la excitación de la muestra mediante el láser monocromático, la fracción inelástica de la luz correspondiente a la dispersión Raman se recolecta con un objetivo óptico, y se dirige a través de un filtro para eliminar la señal elástica dominante. La radiación dispersada se analiza con un espectrómetro de alta resolución, que separa la luz según su longitud de onda, y se detecta mediante un sensor CCD. Este proceso se ilustra en la figura 1.7. El espectro resultante se registra como intensidad en función del desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los picos obtenidos en el espectro se asignan a los modos vibracionales característicos del material, permitiendo identificar fases estructurales, defectos, tensiones internas y posibles efectos del dopaje.

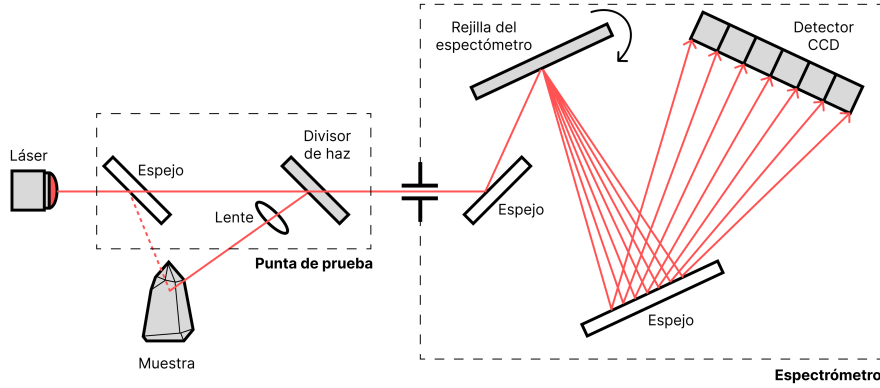


Figura 1.7: Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman. Adaptada de [47].

## 1.7. Caracterización óptica

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos y experimentales de las principales técnicas utilizadas para la caracterización óptica del material  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}^{3+}$ .

### 1.7.1. Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) es una técnica no invasiva empleada para medir el espectro característico producido cuando la luz interactúa con un medio, que contiene información sobre las propiedades ópticas y estructura del material analizado.

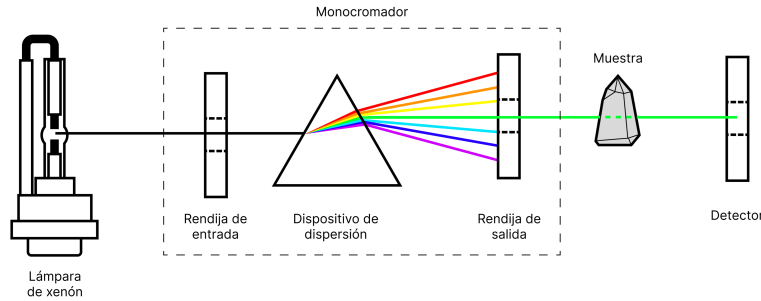


Figura 1.8: Esquema de funcionamiento de espectrómetro de absorción. Adaptada de [48].

En 1931, Paul Kubelka y Franz Munk propusieron un sistema de ecuaciones diferenciales basadas en el modelo de la propagación de la luz en una capa de color apagado paralela a un sustrato plano [49]. Aunque el trabajo original se enfocaba en los recubrimientos, el uso de esta teoría se ha extendido en otras áreas. En la reflectancia difusa de semiconductores, se toma la suposición de que en una muestra infinitamente gruesa, la transformación de Kubelka-Munk se puede utilizar para determinar su remisión:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (1.9)$$

donde  $K$  es la absorción y  $S$  es el coeficiente de dispersión del material estudiado [50]. En semiconductores esta relación es especialmente útil para determinar la energía de banda

prohibida ( $E_g$ ) mediante gráficos de Tauc. Para el caso de materiales con transiciones indirectas, la función de Kubelka-Munk se relaciona con la energía del fotón  $h\nu$  a través de la siguiente expresión, que es la base del gráfico de Tauc:

$$(F(R_\infty h\nu))^{1/2} = A(h\nu - E_g)$$

donde  $A$  es una constante y el exponente  $1/2$  corresponde a la transición indirecta permitida. La extrapolación lineal de la porción recta del gráfico  $(F(R_\infty h\nu))^{1/2}$  contra  $h\nu$  permite obtener el valor del bandgap experimental [51].

### 1.7.2. Espectros de excitación y emisión

La fotoluminiscencia, como se ha señalado anteriormente, es el fenómeno de emisión de luz debido a la excitación de un material con radiación dentro del espectro óptico. Experimentalmente, la muestra es excitada utilizando una lámpara, seguido por un monocromador. La luz emitida es recolectada por un lente, analizada por un segundo monocromador y un detector. Esta medición, realizada con un equipo llamado espectrofluorímetro, produce dos tipos de espectro. En el espectro de excitación, se monitorea la eficiencia con la que un material absorbe un intervalo de longitudes de onda  $\lambda_{ex}$  y la emisión de luz a una longitud de onda fija  $\lambda_{em}$ . En el espectro de emisión se mantiene fija una longitud de onda de excitación  $\lambda_{ex}$  y se registra la intensidad de luz emitida como función de la longitud de onda de emisión  $\lambda_{em}$ . A la diferencia entre la energía de excitación y emisión se le llama desplazamiento de Stokes [39].

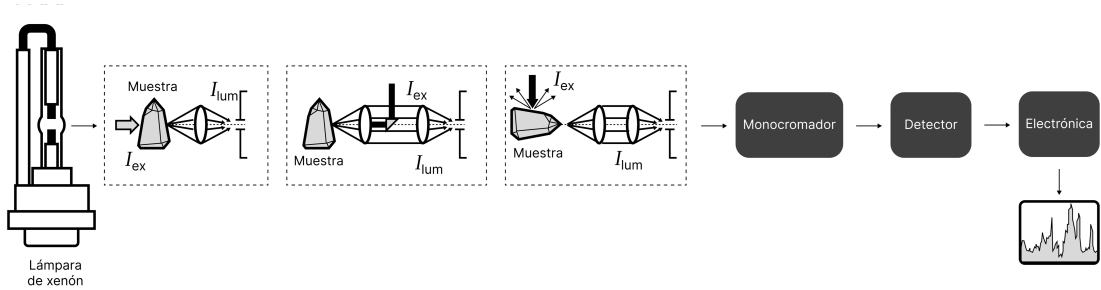


Figura 1.9: Esquema de funcionamiento de un espectrofluorímetro. Adaptada de [39].

### 1.7.3. Eficiencia cuántica fotoluminiscente

La eficiencia cuántica fotoluminiscente (PLQY) de un material se define cómo el número de fotones emitidos en función del número de fotones absorbidos. En la práctica experimental se calcula midiendo la intensidad de emisión y absorción con una esfera integradora. Es dada por la siguiente relación [52]:

$$\Phi = \frac{N_{em}}{N_{ab}} \times 100 \quad (1.10)$$

Donde  $N_{em}$  es el número de fotones emitidos y  $N_{ab}$  es el número de fotones absorbidos. Esta propiedad depende de los niveles de energía electrónicos y vibracionales, que a su vez

depende de la estructura molecular. La PLQY es un indicador clave de la aptitud de un material para las aplicaciones de emisión de luz. Un valor cercano a 100 % indica que el material presenta una supresión casi absoluta de procesos no radiativos.

#### 1.7.4. Colorimetría

La colorimetría estudia y cuantifica el color percibido por el ojo humano, mediante valores numéricos en modelos matemáticos. La Comisión internacional de Iluminación (CIE) definió tres funciones de igualación de color  $X$ ,  $Y$  y  $Z$ , que representan una combinación matemática de los tres tipos de conos sensibles a distintas longitudes de onda del espectro visible. A partir de estas funciones, un color visible cualquiera puede expresarse como una combinación de valores. Las coordenadas cromáticas están dadas por las siguientes expresiones [53]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}, z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (1.11)$$

Ya que  $x + y + z = 1$ , por lo general se utilizan únicamente las coordenadas  $x$  y  $y$ . Estas coordenadas se representan en el diagrama de cromaticidad CIE 1931, que muestra todos los colores perceptibles al ojo humano.

En este marco, la temperatura de color permite describir el tono de la luz blanca comparándolo con la radiación emitida por un cuerpo negro ideal calentado a cierta temperatura, expresada en Kelvin (K). En el diagrama de cromaticidad, las temperaturas de color se representan a lo largo de una curva llamada locus de Planck, que corresponde a la trayectoria de un radiador de cuerpo negro al variar su temperatura. Cuando la cromaticidad de una fuente de luz real no coincide exactamente con esta curva, se utiliza la temperatura de color correlacionada (CCT), que indica la temperatura del cuerpo negro más cercana al color observado.

Por otra parte, la pureza cromática cuantifica el grado de saturación de un color respecto al blanco de referencia definido por el iluminante patrón. Sea  $W(x_w, y_w)$  el punto del iluminante de referencia,  $S(x_s, y_s)$  el punto correspondiente al color de la muestra y  $P(x_p, y_p)$  el punto de la intersección de la recta  $WS$  con el límite espectral del diagrama. La pureza  $p$  está dada por [53]:

$$p = \frac{WS}{WP} = \frac{\sqrt{(x_s - x_w)^2 + (y_s - y_w)^2}}{(\sqrt{(x_p - x_w)^2 + (y_p - y_w)^2})} \quad (1.12)$$

donde  $WS$  es la distancia del blanco al color de la muestra,  $WP$  es la distancia del blanco al color espectral puro en esa misma dirección. Los valores de  $p$  varían entre 0 (color desaturado) y 1 (color espectral puro). En conjunto, estos parámetros constituyen un marco para la descripción cuantitativa del color en aplicaciones científicas y tecnológicas.

#### 1.7.5. Tiempos de vida media

La modelación de los tiempos de vida media es una herramienta útil para estudiar la recombinación de carga en materiales fotoluminiscentes. Experimentalmente, la muestra es excitada periódicamente por un láser pulsado y su emisión es medida en la longitud de onda



deseada. Idealmente, después de cada pulso de excitación, se detecta entre cero a un fotón, necesitando de millones a miles de millones de pulsos para obtener una señal adecuada. La intensidad  $I$  medida después de  $P$  pulsos es por lo tanto la suma de la intensidad  $I^p$  después de cada pulso de excitación  $p$ :

$$I(t) = \sum_{p=1}^P I^p(t) \quad (1.13)$$

Un tiempo de vida corto señala baja densidad de defectos y recombinación radiativa reducida, ideal para la aplicación en celdas solares, diodos emisores de luz (LEDs) y láseres [54]. Por otro lado, un tiempo de vida corto revela la presencia de sitios trampa superficiales o inestabilidad estructural.

Para calcular el tiempo de vida promedio  $\tau_{av}$  en este trabajo, se utilizó la siguiente la relación:

$$\tau_{av} = \frac{\int t I(t) dt}{\int I(t) dt} \quad (1.14)$$

Donde  $I(t)$  es la intensidad de una especie que decae con el tiempo  $t$  [55]. Para calcular la eficiencia de transferencia de energía  $\eta$ , se utilizó la siguiente relación:

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{Sb_x}}{\tau_{Sb_{0.1}}} \quad (1.15)$$

Donde  $\tau_{Sb_x}$  es el tiempo de vida del estado excitado del donante presencia del aceptor,  $x$  es la concentración variable,  $\tau_{Sb_{0.001}}$  es el tiempo de vida del estado excitado del donante en ausencia del aceptor como referencia. Está relación se utiliza para medir la fracción del tiempo de vida del donante que no se ve afectada por la transferencia de energía [56].

### Modelo de Inokuti-Hirayama

El modelo de Inokuti-Hirayama es utilizado en física y química para describir la transferencia de energía no radiativa de un donador (D) a un aceptor (A) en un medio rígido [57]. Es una herramienta especialmente útil para estudiar la desactivación de luminiscencia en un material. La evolución temporal de la luminiscencia del donador (D) en presencia de un aceptor (A) está dada por la siguiente ecuación [58]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \exp\left(-Q \frac{t^{3/S}}{\tau_0}\right) \quad (1.16)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de emisión del donador en el tiempo  $t$ ,  $I_0$  es la intensidad inicial,  $\tau_0$  es la vida media del donador en ausencia del aceptor,  $Q$  es el parámetro de transferencia de energía y  $S$  el tipo de interacción ( $S = 6$  dipolo-dipolo,  $S = 8$  dipolo-cuadrupolo y  $S = 10$  cuadrupolo-cuadrupolo). El radio crítico de interacción  $R_s$  se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_0 = \left( \frac{Q}{\Gamma(1 - 3/S) N^{\frac{4}{3}} \pi} \right) \quad (1.17)$$

La densidad de iones por unidad de volumen  $N$  está dado por:

$$N = \frac{xV}{z} \tag{1.18}$$

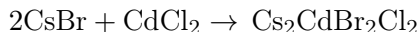
donde  $x$  es la concentración,  $V$  es el volumen de la celda unitaria y  $Z$  es el número de sitios catiónicos por unidad de celda.

## Capítulo 2

# Metodología experimental

### 2.1. Consideraciones generales

Los reactivos y disolventes utilizados en la síntesis de las perovskitas son bromuro de cesio (CsBr) 99.99 % (Sigma-Aldrich), cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>) 99.99 % (Sigma-Aldrich), cloruro de antimonio III (SbCl<sub>3</sub>) 99 % (Química Mercurio), N,N-dimetilformamida (DMF) (Fermont). Todos los reactivos se usaron tal como fueron suministrados por los proveedores. Se utilizó la siguiente relación estequiométrica:

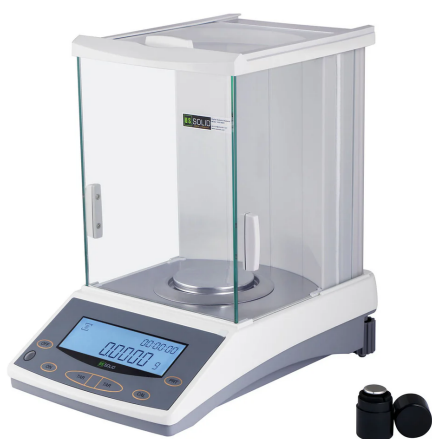


Los procesos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente a menos que se indique lo contrario.

### 2.2. Síntesis de Cs<sub>2</sub>Cd<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

#### 2.2.1. Síntesis por evaporación de solvente

Los reactivos bromuro de cesio (CsBr) y cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>) se pesaron en una báscula de cuatro cifras de precisión U.S SOLID modelo USS-DBS (2.1a) para incorporarse a 5 ml de N,N-dimetilformamida en un crisol de porcelana. Para la incorporación de un porcentaje variable (0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 y 16.0 %) del dopante Sb<sup>+3</sup> se utilizó una solución de 0.01 g por ml de antimonio en N,N-dimetilformamida, por medio de una micropipeta de volumen ajustable DLAB 7030301004 (0.5-10μl). Se mezcló magnéticamente la disolución por media hora a una velocidad de agitación de 3.5 antes de su interrupción y se recoció a 100 grados centígrados por 2 horas hasta la evaporación del solvente en una parrilla con agitación magnética CORNING. El precipitado se dejó enfriar antes de ser sometido a un tratamiento térmico de 150 grados centígrados por 24 horas en un Horno Mufla MF-2 Vidrio Científico (2.1b). Se homogeneizó por espacio de 2 minutos en un mortero de ágata antes de su conservación en tubos eppendorf para la caracterización.



(a) Báscula U.S SOLID modelo USS-DBS. Obtenido de [59].



(b) Horno Mufla MF-2 Vidrio Científico. Obtenido de [60].

Figura 2.1: Equipos utilizados en la síntesis.

## Metodología experimental

### 2.2 Síntesis de $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_2\text{Cl}_2$



(a) Entorno experimental.



(b) Alistamiento de precursores.



(c) Síntesis por evaporación de solvente.



(d) Tratamiento térmico.

Figura 2.2: Proceso de síntesis de  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{:Sb}_x$ ,  $x = 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16 \%$ .

## 2.3. Caracterización

En esta sección se describen las condiciones para la obtención de las mediciones para la caracterización estructural y óptica del material  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2\text{:Sb}^{3+}$ .

### 2.3.1. Caracterización estructural

#### Difracción de rayos X (XRD)

Se obtuvo el espectro de difracción de rayos X mediante un equipo Bruker D8 ADVANCE (figura 2.3) en configuración Bragg ventana. La medición se obtuvo en un intervalo de entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , utilizando un paso de  $0.02^\circ$  entre cada punto. El tiempo de adquisición de la medición por muestra fue de aproximadamente cinco minutos.

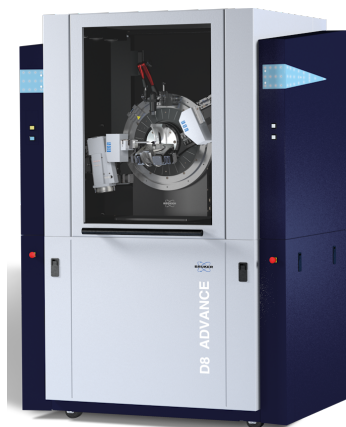


Figura 2.3: Equipo Bruker D8 ADVANCE. Obtenido de [61]

#### Espectroscopia Raman

Se obtuvo la espectroscopia Raman mediante un equipo LabRAM-HORIBA JOBIN YVON (figura 2.4) con un láser He-Ne 632.8 nm. La medición se obtuvo en el intervalo de  $80\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , con un tiempo de integración de dos segundos de cada ciclo para dos ciclos. El espectro se registró con un paso de  $1.12\text{ cm}^{-1}$ . El tiempo de adquisición de la medición por muestra fue de aproximadamente tres minutos.



Figura 2.4: Equipo LabRAM-HORIBA JOBIN YVON. Obtenido de [62].

### 2.3.2. Caracterización óptica

#### Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Se obtuvo el espectro de absorción mediante un equipo Horiba UV-Vis-NIR Cary 5000 con esfera integrada (figura 2.5). La medición se obtuvo en el intervalo de 200–800 nm, con un paso espectral de 1 nm.



Figura 2.5: Equipo Horiba UV-Vis-NIR Cary 5000 con esfera integrada. Obtenido de [63].

#### Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Se obtuvo el espectro de emisión, excitación, tiempos de vida media y eficiencia cuántica mediante un equipo Edinburgh FLS 1000 (figura 2.6).

La medición del espectro de excitación se obtuvo en el intervalo 200-500 nm, el tiempo de medición de cada paso fue de 0.5 s.

La medición del espectro de emisión se obtuvo en el intervalo 400-800 nm, el tiempo de medición de cada paso fue de 0.5 s.

La medición de eficiencia cuántica se determinó utilizando una esfera integradora recubierta con sulfuro de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como referencia. El tiempo de medición de cada paso fue de 0.5 s. La medición de tiempos de vida media se determinó utilizando mil canales para el registro de la señal, monitoreando la emisión principal en un intervalo de 0-5  $\mu\text{s}$ .



Figura 2.6: Espectrómetro Edinburgh FLS 1000. Obtenido de [64].



## Capítulo 3

# Resultados y análisis

Los fósforos sintetizados se observan en la figura 3.1. Las muestras con dopaje 0.0, 0.1, 1 %  $\text{Sb}^{3+}$  no presentan coloración. Sin embargo, conforme esta aumenta adquieren una coloración amarillo-verdosa. La reacción tuvo rendimiento químico del 93 %, calculado a partir de la relación entre la cantidad de material obtenido en el experimento y la cantidad de material que se podría obtener según la estequiometría de la reacción balanceada. Se optó por el método de síntesis mediante evaporación de solvente para minimizar el error humano asociado al uso de otras técnicas de síntesis probadas (baño químico, reacción de estado sólido) que comprometen la reproducibilidad del experimento y las propiedades del material. La obtención de un material de alta calidad está sujeto a condiciones ambientales.

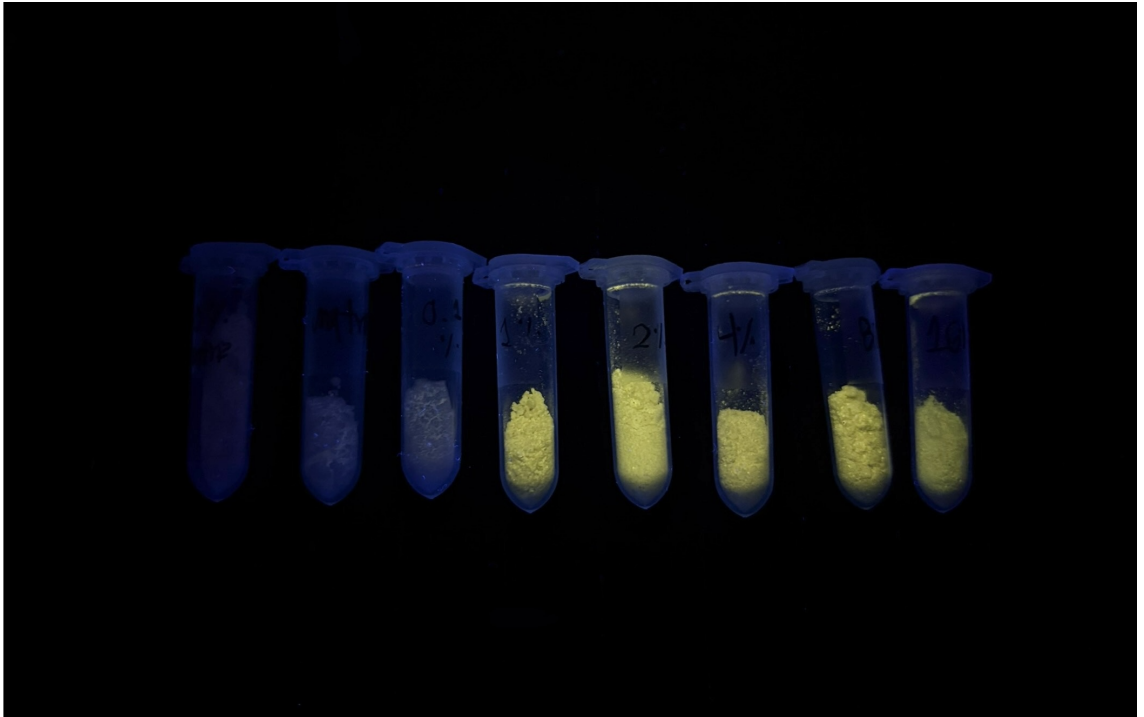


Figura 3.1: Muestras  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.0, 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0\%$  excitadas con  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

## 3.1. Caracterización estructural

En esa sección se presenta la discusión de los resultados correspondientes a las caracterizaciones estructurales.

### 3.1.1. Difracción de rayos X

En la figura 3.2, se despliega una comparación de los patrones de difracción previamente reportados en la literatura [9] y los obtenidos experimentalmente para las muestras de  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.0, 0.1, 4.0, 16.0\%$ . Se observa que los patrones de difracción obtenidos coinciden con los reportados, lo que indica que las condiciones de síntesis empleadas son adecuadas para la formación de la fase deseada, correspondiente al grupo espacial  $I4/\text{mmm}$ . La banda ancha presente alrededor de  $22^\circ$  sugiere la existencia de un remanente de la fase amorfa, la cual podría reducirse incrementando los parámetros de tiempo y temperatura de tratamiento térmico.

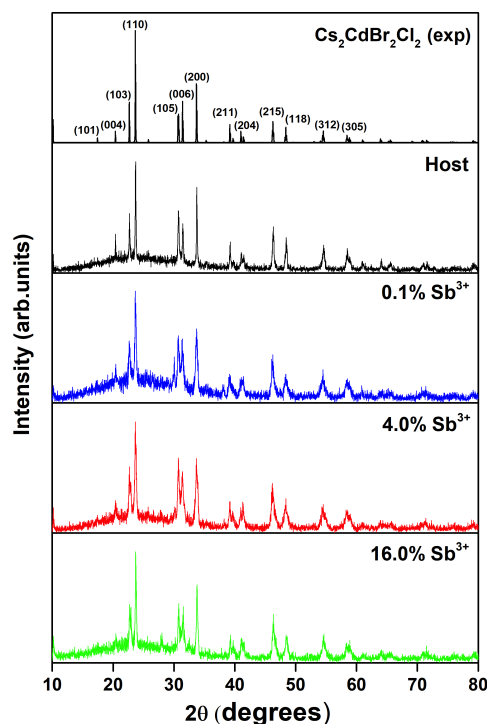


Figura 3.2: Carta teórica generada en VESTA de  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  comparada con difractograma de rayos X de  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0, 0.1, 4.0, 16.0\%$ .

### 3.1.2. Espectroscopia Raman

La figura 3.3 muestra el espectro Raman de las muestras con 0, 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0 % de sustitución de  $\text{Sb}^{3+}$ , en donde se identifican los principales modos de vibración de la estructura cristalina. En la matriz se identifica un único modo de vibración asimétrico en  $130\text{ cm}^{-1}$  atribuido a los enlaces  $\text{Cl-Cd-Cl}$ , el cual decrece en función del incremento en

la concentración de  $\text{Sb}^{3+}$ . La incorporación del dopante produce la emergencia de un pico en  $87\text{ cm}^{-1}$  también asociado en la literatura a los enlaces simétricos Cl-Cd-Cl [65]. Los picos en  $186$  y  $214\text{ cm}^{-1}$  se vinculan a los modos de vibración de los enlaces de Sb-Br [66], indicando la incorporación exitosa del  $\text{Sb}^{3+}$  a la red. El pico en  $274\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los enlaces de Cd-Cl [67].

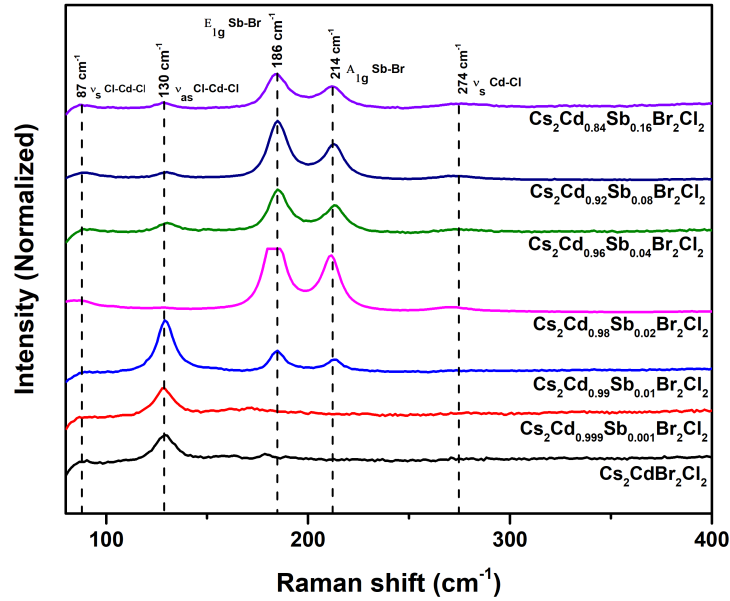


Figura 3.3: Espectro Raman (desde abajo) matriz  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16\%$ .

## 3.2. Caracterización óptica

En esta sección se presenta la discusión de los resultados correspondientes a la caracterización óptica.

### 3.2.1. Espectroscopia de reflectancia difusa

El diagrama Tauc se presenta en la figura 3.4 para la muestra sin dopaje y las muestras dopadas con 0.1, 4.0, y 16.0 % de  $\text{Sb}^{3+}$ . La naturaleza indirecta del bandgap se evidencia a partir del análisis del diagrama Tauc utilizando la función de Kubelka-Munk. Se observó que la extrapolación lineal  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  contra  $h\nu$  permite determinar el valor de la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) experimental, mientras que la función con un exponente  $n = 2$ , correspondiente a un bandgap directo, no muestra una porción lineal bien definida [9,68]. Se observa que la matriz tiene un band gap óptico experimental de 4.16 eV. Mediante la incorporación de  $\text{Sb}^{3+}$  se detecta un ligero aumento del  $E_g$ , con valores de 4.27 eV a una concentración de 0.1 %  $\text{Sb}^{3+}$ , 4.30 eV en 4 %  $\text{Sb}^{3+}$  y 4.32 eV en 16 %  $\text{Sb}^{3+}$ . Con base a esto, se infiere que el material posee una naturaleza semiconductor, coincidiendo con lo reportado

anteriormente [9]. Además, las muestras dopadas a concentraciones más altas muestran picos de absorción dentro de la región de baja energía, justo antes del bandgap principal. En un semiconductor ideal, la densidad de estados electrónicos es nula en el bandgap. La absorción de fotones solo puede ocurrir si su energía es suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Por lo tanto, los picos identificados se atribuyen a la absorción de impurezas o estados de defecto, que se introducen al material debido a la presencia del dopante. La sustitución de iones  $\text{Sb}^{3+}$  crea niveles de energía intermedios entre las bandas de valencia y de conducción, permitiendo transiciones de baja energía de un electrón desde la banda de valencia a un estado de defecto o desde un estado de defecto a la banda de conducción. Esto se confirma debido al aumento de intensidad de los picos a la par de la concentración de  $\text{Sb}^{3+}$ , indicando la creación de nuevos caminos de absorción de luz en el material y modificando sus propiedades ópticas en consecuencia [69].

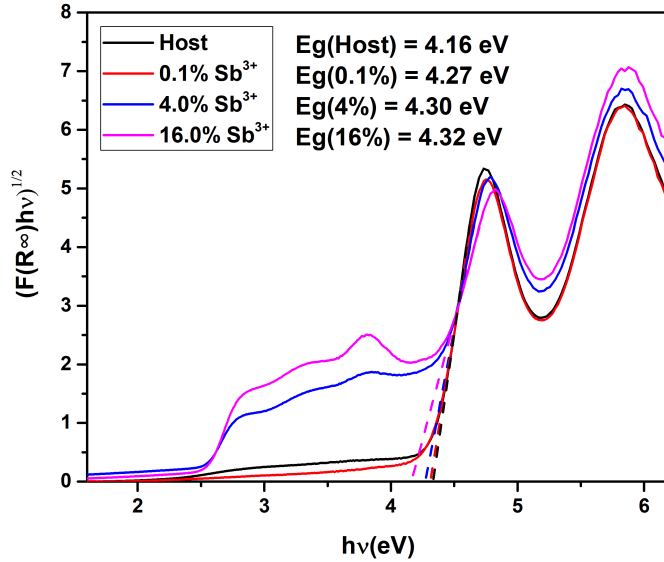


Figura 3.4: Diagrama Tauc para  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.1, 1.0, 4.0, 16\%$ .

### 3.2.2. Espectros de excitación y emisión

El espectro de excitación de la figura 3.5 muestra para  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  una banda energética en 285 nm. El ion  $\text{Cd}^{2+}$  es ópticamente inactivo debido a que su capa  $d$  está completa, por lo tanto la emisión se atribuye a la formación de un excitón auto-atrapado (STE), donde la energía de excitación es capturada por la red y emitida en forma de luz.

Por otro lado, para las muestras  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}^{3+}$  de diferentes concentraciones, el pico de excitación en 295 nm es atribuida a la transición electrónica  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  de  $\text{Sb}^{3+}$ . Se observa además una banda más débil en 353 nm atribuida a la transición  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  de  $\text{Sb}^{3+}$ . [70]. La transición  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  es permitida y altamente probable debido a que cumple las reglas de selección; el espín total en ambos estados es  $\Delta S = 0$  porque son singletes. El momento angular orbital total es  $\Delta L = +1$ . El cambio en el momento angular total es  $\Delta J = +1$ . Adicionalmente, se cumple la regla de cambio de paridad ya que el estado  $^1\text{S}_0$

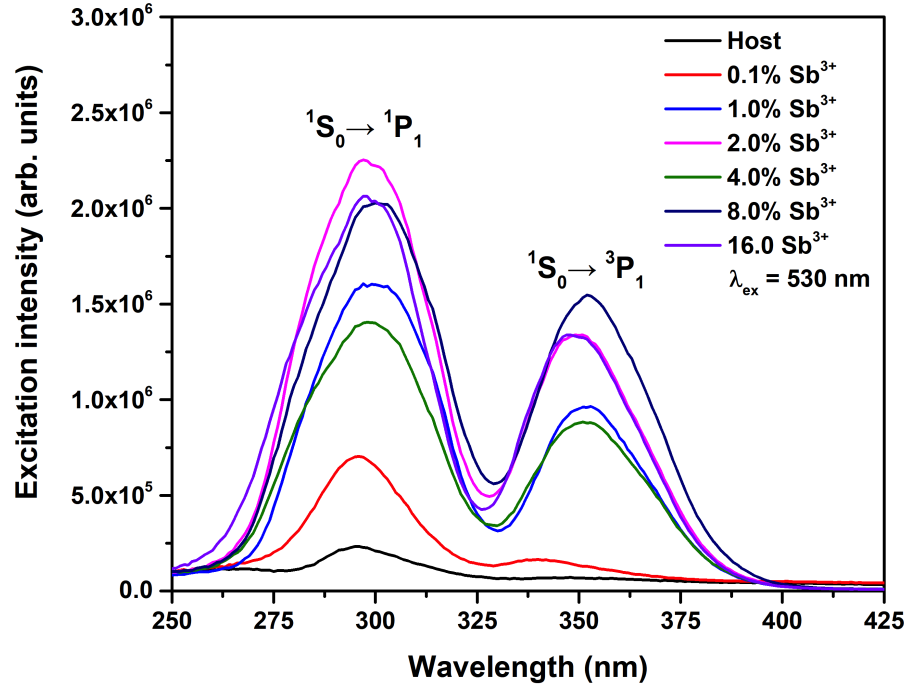


Figura 3.5: Espectro de excitación para la matriz  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0\%$ .

tiene  $L = 0$  (par) y el estado  $^1P_1$  tiene  $L = 1$  (impar), siendo la transición de par a impar. La segunda transición identificada en el espectro está estrictamente prohibida debido a que  $\Delta S = 1$ , transgrediendo la regla de selección de espín. Sin embargo, la coordinación octaédrica en la que se encuentra el ion  $\text{Sb}^{3+}$ , aunado a su fuerte acoplamiento espín-órbita (debido a su alta masa atómica  $Z=51$ ), la deformación que induce en la red cristalina y la fuerte interacción electrón-fonón del material, permite que se observe con menor intensidad en el espectro de emisión como consecuencia de la relajación de las reglas de selección [71].

Una vez determinada la longitud de excitación óptima, en la figura 3.6a se observa el espectro de emisión. Para la matriz  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  muestra una banda en 540 nm. Esta emisión se puede atribuir a los octaedros de  $\text{Cd}^{2+}$  presentes en la estructura, similar a lo reportado en haluros híbridos de cadmio [72]. La estructura octaédrica genera niveles de energía discretos en los orbitales  $5s$  y  $5p$  del cadmio. La distorsión de los octaedros debido a la presencia de diferentes haluros o dopantes, como  $\text{Sb}^{3+}$ , induce trampas electrónicas que permiten transiciones radiativas de banda ancha.

En el caso de las muestras  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}^{3+}$  dopadas a diferentes concentraciones, el espectro exhibe una banda ancha alrededor de 548 nm, atribuida a la transición  $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$  [70]. La superposición de las bandas en el espectro de emisión indica una gran facilidad de transferencia de energía entre la matriz y el dopante [73].

En la figura 3.6b se muestra la tendencia de emisión. Se observa que la intensidad de la banda de emisión incrementa con el dopaje de  $\text{Sb}^{3+}$ , alcanzando un máximo en 2 % de sustitución. A concentraciones más altas la intensidad disminuye, indicando extinción por concentración. Se aprecia un ligero corrimiento hacia energías más bajas. El desplazamiento

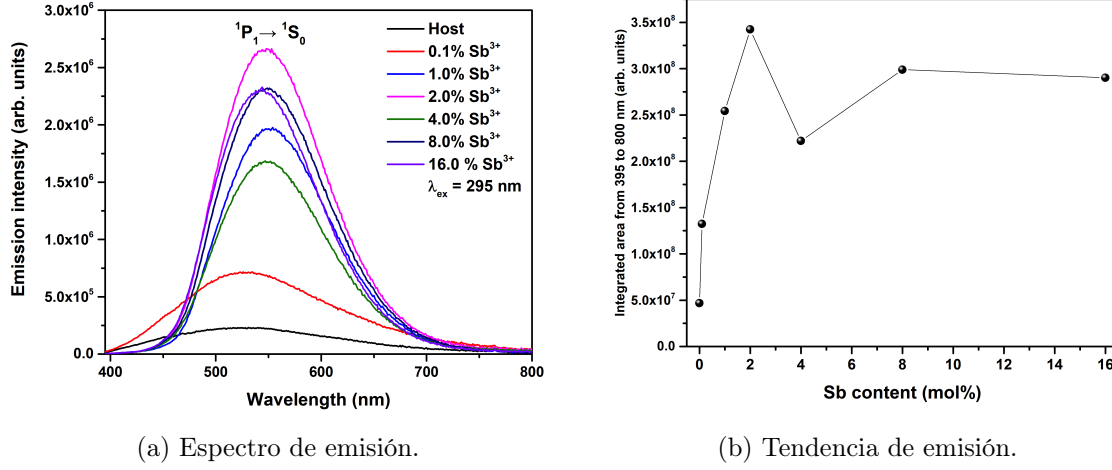


Figura 3.6: a) Espectro de emisión y b) tendencia de emisión para  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x=0.1, 1, 2, 4, 8, 16$  %.

de Stokes grande que se observa, combinado con la emisión de banda ancha, es un indicativo de la presencia de excitones auto-atrapados (STEs) [74]. Como consecuencia de la fuerte interacción electrón-fonón de la red cristalina del material, la formación del par electrón-hueco posterior a la excitación induce una deformación local que varía de un sitio a otro. La deformación genera un pozo de potencial, en el que el par electrón-hueco, también llamado excitón, queda atrapado. Esto da lugar a un conjunto de estados con diferentes energías que al recombinarse producen fotones de menor energía en comparación con los absorbidos (figura 3.7). Estas características clave de los espectros de emisión y excitación, confirman la sustitución de iones  $\text{Sb}^{3+}$  en el sitio correspondiente a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  en la estructura de la perovskita.

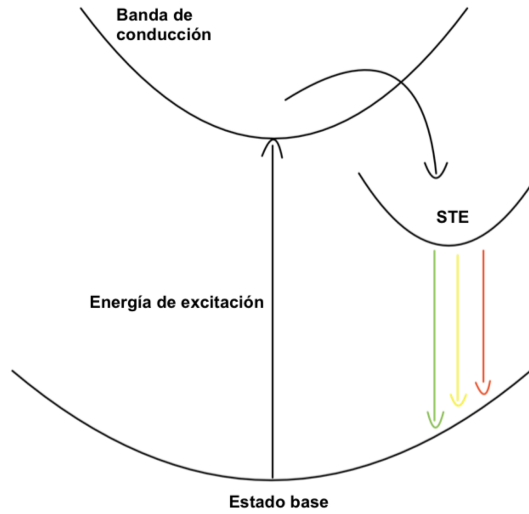


Figura 3.7: Esquema ilustrativo de la dinámica del estado excitado autoatrapado.

### 3.2.3. Eficiencia cuántica

Los valores obtenidos de eficiencia cuántica luminiscente para las muestras seleccionadas de 0.1, 1.0, 4.0, 16.0 % de  $\text{Sb}^{3+}$ , se muestran en la tabla 3.1, así como también el espectro obtenido de la medición para la muestra 0.1 %  $\text{Sb}^{3+}$  en la figura 3.8. Para la muestra con una concentración de 0.1 % de  $\text{Sb}^{3+}$  se tiene el valor más alto de PLQY (12.40 %). Este valor decae a un intervalo de 4.20-5.30 % a concentraciones más altas. Esto es producto del incremento en la eficiencia de transferencia de energía entre iones de  $\text{Sb}^{3+}$  en función de la concentración del dopaje, como se explicará con más detalle en la sección 3.2.5.

| Contenido $\text{Sb}^{3+}$ (mol %) | PLQY    |
|------------------------------------|---------|
| 0.1                                | 12.40 % |
| 1                                  | 4.60 %  |
| 4                                  | 4.20 %  |
| 16                                 | 5.30 %  |

Tabla 3.1: Valores de eficiencia cuántica (PLQY) para muestras  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x=0.1, 1.0, 4.0, 16.0$  %.

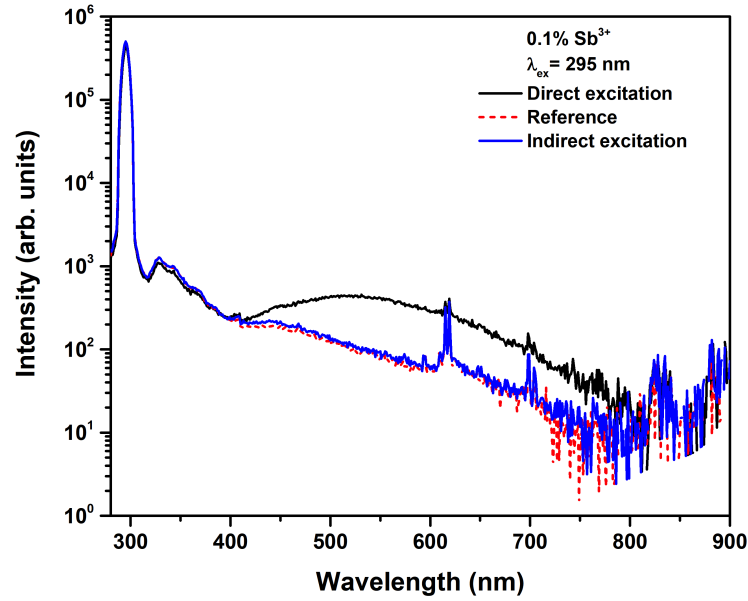


Figura 3.8: Espectro obtenido de la medición de eficiencia cuántica mediante esfera integradora de la muestra  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x=0.1$  %.

### 3.2.4. Colorimetría

En la figura 3.9 se muestra el diagrama de cromaticidad CIE 1931. Puede visualizarse el efecto del dopaje de  $\text{Sb}^{3+}$  en el color de emisión de las muestras. El material puro presenta coordenadas de cromaticidad en la zona verde-azul. En función del aumento en la concentración, las coordenadas correspondientes a las muestras dopadas se desplazan hacia la región verde-amarillo del espacio de color. Este corrimiento demuestra la eficacia de la incorporación de  $\text{Sb}^{3+}$  para modular el color de emisión del material.

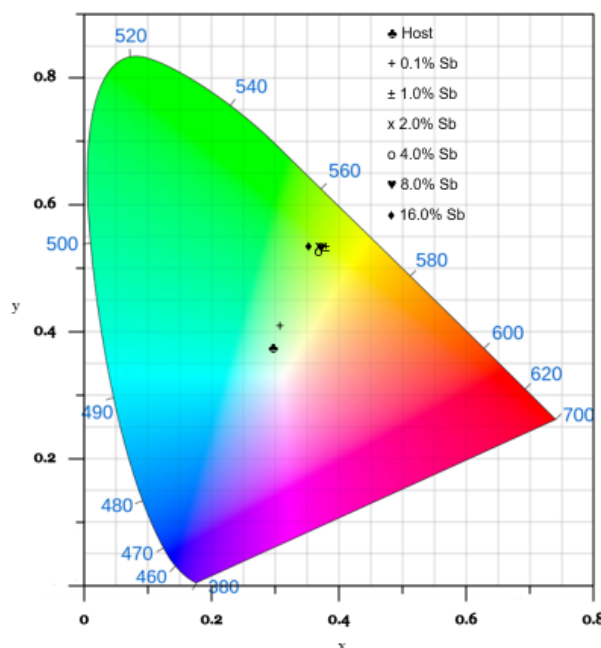


Figura 3.9: Diagrama de cromaticidad CIE 1931 bajo una excitación de nm para  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x=0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0\%$ .

### 3.2.5. Tiempos de vida media

En la figura 3.10 se observan los tiempos de vida media y el ajuste de los datos experimentales con el modelo de Inokuti Hirayama, donde el valor  $S = 6$  indica una interacción dipolo-dipolo. Los valores obtenidos para los parámetros  $\eta$ ,  $Q_s$  y  $R$  se presentan en la tabla 3.2. Se evidencia una reducción del tiempo de vida  $\tau_{av}$  en función del aumento en la concentración de  $\text{Sb}^{3+}$  de 1.2743 a 0.9951  $\mu\text{s}$ . Esto indica que el dopante introduce nuevos caminos de decaimiento no radiativo, acelerando la relajación de los electrones y reduciendo la eficiencia de la luminiscencia. El efecto del ión  $\text{Sb}^{3+}$  en el band gap del material se explica mediante el efecto pseudo Jahn-Teller. El efecto Jahn-Teller se aplica a sistemas que poseen un estado electrónico degenerado en su geometría de alta simetría. En el caso de  $\text{Sb}^{3+}$ , cuya configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ , los electrones del orbital  $5s$  no están degenerados. Sin embargo, los orbitales  $5s$  y  $5p$  interactúan debido a que se encuentran cercanos en términos de energía. Para reducir la energía total y alcanzar un



estado más estable, la red cristalina se distorsiona asimétricamente. Esta distorsión rompe la simetría local del ión  $\text{Sb}^{3+}$  y divide la banda de valencia, estabilizando los orbitales  $5s$  y desestabilizando los  $5p$ , produciendo el ensanchamiento observado en el band gap [75]. En adición, se aprecia un aumento parámetro de eficiencia de transferencia de la energía  $\eta$ , sugiriendo una mayor probabilidad de que un excitón auto atrapado (STE) transfiera su energía a un ion de antimonio cercano en lugar de decaer de forma radiativa. El valor alto del parámetro de concentración de centros de extinción  $Q_s$  indica que hay más iones absorbiendo la energía de la matriz, relacionado a la concentración del dopante. Esto es consistente con la reducción de  $\tau_{av}$  y el incremento en  $\eta$ . Además, se muestra una disminución del radio crítico de la interacción  $R_c$  a medida que aumenta la concentración de  $\text{Sb}^{3+}$ . Esto se debe a que la distancia promedio entre los iones de  $\text{Sb}^{3+}$  disminuye debido al aumento en su número. Esto explica la disminución de luminiscencia a altas concentraciones ya que la mayor cercanía entre iones hace que la transferencia de energía entre ellos se vuelva más eficiente, fenómeno conocido como quenching.

| Contenido $\text{Sb}^{3+}$ (mol %) | $\tau_{av}$ ( $\mu\text{s}$ ) | $\eta$ | $Q_s$ | $R_c$ ( $\text{\AA}$ ) |
|------------------------------------|-------------------------------|--------|-------|------------------------|
| 0.1                                | 1.274                         | 0.000  | 0.122 | 15.94                  |
| 1                                  | 0.984                         | 0.227  | 0.435 | 11.29                  |
| 2                                  | 0.977                         | 0.232  | 0.507 | 9.44                   |
| 4                                  | 0.955                         | 0.250  | 0.505 | 7.50                   |
| 8                                  | 0.934                         | 0.267  | 0.679 | 6.55                   |
| 16                                 | 0.995                         | 0.219  | 0.577 | 4.93                   |

Tabla 3.2: Parámetros del modelo Inokuti-Hirayama para la perovskita  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  activada con  $\text{Sb}^{3+}$  a diferentes concentraciones: tiempo de vida promedio  $\tau_{av}$ , eficiencia de transferencia de energía  $\eta$ , quenching  $Q_s$  y radio crítico de interacción  $R_c$ .

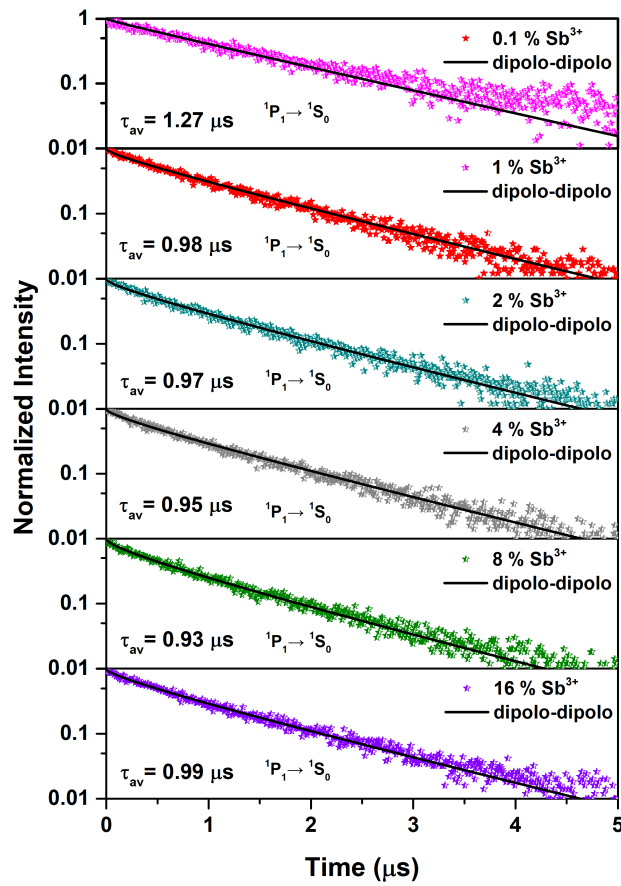


Figura 3.10: Tiempos de vida media para  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x=0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0$  %.

## Capítulo 4

# Conclusiones

Este trabajo estudia las perovskitas en los aspectos fundamentales y experimentales. El aspecto fundamental incluye el entendimiento de los principios físicos detrás de las propiedades optoelectrónicas de este tipo de material, así como su caracterización estructural y óptica. El aspecto experimental contempla el desarrollo de una metodología para la síntesis efectiva de la perovskita  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  activada con  $\text{Sb}^{3+}$ .

En el capítulo 1 se investigó el estado del arte de las perovskitas en base a haluros, así como los conceptos físicos claves asociados al fenómeno de fotoluminiscencia. Se identificó la necesidad de modular las propiedades optoelectrónicas para satisfacer los requerimientos de las diferentes aplicaciones posibles. Se formuló una hipótesis en la que la sustitución de iones de  $\text{Cd}^{2+}$  por  $\text{Sb}^{3+}$  podía mejorar significativamente el rendimiento de la emisión de luz del material debido a la incorporación de excitones autoatrapados (STEs), que produce una emisión de banda ancha y alta estabilidad de la luminiscencia frente a defectos. Esto permitió el desarrollo de un acercamiento experimental eficiente, detallado en el capítulo 2, para sintetizar la perovskita 2D utilizando el método de evaporación de solvente, el cual es sencillo de implementar por su bajo costo y efectividad. En el capítulo 3, mediante la caracterización estructural se determinó la síntesis exitosa del fósforo  $\text{Cs}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Br}_2\text{Cl}_2:\text{Sb}_x$ ,  $x = 0.0, 0.1, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0\%$ . Se encontró mediante la caracterización óptica, que el dopaje modifica sutilmente la energía del bandgap del material en el intervalo 4.16-4.32 eV en función de la concentración. Por otro lado, se observa un Stokes shift grande, una emisión de banda ancha y un mejoramiento significativo de la emisión luminiscente a bajas concentraciones, atribuida a las transiciones  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  y  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  de  $\text{Sb}^{3+}$ . La emisión se modula de la zona verde-azul a la región verde-amarillo del espacio de color. Además, mediante el modelo Inokuti-Hirayama se confirmó una interacción de tipo dipolo-dipolo ( $S=6$ ). Se evidenció que tanto la transferencia de energía entre iones y el fenómeno de *quenching* varía en función del nivel de dopaje, reduciendo los tiempos de vida media  $\tau_{av}$  en el intervalo 1.27-0.93  $\mu\text{s}$ . Se encontró un valor máximo de PLQY=12.40 % para el mínimo de concentración de dopante (0.1 %). Estos resultados evidencian el potencial del material  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  activado con  $\text{Sb}^{3+}$  para aplicaciones en iluminación de estado sólido debido a la emisión de banda ancha y baja auto absorción.

La estabilidad ambiental superior y propiedades optoelectrónicas son las principales ventajas de las perovskitas 2D. No obstante, es necesario investigar estrategias orientadas a la implementación tecnológica práctica de este material. Finalmente, se espera a futuro la re-

ducción de la contaminación ambiental causada por el uso de metales pesados, encontrando alternativas mediante el desarrollo de metodologías nuevas, así como de las implementadas en esta investigación.

## Capítulo 5

### Trabajo a futuro

Se propone, en función de los resultados obtenidos en este trabajo, optimizar los parámetros del método de síntesis por evaporación de solvente para mejorar el desempeño luminiscente del material, en particular su eficiencia cuántica (PLQY). Además, estudiar el comportamiento del difractograma de rayos X en el intervalo de 0.1-4 % en concentración de dopante. Se sugiere realizar cálculos de ab initio utilizando Teoría del funcional de la Densidad (DFT) con el fin profundizar en la relación entre la modificación estructural inducida por la incorporación de  $\text{Sb}^{3+}$  y las propiedades optoelectronicas. Adicionalmente, podría explorarse un posible codopaje con otro ion de configuración  $\text{ns}^2$ , proponiendo  $\text{Bi}^{3+}$  como candidato, ya que este que podría modular la posición de la banda de emisión, aumentar la eficiencia cuántica debido a la reducción de centros de combinación no radiactiva e incrementar la estabilidad térmica, las cuales son propiedades de gran interés para aplicaciones en iluminación de estado sólido.



# Bibliografía

- [1] Liberato Manna, Osman Bakr, Sergio Brovelli, and Hongbo Li. Perovskite semiconductor nanocrystals. 2022.
- [2] Peng Qin, Soichiro Tanaka, Seigo Ito, Nicolas Tetreault, Kyohei Manabe, Hitoshi Nishino, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4 % conversion efficiency. *Nature communications*, 5(1):3834, 2014.
- [3] Avijit Kumar Paul, Manfred Reehuis, Vadim Ksenofontov, Binghai Yan, Andreas Hoser, Daniel M Többens, Paula M Abdala, Peter Adler, Martin Jansen, and Claudia Felser. Lattice instability and competing spin structures in the double perovskite insulator  $\text{Sr}_2\text{FeO}_6$ . *Physical review letters*, 111(16):167205, 2013.
- [4] T He, Q Huang, AP Ramirez, Y Wang, KA Regan, N Rogado, MA Hayward, MK Haas, JS Slusky, K Inumara, et al. Superconductivity in the non-oxide perovskite  $\text{MgNi}_3$ . *Nature*, 411(6833):54–56, 2001.
- [5] Carbon dioxide emissions from electricity - world nuclear association. [world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/carbon-dioxide-emissions-from-electricity#:~:text=Over%2040%25%20of%20energy%2Drelated,fossil%20fuels%20for%20electricity%20generation](https://www.world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/carbon-dioxide-emissions-from-electricity#:~:text=Over%2040%25%20of%20energy%2Drelated,fossil%20fuels%20for%20electricity%20generation).
- [6] et al. Ullah, Saad. All-inorganic  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite: a promising choice for photovoltaics. *Materials Advances*, 2, 2021.
- [7] A revolution in solar power - perovskite solar cells. <https://www.renewableinstitute.org/a-revolution-in-solar-power-perovskite-solar-cells/>.
- [8] et al. Zheng, Kaibo. Two dimensions are better for perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(19), 2019.
- [9] et al. Xu, Haiping. 2d perovskite  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_2\text{Cl}_2$  scintillator for low-dose high-resolution x-ray imaging. *Advanced Materials*, 35(26), 2023.
- [10] Zhichao Liu, Yuexiao Pan, Chengdong Peng, Yihong Ding, Hongzhou Lian, Jun Lin, and Liyi Li. Enhancing luminescence in hue-tunable white-light emitting  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ :  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  all-inorganic halide perovskites: Insights from defect engineering and energy transfer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(44):51462–51473, 2023.

- [11] Mengfei Zhu, Lina Qin, Yuren Xia, Junchuan Liang, Yaoda Wang, Daocheng Hong, Yuxi Tian, Zuoxiu Tie, and Zhong Jin. Antimony doped cspbi2br for high-stability all-inorganic perovskite solar cells. *Nano Research*, 17(3):1508–1515, 2024.
- [12] Yu Zhang, Xingyi Liu, Huaiyang Sun, Jinxia Zhang, Xiaowen Gao, Chuang Yang, Qi Li, Hong Jiang, Juan Wang, and Dongsheng Xu. Strong self-trapped exciton emissions in two-dimensional na-in halide perovskites triggered by antimony doping. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(14):7587–7592, 2021.
- [13] Yujiao Ma, Chong Liu, Mingyu Zhang, and Yaohua Mai. Review on the effects of solvent physical properties on the performance of slot-die coated perovskite solar cells. *Surface Science and Technology*, 2(1):25, 2024.
- [14] M Majewski, S Qiu, O Ronsin, L Lüer, VM Le Corre, Tian Du, CJ Brabec, H-J Egelhaaf, and Jens Harting. Simulation of perovskite thin layer crystallization with varying evaporation rates. *Materials Horizons*, 12(2):555–564, 2025.
- [15] Chang Min Lee, Syed Hamad Ullah Shah, Keum-Jin Ko, Dong Hyun Kim, Tae Wook Kim, Hyun Woo Cho, Yeong Beom Kim, Jae Woo Lee, Kiseok Heo, Chul Hoon Kim, et al. Impact of ternary solvent on the grain size and defects of perovskite layer to realize a stable morphology for efficient inverted solar cells. *Solar RRL*, 7(23):2300604, 2023.
- [16] Siow Hwa Teo, Chi Huey Ng, Yun Hau Ng, Aminul Islam, Shuzi Hayase, and Yun Hin Taufiq-Yap. Resolve deep-rooted challenges of halide perovskite for sustainable energy development and environmental remediation. *Nano Energy*, 99:107401, 2022.
- [17] Philip Hofmann. *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [18] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [19] Frank Hoffmann. *Introduction to crystallography*. Springer Nature, 2020.
- [20] Perovskite. <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/p/perovskite.html>.
- [21] Christopher J Bartel, Christopher Sutton, Bryan R Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B Musgrave, Luca M Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science advances*, 5(2):eaav0693, 2019.
- [22] Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [23] Chr Kn Møller. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature*, 182(4647):1436–1436, 1958.
- [24] Dieter Weber.  $\text{Ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , ein pb (ii)-system mit kubischer perowskitstruktur/ $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pbx}_3$ , a pb (ii)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(12):1443–1445, 1978.



- [25] Francisco Palazon, Yousra El Ajjouri, and Henk J Bolink. Making by grinding: mechanochemistry boosts the development of halide perovskites and other multinary metal halides. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902499, 2020.
- [26] S-R Bae, DY Heo, and SY Kim. Recent progress of perovskite devices fabricated using thermal evaporation method: Perspective and outlook. *Materials Today Advances*, 14:100232, 2022.
- [27] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [28] Gi-Hwan Kim and Dong Suk Kim. Development of perovskite solar cells with >25 % conversion efficiency. *Joule*, 5(5):1033–1035, 2021.
- [29] Oxford pv sets new solar cell world record. <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-sets-new-solar-cell-world-record>.
- [30] Zewen Xiao, Zhaoning Song, and Yanfa Yan. From lead halide perovskites to lead-free metal halide perovskites and perovskite derivatives. *Advanced Materials*, 31(47):1803792, 2019.
- [31] Yutao Li, Henghui Xu, Po-Hsiu Chien, Nan Wu, Sen Xin, Leigang Xue, Kyusung Park, Yan-Yan Hu, and John B Goodenough. A perovskite electrolyte that is stable in moist air for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(28):8587–8591, 2018.
- [32] Joseph S Manser, Makhsud I Saidaminov, Jeffrey A Christians, Osman M Bakr, and Prashant V Kamat. Making and breaking of lead halide perovskites. *Accounts of chemical research*, 49(2):330–338, 2016.
- [33] Samuel D Stranks and Henry J Snaith. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology*, 10(5):391–402, 2015.
- [34] Sergii Yakunin, Dmitry N Dirin, Yevhen Shynkarenko, Viktoriia Morad, Ihor Cherniukh, Olga Nazarenko, Dominik Kreil, Thomas Nauser, and Maksym V Kovalenko. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites. *Nature Photonics*, 10(9):585–589, 2016.
- [35] Pei Wang, Lijun Liao, Hongqi Chu, Ying Xie, Zhenzi Li, and Wei Zhou. Recent advances in ruddlesden–popper phase-layered perovskite sr2tio4 photocatalysts. *Nanomaterials*, 15(1):20, 2024.
- [36] Isaac Metcalf, Siraj Sidhik, Hao Zhang, Ayush Agrawal, Jessica Persaud, Jin Hou, Jacky Even, and Aditya D Mohite. Synergy of 3d and 2d perovskites for durable, efficient solar cells and beyond. *Chemical Reviews*, 123(15):9565–9652, 2023.
- [37] Max Planck and Albert P Wills. *Eight lectures on theoretical physics*. Courier Corporation, 1998.
- [38] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Cambridge University Press, 2023.

- [39] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press Inc., New York, NY, 2012.
- [40] Joseph B Herzog. *Optical spectroscopy of colloidal cadmium selenide semiconductor nanostructures*. University of Notre Dame, 2011.
- [41] IB Bersuker. The jahn-teller effect in crystal chemistry and spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 14(4):357–412, 1975.
- [42] Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, and Donald A. Tarr. *Inorganic Chemistry*. Pearson, 5th edition, 2013.
- [43] IB Bersuker. The jahn-teller and pseudo jahn-teller effect in materials science. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 833, page 012001. IOP Publishing, 2017.
- [44] Habibul Arfin and Angshuman Nag. Origin of luminescence in sb3+-and bi3+-doped cs2sncl6 perovskites: Excited state relaxation and spin-orbit coupling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(41):10002–10008, 2021.
- [45] Bernard Dennis Cullity and RJPT Smoluchowski. Elements of x-ray diffraction. *Physics Today*, 10(3):50–50, 1957.
- [46] L Andrew Lyon, Christine D Keating, Audrey P Fox, Bonnie E Baker, Lin He, Sheila R Nicewarner, Shawn P Mulvaney, and Michael J Natan. Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 70(12):341–362, 1998.
- [47] Jorge Castro Ramos, Adrián E Villanueva Luna, and Carlos M Ortiz Lima. Espectroscopia raman y sus aplicaciones. *Opt. Pura. Apl*, pages 83–95, 2013.
- [48] Jan 2023.
- [49] Vesna Džimbeg-Malčić Željka Barbarić-Mikočević and Katarina Itrić. Kubelka-munk theory in describing optical properties of paper (i). *Technical Gazette*, 18(1):117–124, 2011.
- [50] Aleksei O Murzin, Anna Yu Samsonova, Constantinos C Stoumpos, Nikita I Selivanov, Alexei V Emeline, and Yury V Kapitonov. Diffuse reflectance spectroscopy with dilution: a powerful method for halide perovskites study. *Molecules*, 28(1):350, 2023.
- [51] EA Davis and NFF Mott. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical magazine*, 22(179):0903–0922, 1970.
- [52] Glenn A Crosby and James N Demas. Measurement of photoluminescence quantum yields. review. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(8):991–1024, 1971.
- [53] Hugh S Fairman, Michael H Brill, and Henry Hemmendinger. How the cie 1931 color-matching functions were derived from wright-guild data. *Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the*

*Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur*, 22(1):11–23, 1997.

- [54] Adrien Bercegol, F Javier Ramos, Amelle Rebai, Thomas Guillemot, Daniel Ory, Jean Rousset, and Laurent Lombez. Slow diffusion and long lifetime in metal halide perovskites for photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(43):24570–24577, 2018.
- [55] Mikhail Y Berezin and Samuel Achilefu. Fluorescence lifetime measurements and biological imaging. *Chemical reviews*, 110(5):2641–2684, 2010.
- [56] Th Förster. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. *Radiation Research Supplement*, pages 326–339, 1960.
- [57] Mitio Inokuti and Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43(6):1978–1989, 1965.
- [58] E Cervantes-Juárez, AN Meza-Rocha, W Romero-Romo, U Caldiño, C Falcony, E Álvarez, M Palomino-Ovando, and R Lozada-Morales. Up and down-shifting emission properties of novel er3+-doped cdo-v2o5-p2o5 glass system. *Ceramics International*, 45(2):1609–1615, 2019.
- [59] U.S. Solid. Collection: Balances and scales. <https://ussolid.com/collections/balances-and-scales-html>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.
- [60] SEV-PREND0. Horno de alta temperatura mufla. <https://www.sevmexico.com/categorias/productos/galeria/?pr=28>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.
- [61] Bruker AXS GmbH. D8 advance – the future proof x-ray diffractometer. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.
- [62] HORIBA France SAS. Labram hr evolution – confocal raman microscope. <https://www.horiba.com/esp/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.
- [63] Agilent Technologies. Productos – life sciences and chemical (directindustry). <https://www.directindustry.es/prod/agilent-technologies-life-sciences-and-chemical/product-32598-559699.html>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.
- [64] Edinburgh Instruments Ltd. Fls1000 photoluminescence spectrometer. <https://www.edinst.com/product/fls1000-photoluminescence-spectrometer/>, 2025. Última visita: 4 de noviembre de 2025.

- [65] Abdessattar Ben Chrifa, Abdelhamid Ben Salah, and Mohamed Loukil. Synthesis, crystal structure, thermal analysis and dielectric properties of two mixed trichlorocadmates (ii). *Bulletin of Materials Science*, 39:1147–1156, 2016.
- [66] M Ya Valakh, MP Lisitsa, AV Trilis, AM Yaremko, and E Yu Peresh. Raman scattering in a 3 b 2 c 9 ferroelectric crystals. *Physics of the Solid State*, 39:1289–1291, 1997.
- [67] Jianfang Wang. *Raman studies of the cadmium chloride-alkali metal chlorides, lead chloride-cesium chloride and lithium carbonate-cesium carbonate systems*. PhD thesis, Memorial University of Newfoundland, 1992.
- [68] J Tauc, Radu Grigorovici, and Anina Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [69] Jacques I Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.
- [70] Yuyu Jing, Ying Liu, Mingze Li, and Zhiguo Xia. Photoluminescence of singlet/triplet self-trapped excitons in sb3+-based metal halides. *Advanced Optical Materials*, 9(8):2002213, 2021.
- [71] Tao Huang and Bingsuo Zou. Luminescent behavior of sb3+-activated luminescent metal halide. *Nanomaterials*, 13(21):2867, 2023.
- [72] Yixin Qiu, Zhimin Ma, Guangkuo Dai, Xiaohua Fu, and Zhiyong Ma. All-inorganic luminescent ternary cadmium halide cs7cd3br13 with two types of cd-centered polyhedrons. *Inorganic Chemistry*, 61(7):3288–3295, 2022.
- [73] Yangmin Tang, Guiqiang Pu, Chengbin Kang, Lijia Liu, Duo Xu, Wei Chen, Hui Bi, and Jiacheng Wang. Ultrabroadband tunable emission in hybrid zr-perovskite via sb3+ doping: Harnessing singlet-triplet energy transfer and self-trapped excitons. *Materials Today Physics*, page 101810, 2025.
- [74] Shunran Li, Jiajun Luo, Jing Liu, and Jiang Tang. Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications. *The journal of physical chemistry letters*, 10(8):1999–2007, 2019.
- [75] Isaac B Bersuker. The jahn–teller and pseudo-jahn–teller effects: a unique and only source of spontaneous symmetry breaking in atomic matter. *Symmetry*, 13(9):1577, 2021.