



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Síntesis mecanoquímica y caracterización de la perovskita



Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA**

por

Hernán Dávila González

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
8 de diciembre de 2025





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Síntesis mecanoquímica y caracterización de la perovskita  
 $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA**

por

Hernán Dávila González

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.  
8 de diciembre de 2025



**Título:** Síntesis mecanoquímica y caracterización de la perovskita  
 $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$

**Estudiante:** HERNÁN DÁVILA GONZÁLEZ

COMITÉ

---

Dr. Rosendo L. Lozada Morales  
Presidente

---

Dr. Juan José Gervacio Arciniega  
Secretario

---

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa  
Vocal

---

Dr. Abraham N. Meza Rocha  
Asesor

---

Dr. Omar Soriano Romero  
Asesor



# Dedidactoria

A mis padres, Cándido y Ángeles, a mi hermana Yusselmi y a mi novia Sandra por el apoyo y motivación que me brindaron.



# Agradecimientos

Agradezco a la Benemérita universidad Autónoma de Puebla con el programa “Proyectos de Investigación VIEP 2025” por la beca otorgada con ID: 00467, con la cual se logró realizar este proyecto. A mis asesores el Dr. Abraham N. Meza Rocha y al Dr. Omar Soriano Romero por la paciencia, orientación y conocimiento que me transmitieron. A mis sinodales el Dr. Rosendo L. Lozada Morales, Dr. Juan José Gervacio Arciniega, Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa y Dr. Ricardo Agustín Serrano por el tiempo y la atención que dedicaron a la lectura de la tesis



# Resumen

Las perovskitas como  $CsPbBr_3$  son materiales prometedores en aplicaciones optoelectrónicas debido a su alta eficiencia fotoluminiscente. Sin embargo, la toxicidad del plomo (Pb) y los métodos de síntesis convencionales, como el hidrotermal, limitan su sostenibilidad y escalabilidad industrial. El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar y optimizar la síntesis de la perovskita  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  por una metodología mecanoquímica. Las muestras obtenidas presentaron una emisión de color anaranjado, los patrones de difracción de rayos X revelaron que se logró aislar la fase  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  hasta un contenido de 16 % mol de Mn. La espectroscopia Raman permitió identificar un modo vibracional en  $129\text{ cm}^{-1}$ , lo cual sugiere potenciales aplicaciones fotoluminiscentes. La energía de brecha prohibida indirecta decrece de 4.33 a 4.16 eV en función del contenido de manganeso. Los espectros de emisión revelaron una emisión ancha centrada en 610 nm, asociada a la transición  ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}$  de  $Mn^{2+}$ , lo cual confiere una tonalidad anaranjada. La colorimetría CIE 1931 nos permitió determinar la temperatura de color correlacionada en un intervalo de 2078.64 a 2342.52 K con una pureza de color entre el 85.3 y 98.7 %. El tiempo de vida medio disminuye conforme incorporamos manganeso, pasando de 6.45ms a 5.48ms.



# Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas de síntesis del compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  activado con diferentes contenidos de  $Mn^{2+}$  en terminos de sus propiedades luminiscentes



# Objetivos específicos

- Determinar las condiciones óptimas de síntesis (temperatura, tiempo, estequiometría) para obtener el compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  con diferentes contenidos de  $Mn^{2+}$ .
- Caracterizar la estructura del compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  mediante difracción de rayos X y determinar el límite de solubilidad dopante.
- Medir los espectros Raman e identificar los principales modos de vibración y su variación en función del contenido de  $Mn^{2+}$ .
- Determinar el borde de absorción y la energía de brecha prohibida indirecta, mediante los espectros de reflectancia difusa y la metodología de Kubelka-Munk.
- Establecer la longitud de onda de excitación óptima.
- Obtener los espectros de emisión para la principal longitud de onda de excitación.
- Medir los tiempos de vida luminiscente en función del contenido de  $Mn^{2+}$ .



# Índice general

<b>Dedidactoria</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Objetivo general</b>	<b>xi</b>
<b>Objetivos específicos</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>3</b>
2.1. Estados de agregación de la materia . . . . .	3
2.2. Materiales sólidos . . . . .	3
2.3. Perovskitas . . . . .	4
2.4. Perovskita $Cs_2CdBr_2Cl_2$ . . . . .	6
2.5. Interacción de radiación con la materia . . . . .	6
2.6. Técnicas de caracterización . . . . .	7
2.6.1. DRX . . . . .	7
2.6.2. Espectroscopia Raman . . . . .	8
2.6.3. Reflectancia difusa. . . . .	8
2.6.4. Fotoluminiscencia (excitación y emisión) . . . . .	9
2.6.5. Colorimetría CIE 1931 . . . . .	9
2.6.6. Tiempos de vida media . . . . .	10
2.7. Propuesta del trabajo . . . . .	10
<b>3. Metodología experimental</b>	<b>11</b>
3.1. Instrumentos de medición y reactivos . . . . .	11
3.2. Proceso experimental . . . . .	12
3.3. Descripción de las muestras . . . . .	13
3.4. Descripción instrumental . . . . .	14
3.4.1. Difracción de rayos X . . . . .	14
3.4.2. Espectroscopia Raman . . . . .	14
3.4.3. Reflectancia difusa . . . . .	15
3.4.4. Espectroscopía de excitación y de emisión . . . . .	15
3.4.5. Tiempos de vida media . . . . .	16

<b>4. Resultados</b>	<b>17</b>
4.1. Difracción de rayos X . . . . .	17
4.2. Espectroscopia Raman . . . . .	18
4.3. Reflectancia difusa . . . . .	19
4.4. Fotoluminiscencia . . . . .	21
4.5. Colorimetría . . . . .	21
4.6. Tiempo de vida media . . . . .	22
<b>5. Conclusión</b>	<b>25</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>27</b>

# Índice de figuras

2.1.	Diagrama de clasificación de sistema cristalino, primera fila son los sistemas cristalinos, segunda fila son las redes de bravais, tercera fila a los grupos de simetría, donde los encerrados en cuadros punteados o continuos son las clases de Laue, última fila son los grupos espaciales que se encuentran en cada sistema cristalino [37,44]. . . .	4
2.2.	(a) Estructura de una perovskita simple. (b) Estructura de una perovskita doble. Adaptado de [45]. . . . .	5
2.3.	Esquema de la ley de Bragg, tomado de [37]. . . . .	8
3.1.	Diagrama de frascos y esferas de ágata durante la síntesis por molienda mecánica.	12
3.2.	(a) Pesado de reactivos, (b) colocación de reactivos en los frascos de ágata, (c) reactivos puestos en el frasco de ágata (d) colocación de esferas de ágata en el frasco (e) colocación de recipientes en la molienda mecánica (f) programación de molienda.	13
3.3.	(a) Muestras de $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0\%$ mol) iluminadas con luz natural (b) Muestras de $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0\%$ mol) iluminadas con luz ultravioleta de 254 nm. . . . .	13
3.4.	Esquema de un difractómetro de rayos X tomado de [73]. . . . .	14
3.5.	Diagrama de funcionamiento de espectroscopia Raman, tomado de [74]. . . . .	15
3.6.	Diagrama general de una esfera integradora, adaptado de [75]. . . . .	15
3.7.	Esquema óptico del espectrofluorómetro FLS 1000, adaptado de [76]. . . . .	16
3.8.	Diagrama de medición tiempo de vida medio adaptado de [76]. . . . .	16
4.1.	Perfiles de difracción de rayos X para muestras seleccionadas del sistema $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 6.0, 10.0$ y $16.0$ mol %). . . . .	18
4.2.	(a) Gráficas de espectroscopia Raman para diferentes concentraciones de $Mn^{2+}$ . (b) Modo de vibración $E_g$ doblemente degenerado y de centro simétrico, tomado de [81]. . . . .	19
4.3.	(a) Espectros de reflectancia difusa y (b) Graficas de $(F(R) \times \nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ de las muestras seleccionadas $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x= 0, 1.0, 6.0, 10.0$ y $16.0$ mol %). . . . .	20
4.4.	Diagrama de niveles de energía. . . . .	20
4.5.	Espectros de (a) excitación monitoreando la emisión en 592 nm y (b) emisión bajo una excitación de 285 nm, para el sistema $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$ y $16.0$ mol %). . . . .	21
4.6.	Colorimetría CIE 1931 para el sistema $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$ y $16.0$ mol %). . . . .	22
4.7.	(a) Tiempos de vida medio para el sistema $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$ mol %) y (b) análisis del perfil de vida media de la muestra $Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$ mediante el modelo de Inokuti-Hirayama). . . . .	23



# Índice de tablas

2.1. Características de los estados de agregación de la materia. . . . .	3
2.2. Clasificación de las dobles perovskitas por tipo de orbitales de los cationes B y dimensionalidad. . . . .	5
2.3. Criterios de estabilidad estructural para perovskitas simples y dobles. . . . .	6
2.4. Regiones del espectro electromagnético. . . . .	7
2.5. Características de dispersión de Rayleigh, Raman-Stoke y Raman anti-Stoke. . . . .	8
3.1. Reactivos utilizados en la síntesis. . . . .	11
3.2. Equipos utilizados para la síntesis y caracterización del compuesto. . . . .	11
4.1. Energía de <i>band gap</i> para las muestras seleccionadas $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x = 0, 1.0, 6.0, 10.0$ y $16.0$ mol %). . . . .	20
4.2. Colorimetría CIE 1931 para el sistema $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ ( $x = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$ % mol). . . . .	22
4.3. Tiempo promedio ( $\tau_{ave}, ms$ ), eficiencia de transferencia de energía ( $\eta$ ), razón de transferencia de energía para una interacción dipolo-dipolo ( $\gamma_6$ ), y distancia de interacción crítica ( $R_c$ ) estimada según los modelos de IH y Blasse. . . . .	24



# Capítulo 1

## Introducción

A finales del siglo XVIII y principios del siglo XIX, Gustav Rose y el químico alemán Eilhard Mitscherlich (1794 - 1863) proponen que compuestos cristalinos con simetría espacial y bases atómicas similares son isomorfos [1]. Este concepto fue fundamental para el estudio de minerales cristalinos y para determinar el peso atómico de muchos elementos. Con el marco teórico propuesto por Gustav y colaboradores [1], en 1839, se realizó una caracterización de 117 minerales entre ellos el  $CaTiO_3$ . Este mineral fue estudiado a profundidad por Rose, quién nombra al mineral como perovskita en honor a Lev Aleksevich Perovski [2]. Posteriormente, en 1926, el geoquímico Víctor Goldschmidt caracteriza la estructura cristalina del  $CaTiO_3$  por primera vez [3]. En este trabajo se formula el conocido factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ). La regla de Goldschmidt postula que el isomorfismo completo sólo es posible entre átomos cuyos radios iónicos no difieran más de un 10-15 % [1]. Este parámetro como indicador de la estabilidad de la estructura cristalina iónica en general, se debe encontrar entre 0.8 y 1.0 para que las perovskitas sean estables [4]. La fórmula general de una perovskita es  $ABX_3$ , el catión A puede ser Cs, Rb, K, el catión B puede ser diversos cationes metálicos como, Pb, Ge, Sn, Cu y X es un halógeno como Cl, Br, I y O [4,5,6]. En general, la estructura cristalina de una perovskita se compone de una red tridimensional de octaedros  $BX_6$  conectados por las esquinas, y los cationes  $A^{n+}$  están coordinados por 12 iones X, ocupando sitios llamados cub-octaédricos. La estructura perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes  $A^{n+}$  y  $B^{m+}$  mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y mediante distorsiones dentro de los mismos octaedros [7]. El ejemplo más popular de perovskita es el  $CsPbBr_3$ . Esta perovskita se ha investigado ampliamente como material centellador, ya que poseen un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia cercano al 100 % [8,9,10]. Sin embargo, esta perovskita contiene plomo, elemento de alta toxicidad para el medio ambiente y la población [11]. Diversas investigaciones indican que la contaminación de los iones de plomo en el suelo y las fuentes de agua es permanente lo que genera un impacto negativo a la supervivencia humana, comprometiendo los sistemas nerviosos, digestivo y sanguíneo [11]. En contacto con disolventes polares como el agua, puede convertirse en un carcinógeno [12]. En respuesta a la necesidad de nuevos materiales estables y libres de plomo, las investigaciones recientes centran esfuerzos en la búsqueda de perovskitas libres de plomo [13]. Una alternativa para la producción de perovskitas libres de plomo es la sustitución parcial de cationes  $A^{n+}$  y  $B^{m+}$ . Cuando dos cationes distintos B y B' se distribuyen en los sitios octaédricos, lo pueden hacer de forma desordenada u ordenada. En este último caso se presentan dos subredes entrecruzadas de octaedros  $BX_6$  y  $B'X_6$  distinguibles, formando una estructura denominada como perovskita doble [7]. En este punto es conveniente resaltar que existen diferentes tipos de perovskitas, las cuales pueden clasificarse de acuerdo a su dimensionalidad, es decir el número de uniones entre los octaedros que las componen. Estas incluyen perovskitas: (i) 3D donde los octaedros se conectan mediante sus seis vértices abarcando un volumen específico, (ii) 2D los octaedros se conectan por cuatro de sus vértices de tal manera que forma planos, (iii) 1D los octaedros se conectan por 2 de sus vértices definiendo

cadenas lineales de octaedros, (iv) 0D donde los octaedros no se conectan por ningún vértice [14]. El ejemplo más común de perovskitas dobles es  $Cs_2AgBiBr_6$ , perovskita 3D que presenta una estabilidad a largo plazo en condiciones ambientales, proporcionando combinaciones alternas de materiales que excluyen elementos tóxicos [15]. En particular, las dobles perovskitas de este tipo son de gran interés ya que pueden almacenar más energía que las perovskitas simples [16], además pueden ser utilizados en aplicaciones de centelladores [5], celdas solares [17], sensores [18] y diodos emisores de luz. Actualmente la perovskita doble 2D  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  fue recientemente sintetizada por H. Xu et al. [8] mediante el método hidrotermal. En su estudio demuestran que la perovskita  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  presenta una tenue emisión con un rendimiento cuántico fotoluminiscente del 11 % [8]. Posteriormente, al ser dopada con diferentes concentraciones de  $Mn^{2+}$  la perovskita aumenta significativamente su eficiencia cuántica luminiscente alcanzando 98.52 % [8]. Este comportamiento convierte a la perovskita  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  en un candidato de gran potencial para ser probada por diferentes dopantes y ser candidata para utilizarse en diversas aplicaciones como, centelladores o diodos emisores de luz [8]. Como inconveniente, en el trabajo de H. Xu se utiliza el método hidrotermal, técnica conocida por su largo tiempo de síntesis, comprendiendo entre decenas a cientos de horas, también se corre un gran riesgo de explosión durante su elaboración por la alta presión en las autoclaves utilizadas. Además, produce un contenido considerable de residuos de solventes. Estos inconvenientes lo hacen poco atractivo para su escalamiento industrial. Tomando en consideración lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo de tesis se buscarán las condiciones de síntesis mecanoquímicas que optimicen tiempos de síntesis, escalabilidad y una metodología eco-amigable (libre de solventes). La estructura cristalina se resolverá mediante difracción de rayos X. Los modos de vibración se determinarán a través de espectros Raman. Finalmente, se evaluarán sus propiedades fotoluminiscentes mediante la espectroscopia de excitación y emisión. Se medirá el tiempo de vida luminiscente. Con la correlación de la información se determinará la relación entre la concentración de  $Mn^{2+}$  y la respuesta óptica del material que definirá las posibles aplicaciones del material.

## Capítulo 2

# Marco teórico

La ciencia de materiales busca comprender, diseñar y optimizar las propiedades de los materiales. Esta rama de la ciencia presenta un enfoque multidisciplinario donde convergen la física, química e ingeniería. En la actualidad, los esfuerzos de diversas investigaciones se centran en aplicaciones tecnológicas emergentes. Estas pueden clasificarse en función de los mecanismos de activación, mecánica (piezoelectricidad, autoensamblaje) [19,20], térmica (termoeléctricos, colorantes termocrómicos) [21,22], magnética (hipertermia, espintrónica, magnetocalórica) [23-25], química (catalizadores inteligentes, recubrimientos auto regenerativos, adsorbentes para captura de contaminantes) [26-28], electrónicos (memristores, baterías inteligentes) [29,30] y óptica (celdas solares, LEDs, WLEDs) [17,31,32]. En el presente capitulo se presentan los fundamentos teóricos esenciales detrás de las técnicas de caracterización.

### 2.1. Estados de agregación de la materia

Una metodología conceptual de gran utilidad es imaginar a los átomos/moléculas como esferas duras rígidas, y en función de los grados de libertad que experimenten pueden clasificarse en los estados de agregación conocidos gas, líquido y sólido. La tabla 2.1 presenta algunas de las características más relevantes de estos estados:

Tabla 2.1: Características de los estados de agregación de la materia.

Estado de agregación de la materia				
Características	Gas	Líquido	Sólido	Ref.
Distancia intermolecular promedio (Å)	~ 30.0	~ 3.0	~ 1.5	[33-36]
Volumen	Indefinido	Indefinido	Definido	[33-36]
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.001-0.01	0.7-1.5	1.0-20.0	[33-36]
Trayectoria libre media (Å)	~ 10 <sup>3</sup>	~ 1	< 1 (vibración)	[33-36]

### 2.2. Materiales sólidos

De entre los tres estados de agregación de la materia, los materiales sólidos se destacan por su versatilidad de fabricación, manipulación y la amplia gama de aplicaciones [37-40]. Los materiales sólidos en general son clasificados como sólidos amorfos (presentan orden a corto alcance y son

isotrópicos) y cristalinos (presentan orden a corto y largo alcance, son anisotrópicos). En este trabajo nos centraremos en el estudio de sólidos cristalinos; por lo que, a continuación describiremos los elementos teóricos conceptuales para su estudio.

Los sólidos cristalinos se caracterizan por presentar una estructura ordenada y periódica en la base (conjunto de átomos y moléculas que componen el medio material) que los constituyen. Debido a esta peculiar característica a lo largo de la historia se ha desarrollado una base teórica para su estudio. Se define de forma matemática a la red cristalina como un “conjunto de puntos dispuestos de forma periódica en el espacio” [41]. En tres dimensiones la red es descrita desde un punto arbitrario  $r'$ , por la combinación lineal de tres vectores ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ) de traslación:  $\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$ , donde ( $u_1, u_2, u_3$ ) son escalares [42,43]. Esta herramienta teórica en combinación con el conocimiento de la base de átomos o moléculas que constituyen el sólido, nos permite describir la estructura cristalina [37,42]: Estructura cristalina = red + base. Es evidente que estudiar los componentes de una base que se repiten de forma infinita en las tres direcciones espaciales mediante la definición de red es un reto, por lo que en la literatura se definen conceptos adicionales para facilitar su estudio y son resumidos a continuación. Se define como celda unitaria al “paralelepípedo más pequeño definido por ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ )” [42], y además de todas las celdas unitarias posibles. Se define como celda primitiva a “la celda unitaria que contiene exactamente un punto de red” [41]. Tomando en consideración estas definiciones se logran clasificar 7 sistemas cristalinos, que a su vez dan lugar a 14 redes de Bravais, 32 grupos de simetría, 11 clases de Laue y 230 grupos espaciales. Un diagrama de flujo para clasificar sistemas cristalinos es presentado en la Figura 2.1.

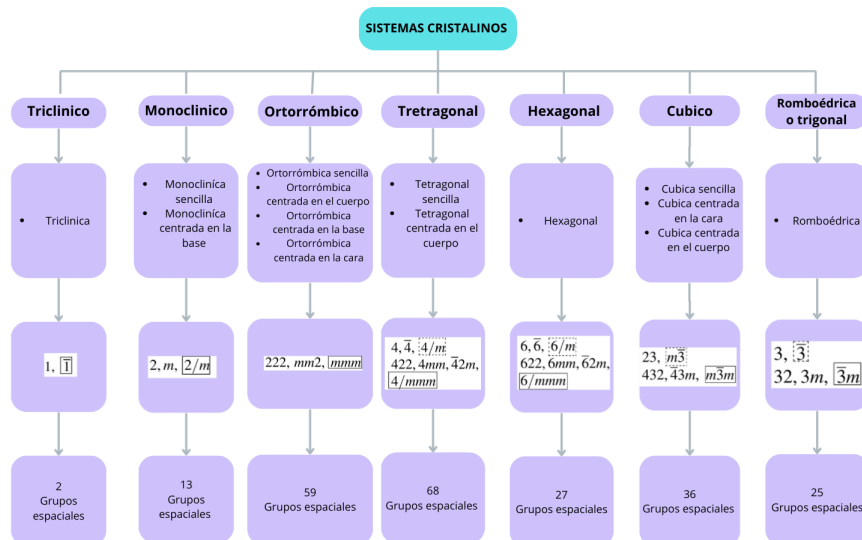


Figura 2.1: Diagrama de clasificación de sistema cristalino, primera fila son los sistemas cristalinos, segunda fila son las redes de bravais, tercera fila a los grupos de simetría, donde los encerrados en cuadros punteados o continuos son las clases de Laue, última fila son los grupos espaciales que se encuentran en cada sistema cristalino [37,44].

## 2.3. Perovskitas

Un caso muy interesante de sólidos cristalinos, son las denominadas perovskitas, nombradas de esta manera en homenaje al mineralogista Lew A. Perovski, Gustav Rose descubrió el mineral  $CaTiO_3$

[1,7]. Las perovskitas convencionales son descritas por la fórmula química  $ABX_3$ . En general, los átomos/moléculas relacionadas a cada componente son  $A = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, CH_3NH_3$ ,  $B = Pb^{2+}, Sn^{4+}$  y  $X = Cl, Br, I$ , por mencionar algunos [4-6]. La estructura ideal de una perovskita  $ABX_3$  es descrita por un sistema cristalino cúbico (C) con un grupo espacial Pm3m. Si se toma en consideración un cubo perfecto, el catión A ocuparía el centro; los cationes B ocuparían los vértices del cubo y, a su vez formarían octaedros  $[BX_6]$  con los aniones X los cuales ocuparían los centros de las aristas, un bósquejo de la estructura de la perovskita es presentado en la Figura 2.2. Una generalización de las perovskitas convencionales  $ABX_3$ , es el caso de las perovskitas dobles compuestas con la fórmula general  $A_2B'B''X_6$ . Para este caso, los cationes B' y B'' se alternan de manera regular a lo largo de la red cristalina, este reordenamiento duplica el periodo en la red, por lo que pasa a ser descrito por un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (FCC) con un grupo espacial Fm3m.

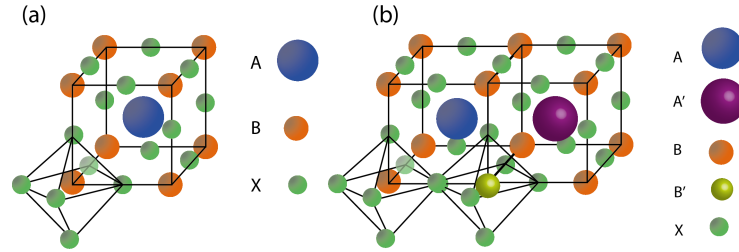


Figura 2.2: (a) Estructura de una perovskita simple. (b) Estructura de una perovskita doble. Adaptado de [45].

En general, existen varias formas para clasificar a las perovskitas dobles. En la Tabla 2.2 se presenta la clasificación de las perovskitas dobles en términos de su dimensionalidad definida como “el número de direcciones espaciales 0D, 1D, 2D y 3D, en la que los octaedros  $[BX_6]$  se conectan entre sí compartiendo vértices, y por los orbitales de los cationes B” [14,46].

Tabla 2.2: Clasificación de las dobles perovskitas por tipo de orbitales de los cationes B y dimensionalidad.

Dimensión	Tipo de orbitales B	Fórmula general	Ejemplo	Ref.
3D	d-d		$Sr_2FeMoO_6$	[47]
	d-p	$A_2B'B''X_6$	$Cs_2AgBiBr_6$	[48]
	p-p		$Cs_2InSbCl_6$	[49]
2D	d-d		$(BA)_2CuCl_4$	[50]
	d-p	$L_4A_{n-1}B'_nB''_nX_{3n+1}$	$(PEA)_4AgBiI_8$	[51]
	p-p		$(PEA)_2PbI_4$	[52]
1D	d-d	$LB'B''X_6$	$CsVF_4$	[53]
	d-d		$(TBA)_2MnBr_4$	[54]
0D	d-p	$L_2B'B''X_8$	$Cs_2AgBiBr_6$	[55]
	p-p		$CsPbBr_3$	[56]

Hasta el momento hemos mencionado algunas de las características teóricas y estructurales de las perovskitas, pero es de resaltar que a pesar de que algunos compuestos cumplan con la

formulación química y estructural estos no son estables. En esta dirección se han desarrollado criterios de tolerancia para determinar si la síntesis de un compuesto es viable y son descritos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Criterios de estabilidad estructural para perovskitas simples y dobles.

Criterio	Formulación	Perovskita simple	P. doble	Ref.
Factor de tolerancia ( $t$ )	$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$	$0.8 < t < 1.0$	$0.8 < t < 1.0$ tomando el radio promedio $\frac{r_{B'} + r_{B''}}{2}$	[3]
Factor octaédrico ( $\mu$ )	$\mu = \frac{r_B}{r_X}$	$0.414 < \mu < 0.732$	$0.414 < \mu < 0.732$ aplicando a cada catión $B'$ y $B''$ por separado	[6]
Índice de Goldschmidt ( $\tau$ )	$\tau = \frac{r_A - r_X}{\sqrt{2}((r_B - r_X) - (r_A - r_X))}$	$\tau < 4.18$	$\tau < 4.18$ tomando el radio promedio $\frac{r_{B'} + r_{B''}}{2}$	[6]
Diferencia de radios en sitio $B$	$\Delta r_B = r_{B'} - r_{B''}$	—	$0.1 > \Delta r_B > 0.2 \text{ \AA}$	[57]

## 2.4. Perovskita $Cs_2CdBr_2Cl_2$

Entre las perovskitas dobles, recientemente, se reportó la síntesis de la perovskita doble  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  sintetizada por el método hidrotermal [8]. Se reporta que el sistema cristalino de  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  corresponde con un sistema tetragonal con un grupo de simetría puntual  $I4/mmm$ . La estructura de  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  está compuesta por planos definidos por la unión de unidades octaédricas  $[Cd(Br/Cs)_6]$  espaciados mediante cationes de  $Cs^+$ , su descripción estructural indica que es una estructura 2D categorizada como una estructura de tipo Ruddlesden-Popper, esta perovskita exhibe una tonalidad blanca y, cuando se impurifica con  $Mn^{2+}$  y se estimula con luz ultra violeta, genera emisiones de tonalidad naranja.

## 2.5. Interacción de radiación con la materia

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es fundamental para comprender las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales. Aunque la radiación incluye campos eléctrico y magnético, es el campo eléctrico el que domina en la mayoría de los procesos, al acoplarse directamente con cargas y dipolos. Este acoplamiento da lugar a fenómenos como absorción, emisión y dispersión de luz, que son base de diversas técnicas espectroscópicas. Cuando una onda electromagnética llega a una superficie metálica pulida ocurre el fenómeno de reflexión, si la onda interactúa con un material transparente como el agua o el vidrio ocurre la refracción (la luz cambia de dirección dependiendo el índice de refracción). Cuando la onda atraviesa por un agujero o rendija muy pequeña, o interactúa con materiales de diferentes tamaños y muy delgados, se observa el fenómeno de difracción. Si la onda choca con partículas muy pequeñas, ocurre la dispersión.

Cuando los átomos, las moléculas y los materiales interactúan con la radiación electromagnética y dependiendo de la frecuencia de la onda, ocurren diferentes procesos, en los cuales, el núcleo, el electrón o los átomos absorben los fotones y ocurre una transición cuantizada desde los estados fundamentales a los estados excitados, a estos estados corresponde un nivel de energía y de igual manera pueden ocurrir los procesos de emisión de fotones desde los estados excitados a los estados fundamentales [58-62]. En la Tabla 2.4 se muestran las diferentes regiones del espectro electromagnético.

Tabla 2.4: Regiones del espectro electromagnético.

Región	Frecuencia (Hz)	Longitud de onda $\lambda$ (m)	Energía del fOton (eV)
Rayos gama	$\sim 10^{19} - 10^{22}$	$\sim 10^{-11} - 10^{-14}$	$10^{19}$
Rayos x	$\sim 10^{17} - 10^{20}$	$\sim 10^{-8} - 10^{-11}$	$10^5$
Ultravioleta	$\sim 10^{15} - 10^{17}$	$\sim 10^{-6} - 10^{-8}$	$10^3$
Visible	$\sim 10^{14} - 10^{15}$	$\sim 4 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-6}$	1
Infrarrojo	$\sim 10^{11} - 10^{14}$	$\sim 10^{-3} - 10^{-5}$	$10^{-3}$
Microondas	$\sim 10^9 - 10^{11}$	$\sim 10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-5}$
Ondas de radio	$\sim 10^3 - 10^9$	$\sim 10^5 - 10^{-1}$	$10^{-10}$
Corriente alterna	$\sim 10^2 - 10^3$	$\sim 10^7 - 10^5$	$10^{-15}$

## 2.6. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son de gran importancia ya que nos permite comprender la estructura y propiedades de los materiales en estudio, permitiendo así, el desarrollo de materiales eficientes, seguros y duraderos. En particular, nos centraremos en difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, reflectancia difusa, fotoluminiscencia (excitación y emisión), colorimetría y tiempos de vida media.

### 2.6.1. DRX

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, la estructura del mismo hace que los rayos sean reflejados en cada uno de los planos de la red cristalina, produciéndose fenómenos de difusión o dispersión. Los rayos difundidos generan procesos de interferencia [63]. Si el desfase entre rayos corresponde a media longitud de onda se produce interferencia destructiva, mientras que, si corresponde a una longitud de onda entera, ocurre una interferencia constructiva, generando el fenómeno de difracción [37,63]. Este fenómeno no es aleatorio, sino que requiere del cumplimiento de la ley de Bragg descrita por la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{2.1}$$

donde "d" es la distancias interplanar, " $\theta$ " es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original, "n" es el orden de la difraccion y " $\lambda$ " es la longitud de onda de los rayos X ( $\sim 1.54 \text{ \AA}$ ). Esta técnica nos ayudará a analizar la estructura y composición de los materiales, ver figura 2.3.

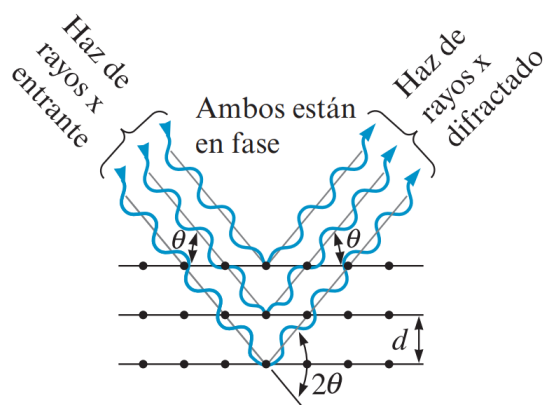


Figura 2.3: Esquema de la ley de Bragg, tomado de [37].

### 2.6.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva utilizada para el análisis cualitativo de materiales orgánicos e inorgánicos [64]. Se hace incidir un haz monocromático de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra, dispersándose de 3 maneras diferentes ( $\nu_f$ ) (ver Tabla 2.5), provocando un cambio de frecuencia. Estos cambios nos permiten identificar y caracterizar distintos compuestos mediante los modos vibraciones obtenidos.

Tabla 2.5: Características de dispersión de Rayleigh, Raman-Stoke y Raman anti-Stoke.

Tipo de dispersión	Naturaleza del choque	Relación de frecuencias del fotón	Cambio energético	Estado final de la molécula
Rayleigh	Elástico	$\nu_0 = \nu_f$	No hay cambio de energía	Permanece en el mismo estado
Raman-Stokes	Inelástico	$\nu_0 > \nu_f$	La molécula gana energía	Estado vibracional o rotacional más alto
Raman anti-Stokes	Inelástico	$\nu_0 < \nu_f$	La molécula pierde energía	Decae a un estado vibracional o rotacional más bajo

### 2.6.3. Reflectancia difusa.

La espectroscopía de reflectancia difusa (RD) es una técnica óptica no destructiva, utilizada especialmente en materiales que son difíciles de medir, como el carbón, polvos o sólidos con superficies rugosas que presentan reflexión difusa. Esta espectroscopía es un análisis directo [62]. Se utiliza el modelo de Kubelca-Munk (KM) para comprender la dispersión de la luz, estos incluyen a analizar resultados RD y estimar la energía de la banda prohibida óptica de acuerdo a la metodología de Tauc [65], permitiendo establecer si el material es conductor, semiconductor o aislante. La reflectancia se define como  $J/I$  donde  $J$  es la luz reflejada e  $I$  es la luz incidente. Si la muestra tiene espesor infinito ( $L \rightarrow \infty$ ) el modelo KM permite calcular la relación entre los coeficientes de absorción ( $K$ ) y dispersión ( $S$ ):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

Se define así la función de Kubelka-Munk:  $F(R) = K/S$ , la cual es adimensional. La dispersión ocurre en el material debido a su inhomogeneidad. Si la inhomogeneidad es mucho menor que la longitud de onda ( $d \ll \lambda$ ) se tiene la siguiente relación  $s \propto E^4$ , en el caso opuesto ( $\lambda \ll d$ ) se tiene  $s \propto E^2$  [65]. Para los semiconductores, la absorción se debe a las transiciones entre bandas y el coeficiente de absorción puede expresarse como:  $a(E) \propto A(E - E_g)^p$  donde  $E_g$  es llamado energía de brecha de banda óptica,  $E$  es la energía del fotón,  $A$  es la constante de proporcionalidad independiente de la energía del fotón [65]. En particular,  $p=2$  se utiliza para describir transiciones permitidas por dipolos que ocurren en una brecha de banda directa, en el caso de  $p=1/2$  se describen transiciones dipolares que ocurren en una brecha indirecta, más aún:

$$(F(R) \times E)^p = A(E - E_g) \tag{2.3}$$

#### 2.6.4. Fotoluminiscencia (excitación y emisión)

Las transiciones electrónicas se pueden producir por variaciones de la temperatura o por incidencia de radiación de electromagnética [66]. Existen diferentes técnicas luminiscentes, en particular nos centraremos en fotoluminiscencia. Esta espectroscopia consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático, provocando que pase de su estado fundamental a un estado excitado [66,67]. En este estado las moléculas sufren una pérdida de energía no radiativa a través de transiciones internas. Al fenómeno de liberación de esta energía se le denomina fotoluminiscencia (FL) [67]. El espectro fotoluminiscencia consta de un espectro de excitación (Ex) y de emisión (Em) que reflejan la estructura de los niveles electrónicos del estado fundamental y excitados, respectivamente [67]. Al espectro Ex normalmente se le denomina espectro de absorción ya que genera la transición de los electrones de un estado base a un estado de mayor energía [67].

#### 2.6.5. Colorimetría CIE 1931

El color es un atributo de sensación visual, y la apariencia del color de los objetos depende de 3 componentes, una fuente de luz, el objeto y un observador [68]. La colorimetría se define como la medición del color, es por eso que la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) ha desarrollado un sistema que permite la especificación de coincidencias de color, utilizando los colores primarios RGB transformándolos a un conjunto primario imaginario X, Y, Z, llamados valores triestímulos, donde sus longitudes de onda son de 700 nm, 546.1 nm y 435.8 nm, respectivamente. Las funciones de coincidencia de color para los primarios XYZ,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  respectivamente son [68]:

$$X = k \int \Phi(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \tag{2.4}$$

$$Y = k \int \Phi(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \tag{2.5}$$

$$Z = k \int \Phi(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \tag{2.6}$$

donde  $k$  es una constante de normalización, la función  $\Phi(\lambda)$  es la distribución de potencia espectral del estímulo,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  y  $\bar{z}(\lambda)$  son las funciones de correspondencia del color. El CIE define funciones de igualación de color en un rango de 360 nm a 730 nm en incrementos de 1 nm. A partir de las ecuaciones anteriores es posible obtener las coordenadas de cromaticidad ( $x, y, z$ ) ecuación 2.7 que nos sirven para identificar un color en un diagrama de cromaticidad [68]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}, z = \frac{Z}{X + Y + Z} \tag{2.7}$$

### 2.6.6. Tiempos de vida media

El tiempo de vida de la fluorescencia  $\tau$  de un conjunto de moléculas es el tiempo promedio que tarda una molécula en pasar de una multitud de estados excitados fluorescentes a estados inferiores, si la relajación es constante en el tiempo se obtiene la ley de decaimiento exponencial [69,70]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.8)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad fluorescente como función del tiempo  $t$ ,  $I_0$  es la intensidad fluorescente inicial  $\tau$  que hace referencia al tiempo de decaimiento o tiempo de vida de luminiscencia. Generalmente, el tiempo de vida medio puede definirse mediante un modelo estocástico según la ecuación 2.9:

$$\tau_{ave} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)dt} \quad (2.9)$$

donde  $I(t)$  representa la intensidad de emisión en función del tiempo. Adicionalmente, se puede estudiar las dinámicas de interacción eléctrica entre un ión donador (d) y un ion aceptor (a) según el modelo de Inokuti-Hirayama descrito por la ecuación 2.10:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_s \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/s}\right) \quad (2.10)$$

donde  $\tau_0$  es el tiempo promedio de la muestra con el mínimo de concentración dopante, para el cual se asume no existen relajaciones cruzadas,  $\gamma_s$  es un parámetro que describe la razón de transferencias de energía para interacciones dipolo-dipolo ( $s=6$ ), dipolo-cuadrupolo ( $s=8$ ) y cuadrupolo-cuadrupolo ( $s=10$ ).

#### Modelo de Blasse

El modelo de blasse permite explorar la interacción de los iones de  $Mn^{2+}$  a altas concentraciones de dopaje descrito por la ecuación 2.11:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z}\right)^{1/3} \quad (2.11)$$

donde  $R_c$  es la distancia crítica de transferencia de energía,  $V$  es el volumen de la celda cristalina,  $x_c$  es la mejor concentración de dopaje,  $Z$  representa el número de cationes reemplazables en la celda cristalina [71].

## 2.7. Propuesta del trabajo

En este trabajo de tesis se optimizará la síntesis por un método mecanoquímico del compuesto  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  y se analizará la estructura cristalina mediante difracción de rayos X, los modos de vibración mediante espectros Raman. Se determinará la energía de la banda prohibida óptica mediante reflectancia difusa, se medirán y analizarán la fotoluminiscencia a través de los espectros de emisión y excitación. Se valorarán las características fotométricas mediante la metodología CIE 1931, y finalmente se estudiará los tiempos de vida media según el modelo de Inokuti-Hirayama.

## Capítulo 3

# Metodología experimental

Para sintetizar el compuesto  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  se utilizó el método de molienda mecánica (síntesis mecanoquímica). Este método consiste en transmitir la energía mecánica necesaria a los reactivos para producir una reacción en los reactivos de partida [72]. A continuación, se describirá la instrumentación, reactivos y metodología experimental que se utilizaron para la síntesis del compuesto  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ .

### 3.1. Instrumentos de medición y reactivos

Los reactivos necesarios para la síntesis se presentan en la tabla 3.1. Los equipos utilizados para la caracterización del fósforo se presentan en la Tabla 3.2 junto con su respectiva marca y modelo.

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en la síntesis.

Reactivo	Peso molecular (gr/mol)	Marca	Pureza (%)
$Cs_2Br_2$	425.6196	Sigma-Aldrich	99.99
$CdCl_2$	183.318	Sigma-Aldrich	99.99
$MnCl_2$	197.91	Química Mercurio	99.00

Tabla 3.2: Equipos utilizados para la síntesis y caracterización del compuesto.

Nombre de la medición	Equipo utilizado	Marca	Modelo
DRX	Difractómetro de rayos X	Bruker	Bruker D8
Espectroscopia Raman	Microscopio Raman	HORIBA	LabRam HR
Reflectancia difusa	Espectrómetro UV vis	Agilent	Cary 5000
Excitación	Espectrofluorómetro	Edinburgh	FLS 1000 (lámpara xenón 450 W)
Emisión	Espectrofluorómetro	Edinburgh	FLS 1000 (lámpara xenón 450 W)
Eficiencia cuántica luminiscente	Espectrofluorómetro	Edinburgh	FLS 1000 (lámpara de xenón 450 W)
Tiempos de vida	Espectrofluorómetro	Edinburgh	FLS 1000 (lámpara pulsada)

## 3.2. Proceso experimental

El proceso comienza con la selección de precursores, enseguida se realiza el cálculo de la estequiometría y pesado correspondiente de los compuestos. Estos reactivos son introducidos en un cilindro de ágata junto con perlas del mismo material, las cuales deben ser idénticas en cada cilindro (misma cantidad y tamaños). El dispositivo proporciona la energía necesaria para la reacción, la cual se transmite al polvo como energía mecánica por efecto de colisiones y rozamiento entre esferas-esferas y esferas-pared del interior del cilindro (ver Figura 3.1). Una vez superada la energía de activación, se produce la reacción química, llevándose a cabo la síntesis [72].

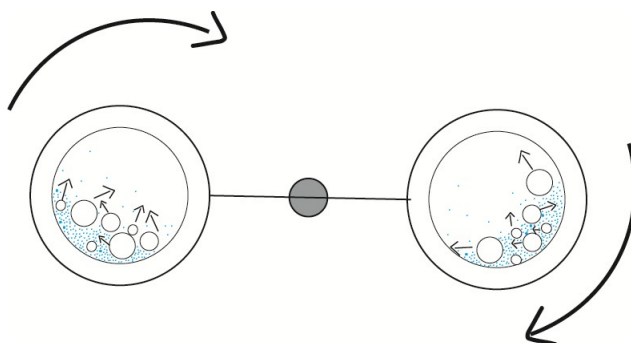
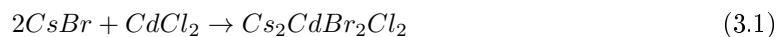


Figura 3.1: Diagrama de frascos y esferas de ágata durante la síntesis por molienda mecánica.

La estequiometría propuesta es obtenida a partir de la siguiente reacción química:



Se incorpora en la matriz un porcentaje molar del dopante manganeso (Mn) obtenido del reactivo cloruro de manganeso ( $MnCl_2$ ) en sustitución de un porcentaje molar de cadmio (Cd), obteniendo la fórmula  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 16\%$  mol). Los reactivos de la matriz se pesan en una báscula digital de cuatro cifras significativas a temperatura ambiente y se colocan en un recipiente con esferas, ambos de ágata. El reactivo correspondiente al dopante se coloca en el mismo. Los recipientes son colocados en un molino planetario (ver Figura 3.2) y operado bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad: 200 rpm.
- Tiempo: 60 min.
- Intervalos de giro: 20 s.

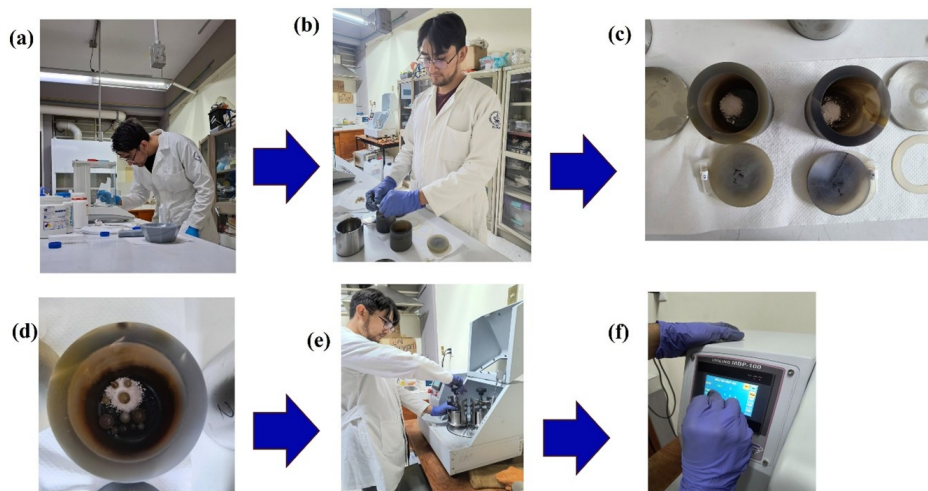


Figura 3.2: (a) Pesado de reactivos, (b) colocación de reactivos en los frascos de ágata, (c) reactivos puestos en el frasco de ágata (d) colocación de esferas de ágata en el frasco (e) colocación de recipientes en la molienda mecánica (f) programación de molienda.

### 3.3. Descripción de las muestras

Los compuestos obtenidos son presentados en la figura 3.3(a) donde se disponen de izquierda a derecha, empezando con la matriz hasta alcanzar una concentración de 16% de  $Mn^{2+}$ , al ser iluminados con una luz natural, presentan una coloración blanca, en el apartado (b) las muestras son iluminadas con una luz ultravioleta de 254 nm donde se observa que presentan una emisión de color naranja.

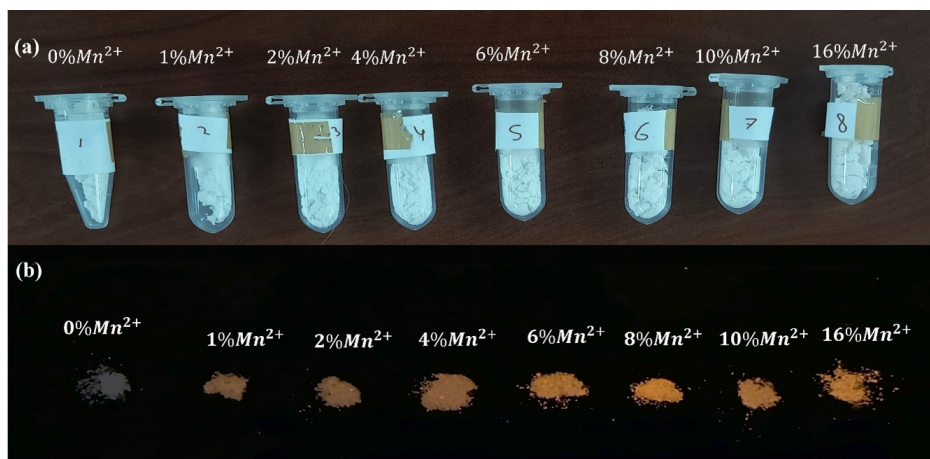


Figura 3.3: (a) Muestras de  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$  % mol) iluminadas con luz natural (b) Muestras de  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$  % mol) iluminadas con luz ultravioleta de 254 nm.

## 3.4. Descripción instrumental

### 3.4.1. Difracción de rayos X

Los difractómetros de rayos X constan de tres partes esenciales, un tubo generador de rayos X, un porta muestras y un detector de rayos X (ver figura 3.4) [73].

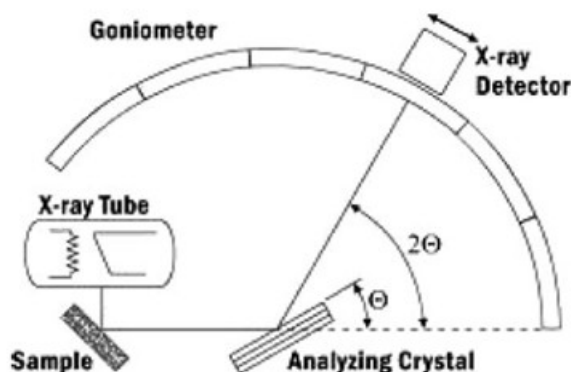


Figura 3.4: Esquema de un difractómetro de rayos X tomado de [73].

Los rayos X son generados en un tubo de rayos catódicos, cuando partículas de muy poca masa, eléctricamente cargadas y con elevada energía sufren una desaceleración al chocar con un objeto, parte de la energía producida en el choque se transforma en radiación X (1 %) y el resto en calor [63,73]. En el tubo de rayos catódicos se presenta una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. El cátodo es el generador de electrones y suele ser un filamento wolfrano o de platino, el ánodo es la placa contra la que chocan los electrones, normalmente es de cobre [63]. La geometría de un difractograma está diseñada para que la muestra pueda girar en la trayectoria del haz de rayos X colimado en un ángulo  $\theta$ , mientras que el detector de rayos X está montado en un brazo para recoger los rayos X difractados y gira en un ángulo de  $2\theta$ . El instrumento utilizado para mantener el ángulo y girar la muestra se denomina goniómetro [73]. Cuando la geometría de los rayos incidentes satisface la ley de Bragg, se produce interferencia constructiva y aparece un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal convirtiéndola en una tasa de conteo [73]. Para utilizar esta técnica en polvos, no se necesita alguna preparación previa de la muestra, al colocarla en el portamuestras del difractograma se debe hacer de manera que tenga una superficie plana para obtener una medición correcta, también es necesario tener 1-2 mm de espesor de la muestra a medir.

### 3.4.2. Espectroscopia Raman

El proceso de medición de un espectrómetro es el siguiente, la muestra es excitada mediante un haz láser incidente, la luz es recolectada por un lente y dirigida hacia un filtro notch, este se encarga de eliminar la fluorescencia, que recibe y separa las líneas Raman de las dispersiones Rayleigh. Posteriormente, un espectrometro con una rejilla de difracción discrimina la luz dispersada Raman, según la longitud de onda, la cual será registrada por un detector. Por último, esta señal pasa a una computadora para su decodificación [74] (ver Figura 3.5). Para utilizar esta técnica las muestras no necesitan alguna preparación previa, se coloca una pequeña cantidad de polvos sobre un porta objetos de vidrio de manera que el polvo tenga una superficie plana, no es necesario que este alisado de manera perfecta ya que el láser será enfocado en un punto muy pequeño (alrededor de micrometros).

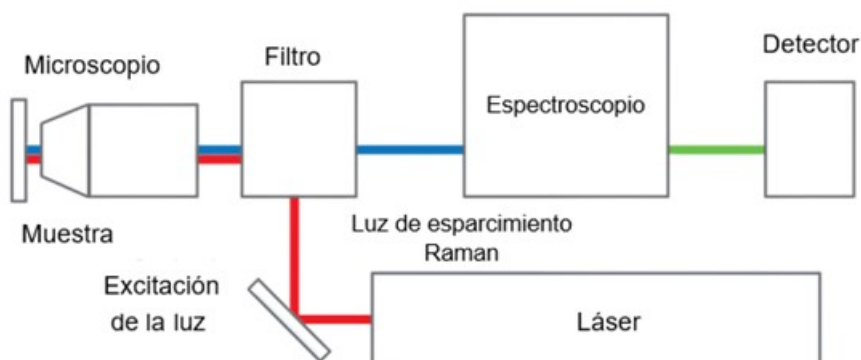


Figura 3.5: Diagrama de funcionamiento de espectroscopia Raman, tomado de [74].

### 3.4.3. Reflectancia difusa

El espectrómetro utilizado fue el UV-Vis-NIR Cary 5000 consta de 5 partes esenciales, una fuente de luz, un monocromador, un compartimiento de muestra, un detector y finalmente una esfera integradora. Primero, se calibra el detector con una muestra de politetrafluoroetileno, que refleja cerca del 100 %, una vez calibrado se introduce la muestra en un portamuestras que tiene una cavidad circular de unos pocos mm de profundidad, esta quedará en la pared de la esfera integradora, lo que garantiza una recolección eficiente de una alta proporción de radiación reflejada de forma difusa. Se hace incidir un haz de luz sobre la muestra, siendo reflejada por ella misma, la esfera integradora se encargará de recoger la luz reflejada difusamente, integrándola y enviándola al detector debidamente posicionado [75], ver Figura 3.6.

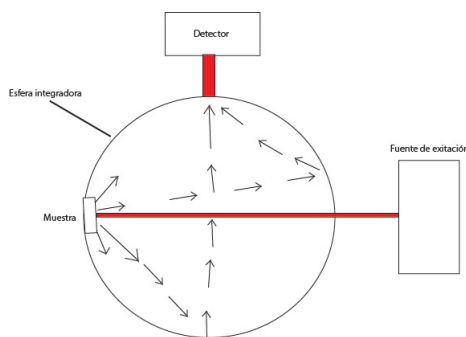


Figura 3.6: Diagrama general de una esfera integradora, adaptado de [75].

### 3.4.4. Espectroscopía de excitación y de emisión

Cuando hablamos de la señal de luminiscencia en función de la longitud de onda de la excitación y de la emisión nos referimos a espectros de emisión y de excitación, respectivamente [69]. El proceso para realizar esta medición se lleva de la siguiente manera: se hace incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra colocada de manera homogénea en un porta muestras que tiene una cavidad rectangular de pocos milímetros de espesor, la radiación luminiscente emitida se dispersa en un dispositivo espectral (denominado monocromador), un detector convierte la señal óptica en una señal eléctrica que posteriormente es procesada por dispositivos electrónicos y, finalmente, por un ordenador de control, obteniendo así un gráfico de la intensidad de luminiscencia ( $I_{lum}$ ) contra la longitud de onda de emisión [69] ver Figura 3.7.

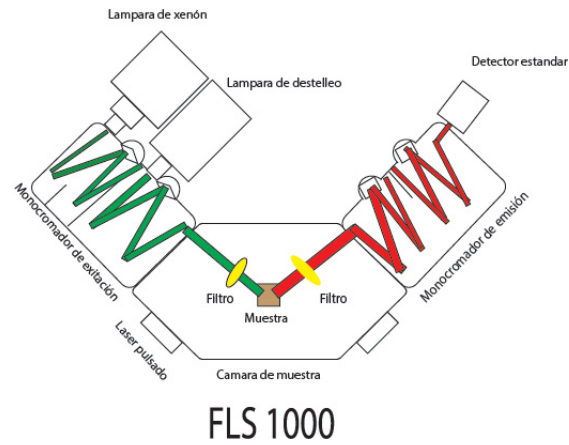


Figura 3.7: Esquema óptico del espectrofluorómetro FLS 1000, adaptado de [76].

### 3.4.5. Tiempos de vida media

Para obtener los tiempos de vida media consiste en excitar la muestra colocada de la misma manera que en los espectros de excitación y de emisión, con pulsos, la luz emitida es detectada en un fotomultiplicador, este es activado brevemente durante el decaimiento. Al variar la relación temporal entre el disparo del pulso excitado y el disparo de activación del fotomultiplicador, se puede observar la curva de acenso y decaimiento [77], ver Figura 3.8.

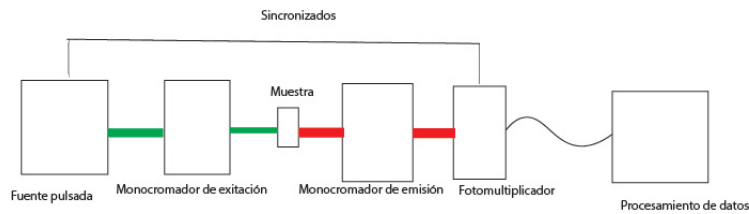


Figura 3.8: Diagrama de medición tiempo de vida medio adaptado de [76].

## Capítulo 4

# Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la difracción de rayos X (DRX), espectroscopias Raman y reflectancia difusa (RD). También, se genera un análisis exhaustivo de los espectros de excitación y emisión. A partir de los espectros de emisión, se analizan las propiedades colorimétricas de las emisiones obtenidas mediante el protocolo CIE1931 y se determinan parámetros como coordenadas de color (x, y), temperatura de color correlacionada (CCT), y purezas de color (CP). Finalmente, se discute la dinámica de las curvas de tiempos de vida y se proponen los posibles canales de transferencia de energía en el sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ .

### 4.1. Difracción de rayos X

La Figura 4.1, presenta los perfiles de difracción de las muestras seleccionadas  $Cs_2CdBr_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.94}Mn_{0.06}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.90}Mn_{0.10}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$ , en el intervalo de 10 a 70 en  $2\theta$ . Todos los espectros son comparados con la carta obtenida del archivo de información cristalográfica del compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  [8]. La banda ancha alrededor de 23 en  $2\theta$  posiblemente corresponda a una fracción amorfa de los precursores, pero también por parte del equipo ya que el difractograma utilizado es de un modelo antiguo (Bruker D8). La sustitución de  $Cd^{2+}$  por  $Mn^{2+}$  es razonable ya que presentan el mismo estado de oxidación para un sitio con coordinación CN=6 como el que ofrece el compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$ . Además, los radios iónicos del Cd ( $r=0.95 \text{ \AA}$ ) y Mn ( $r=0.83 \text{ \AA}$ ), son compatibles según su diferencia de radios iónicos ( $D_r$ ) descrita por la ecuación [78]:

$$D_r = \frac{|R_m(CN) - R_d(CN)|}{R_m(CN) \times 100\%} \quad (4.1)$$

donde  $R_m = 0.95 \text{ \AA}$  y  $R_d = 0.83 \text{ \AA}$  denotan los radios iónicos del ion que se desea sustituir (Cd) y el ion dopante (Mn), respectivamente. Para el caso del compuesto  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  se obtiene un valor de  $D_r=12.6\%$ , el cual se encuentra por debajo del 15.0% requerido para preservar la fase del compuesto original según el criterio de Hume-Rothery [79]. Finalmente, se observa que el límite de solubilidad dopante se mantiene hasta la muestra  $Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$ , para la cual se observa un cambio en la forma de algunos picos de difracción.

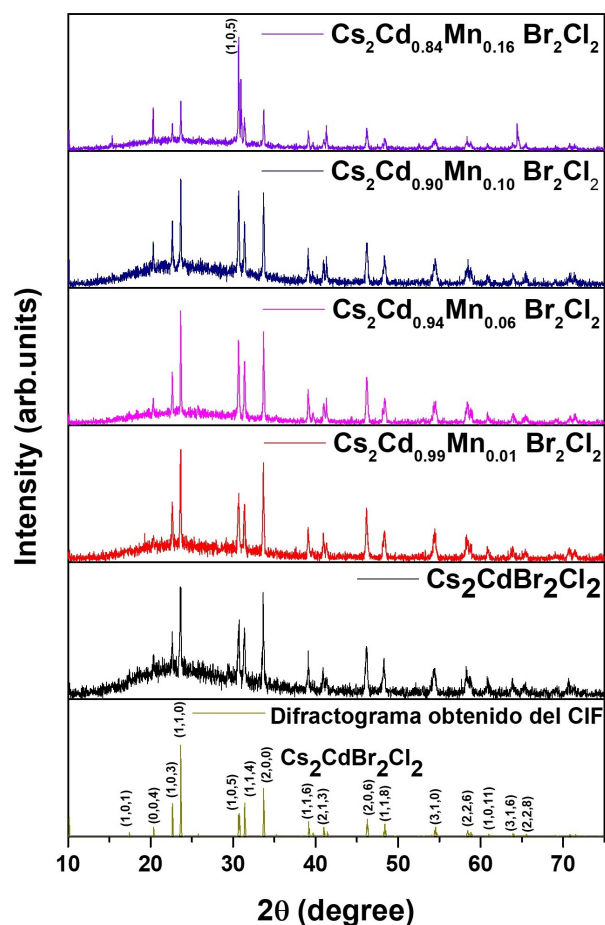


Figura 4.1: Perfiles de difracción de rayos X para muestras seleccionadas del sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=1.0, 6.0, 10.0$  y  $16.0$  mol %).

## 4.2. Espectroscopia Raman

En la Figura 4.2 (a), se presentan los espectros Raman en el intervalo de  $100$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  de las muestras del sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=0, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10$  y  $16.0$  mol %). Todos los espectros presentan una banda de alta intensidad centrada en  $129\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un modo vibracional doblemente degenerado y de centro simétrico ( $E_g$ ), relacionado a la unidad molecular octaédrica  $[CdCl_4Br_2]^{4-}$  [80]. Cabe destacar que, para mayores longitudes de onda no se encuentran modos vibracionales adicionales, lo que nos indica que la información de los modos se centra en esta banda. De igual forma se observa una disminución y ensanchamiento en el pico centrado en  $129\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que al introducir iones Mn se promueve la formación de defectos estructurales, lo que reduce la simetría local del material.

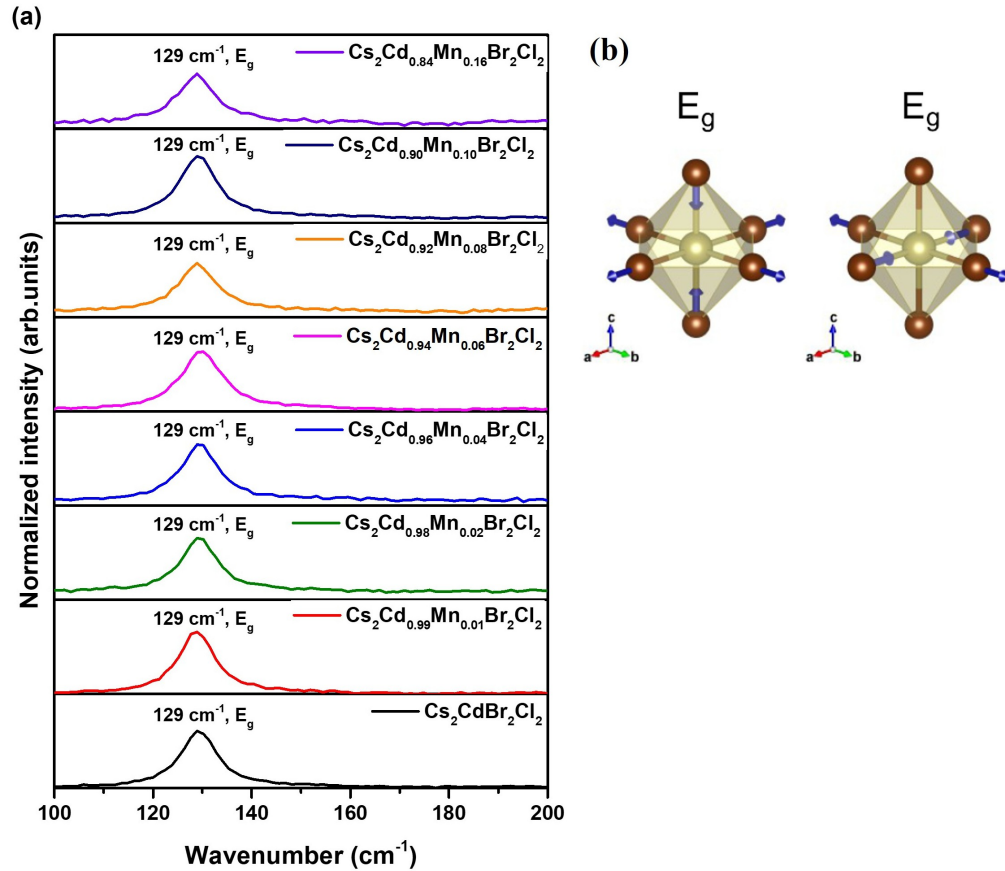


Figura 4.2: (a) Gráficas de espectroscopia Raman para diferentes concentraciones de  $Mn^{2+}$ . (b) Modo de vibración  $E_g$  doblemente degenerado y de centro simétrico, tomado de [81].

### 4.3. Reflectancia difusa

La Figura 4.3 (a) presenta las gráficas de los espectros de reflectancia difusa en el intervalo de 260 a 800 nm, para las muestras seleccionadas  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=0, 1.0, 6.0, 10.0$  y  $16.0$  mol%). Todos los espectros presentan un borde de absorción alrededor de 270 nm. Así como la presencia de cuatro bandas de absorción centradas en 326, 368, 418 y 520 nm, relacionadas con las transiciones del  $Mn^{2+}$ :  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1(P) + {}^4E_g(D)$ ,  ${}^4T_2g(D)$ ,  ${}^4A_1({}^4G) + {}^4E_g(G)$ ,  ${}^4T_1(G)$ , respectivamente. Donde el manganeso presenta una coordinación 6  $[MnBr_2Cl_4]^{4-}$  [82,83]. Para este tipo de compuestos el ion manganeso adquiere una configuración de alto spin, i.e., los cinco electrones del átomo  $Mn^{2+}$ :  $[Ar]3d^5$  se distribuyen en cada uno de los orbitales d manteniendo todos los electrones desapareados (ver Figura 13.1) [83]. Continuando con el análisis de las características optoelectrónicas, la figura 4.3 (b) presenta los gráficos de  $(F(R) \times h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  obtenidos a través de la metodología de Kubelka-Munk (KM) y Tauc (T) [64], en el rango de 2.0 a 4.6 eV. Se pueden observar algunas de las transiciones electrónicas del  $Mn^{2+}$ :  ${}^4T_1(P) + {}^4E_g(D)$ ,  ${}^4T_2(D)$ ,  ${}^4A_1({}^4G) + {}^4E_g(D)$ , así como el cambio de posición en el borde de absorción en función del contenido de Mn. De acuerdo a H.Xu et [8], el compuesto se clasifica como semiconductor con una banda prohibida indirecta. El análisis de KM y Tauc permiten determinar valores de la brecha prohibida indirecto ( $E_g^i$ ) que decrecen de 4.33 a 4.16 eV (ver Tabla 4.1). Este comportamiento se relaciona al incremento de estados asociados al  $Mn^{2+}$  dentro del  $E_g^i$ , los cuales incrementan en función de

la sustitución de  $Cd^{2+}$  por  $Mn^{2+}$ , lo que estadísticamente se refleja en la reducción del valor de  $E_g^i$ . En la Figura 4.4 se presenta un diagrama de transferencia de los niveles de energía del  $Mn^{2+}$ .

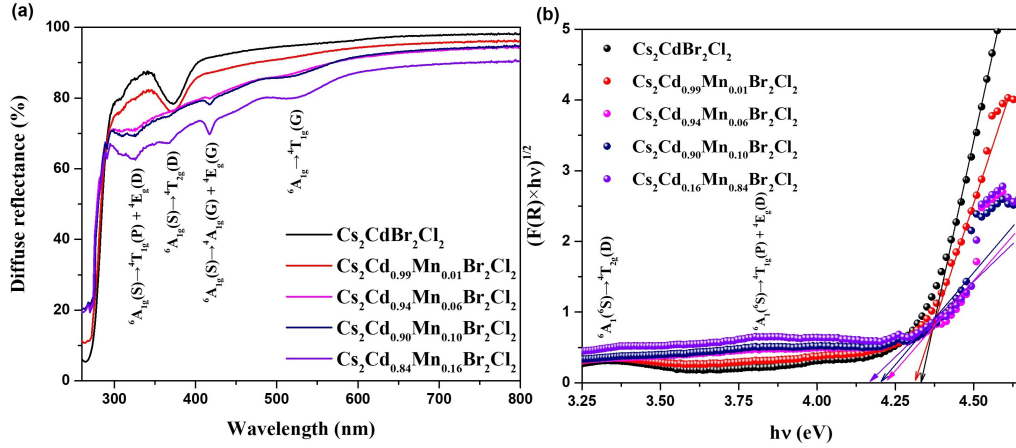


Figura 4.3: (a) Espectros de reflectancia difusa y (b) Graficas de  $(F(R) \times \nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$  de las muestras seleccionadas  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=0, 1.0, 6.0, 10.0$  y  $16.0$  mol %).

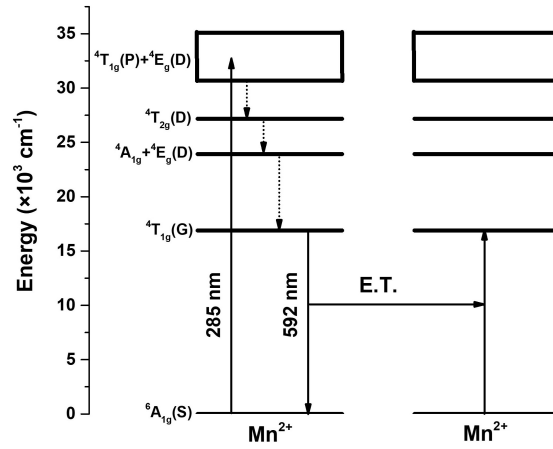


Figura 4.4: Diagrama de niveles de energía.

Tabla 4.1: Energía de *band gap* para las muestras seleccionadas  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=0, 1.0, 6.0, 10.0$  y  $16.0$  mol %).

Muestra	Band gap
$Cs_2CdBr_2Cl_2$	4.33 eV
$Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$	4.31 eV
$Cs_2Cd_{0.94}Mn_{0.06}Br_2Cl_2$	4.22 eV
$Cs_2Cd_{0.90}Mn_{0.10}Br_2Cl_2$	4.20 eV
$Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$	4.16 eV

## 4.4. Fotoluminiscencia

En la Figura 4.5 (a) se presentan los espectros de excitación de las muestras del sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ , en un intervalo de 200 a 450 nm, todos los espectros presentan cuatro bandas de excitación ubicadas en 285, 338, 358 y 418 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas del  $Mn^{2+}$ :  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1(P) + {}^4E_g(D)$ ,  ${}^4T_{2g}(D)$  y  ${}^4A_1(G) + {}^4E_g(G)$ . Se puede apreciar que la banda de excitación de mayor intensidad corresponde a 285 nm, por lo que se utilizará como longitud de onda de excitación para obtener los espectros de emisión.

En la Figura 4.5 (b) se presentan los espectros de emisión de las muestras del sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ , en un intervalo de 400 a 750 nm. Todos los espectros cuentan con un pico principal con centro en 610 nm que corresponde a la recombinación electrónica radiativa  ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  del ion  $Mn^{2+}$ [84], que es favorecida, ya que se ubica en un sitio centro simétrico de coordinación 6 de la matriz, lo que promueve una naturaleza electrónica a parcialmente permitida según Laporte. Se puede observar que la intensidad de emisión incrementa de la muestra  $Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$  hasta la muestra  $Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$ , para posteriormente atenuar su intensidad de emisión con un mínimo en la muestra  $Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$ . De este comportamiento se determina, que la muestra con mejores características luminiscentes es  $Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$ . Contenidos de  $mn^{2+}$  mayores conducen a atenuación en la luminiscencia debido al efecto de quenching (extinción por concentración).

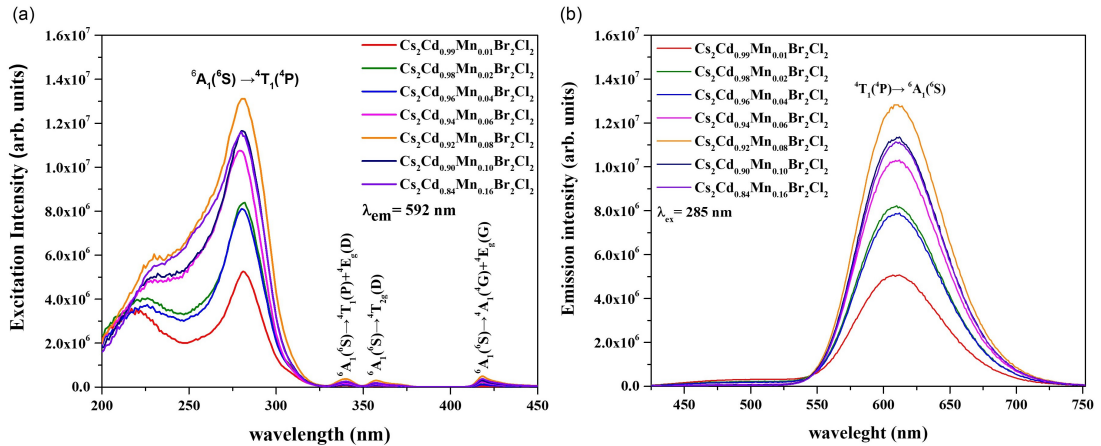


Figura 4.5: Espectros de (a) excitación monitoreando la emisión en 592 nm y (b) emisión bajo una excitación de 285 nm, para el sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$  y  $16.0$  mol %).

## 4.5. Colorimetría

En la Figura 4.6 se presenta el diagrama de colorimetría CIE 1931 de las muestras del sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$ . Las coordenadas de color (x,y) son obtenidas a través de los espectros de emisión bajo una longitud de onda de excitación de 285 nm. Se puede observar que todas las coordenadas de color se ubican en la región de tonalidad naranja. Además, se puede observar que en función del incremento en el contenido de  $Mn^{2+}$  ocurre una moderada modulación de tonalidades naranja tenue a naranja profundo. Este comportamiento se confirma mediante una disminución en la temperatura de color correlacionada (CCT) de 2342.52 a 2078.74 K, y en la mejora de su pureza de color (CP) que incrementa de 85.3 a 98.7%. Un resumen de los valores de las características fotométricas de las muestras  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  es presentado en la Tabla 4.2.

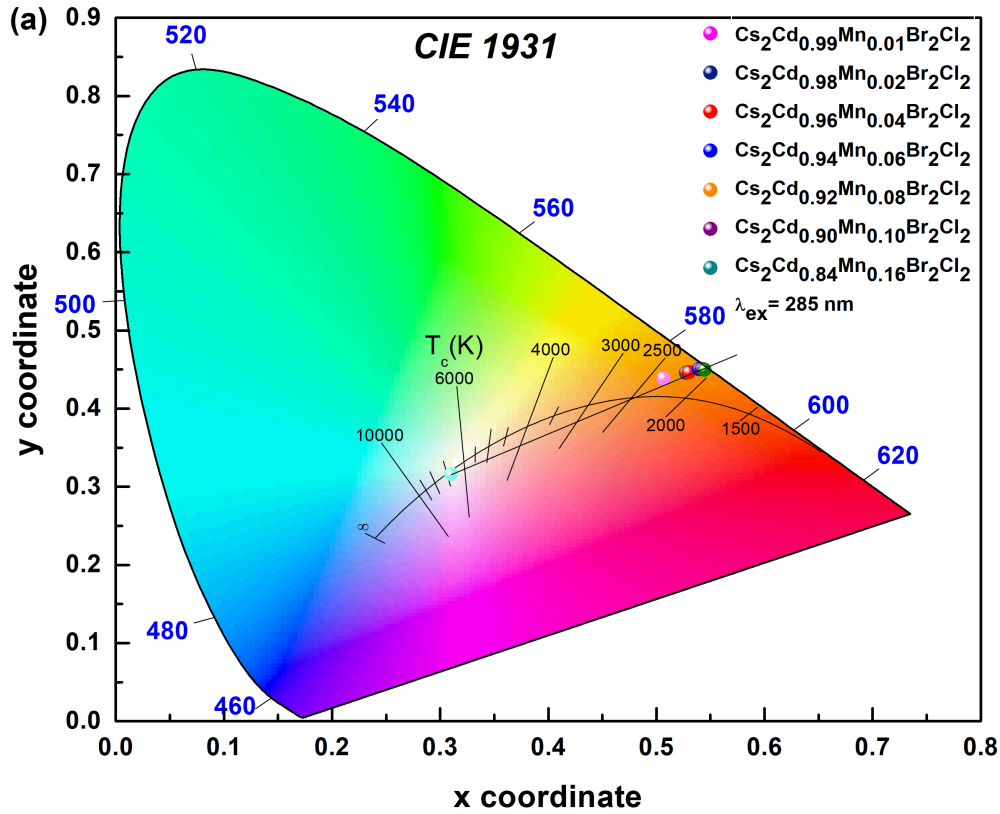


Figura 4.6: Colorimetría CIE 1931 para el sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0$  y  $16.0$  mol %).

Tabla 4.2: Colorimetría CIE 1931 para el sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$  % mol).

Muestra	Coordenada		CCT	CP
	x	y	K	%
$Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$	0.506	0.438	2342.52	85.3
$Cs_2Cd_{0.98}Mn_{0.02}Br_2Cl_2$	0.527	0.445	2194.13	93.1
$Cs_2Cd_{0.96}Mn_{0.04}Br_2Cl_2$	0.530	0.446	2175.64	94.0
$Cs_2Cd_{0.94}Mn_{0.06}Br_2Cl_2$	0.539	0.450	2121.67	97.3
$Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$	0.543	0.450	2089.86	98.5
$Cs_2Cd_{0.90}Mn_{0.10}Br_2Cl_2$	0.542	0.450	2101.28	98.3
$Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$	0.544	0.449	2078.64	98.7

## 4.6. Tiempo de vida media

En la Figura 4.7 (a) se presentan los tiempos de vida medio de las muestras  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  en el intervalo de 0 a 80 ms, bajo una longitud de onda de excitación pulsada de 285 nm, monitoreando la emisión en 592 nm ( ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}$ ). Se puede observar que los perfiles de vida media se van acortando a medida que incrementa el contenido de  $Mn^{2+}$ . Para este fin, se determinan los valores de tiempo de vida promedio ( $\tau_{ave}$ ) según la ecuación (2.9). Los

valores obtenidos decrecen de 6.45 a 5.45 ms, a su vez que los valores de eficiencia de transferencia de energía ( $\eta_{ET}$ ) incrementan de 0.05 a 0.15, lo que evidencia procesos de transferencia de energía entre iones de  $Mn^{2+}$  de forma no radiativa. A concentraciones bajas los  $Mn^{2+}$  están aislados y su desexcitación en su mayoría son de forma radiativa. Para determinar la naturaleza eléctrica de los mecanismos de transferencia de energía entre  $Mn^{2+}$ , se aplicó a modelo de Inokuti-Hirayama a los perfiles de vida media de las muestras con un contenido superior a 2.0% molar de  $Mn^{2+}$ , ya que el tiempo promedio ( $\tau_{ave} = 6.45$  ms) de la muestra  $Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$  se considerará que las relajaciones cruzadas son despreciables. La figura 4.7(b) presenta el ajuste por modelo de Inokuti-Hirayama para la muestra  $Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$ , se puede apreciar que el modelo con mejor concordancia es el correspondiente a una interacción de tipo dipolo-dipolo  $s=6$ , según  $R^2 = 0.997$ . Por lo que, los mecanismos de interacción eléctrica mas probables son los dipolos-dipolos, los cuales incrementan a medida del aumento en la concentración de  $Mn^{2+}$  lo que se ve reflejado en valores  $\gamma_6$  en el intervalo de 0.355-0.292. A partir de los valores de  $\gamma_6$  se determinaron las distancias de interacción crítica ( $R_c$ ) las cuales disminuyen de 8.2 a 3.9 Å. Estas distancias fueran comparadas con las calculadas según el modelo de Blasse, donde  $R_c$  disminuye de 35.5 a 14.1 Å. Para ambos modelos se observa una reducción en las distancias de interacción confirmando, la posibilidad de transferencias de energía por medios no radiativos entre manganesos cercanos. Un resumen de los parámetros obtenidos de los perfiles de vida media es presentado en la Tabla 4.3.

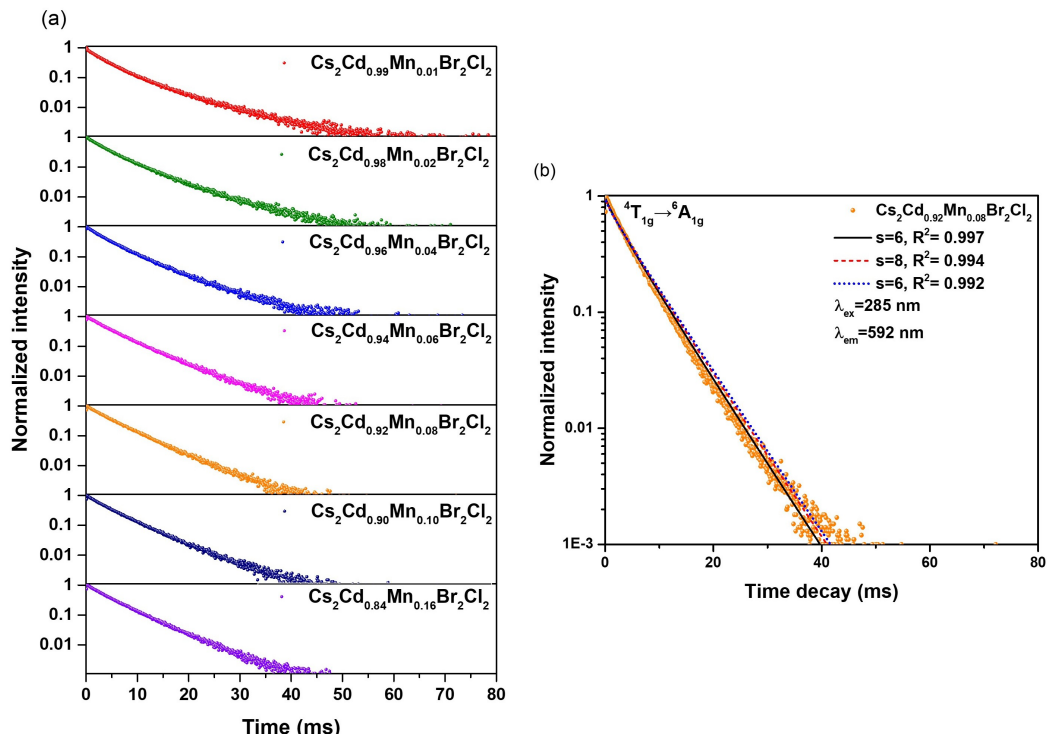


Figura 4.7: (a) Tiempos de vida medio para el sistema  $Cs_2Cd_{1-x}Mn_xBr_2Cl_2$  ( $x=1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 16.0$  mol%) y (b) análisis del perfil de vida media de la muestra  $Cs_2Cd_{0.92}Mn_{0.08}Br_2Cl_2$  mediante el modelo de Inokuti-Hirayama).

Tabla 4.3: Tiempo promedio ( $\tau_{ave}$ ,  $ms$ ), eficiencia de transferencia de energía ( $\eta$ ), razón de transferencia de energía para una interacción dipolo-dipolo ( $\gamma_6$ ), y distancia de interacción crítica ( $R_c$ ) estimada según los modelos de IH y Blasse.

Muestra	$\tau_{ave}$ (ms)	$\eta_{ET}$	$\gamma_6$	Modelo	
				IH	Blasse
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.01</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.45	—	—	—	35.5
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.98</sub> Mn <sub>0.02</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.12	0.05	0.355	8.2	28.2
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.96</sub> Mn <sub>0.04</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.74	0.11	0.399	6.8	22.3
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.94</sub> Mn <sub>0.06</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.73	0.11	0.302	5.4	19.6
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.92</sub> Mn <sub>0.08</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.53	0.14	0.307	5.0	17.7
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.90</sub> Mn <sub>0.10</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.63	0.13	0.332	4.7	16.5
Cs <sub>2</sub> Cd <sub>0.84</sub> Mn <sub>0.16</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.48	0.15	0.292	3.9	14.1

## Capítulo 5

# Conclusión

Se determinarán las condiciones óptimas para la síntesis del compuesto  $Cs_2CdBr_2Cl_2$  dopado con manganeso. Mediante el espectro de difracción de rayos X se corroboró que se logró aislar la fase cristalina hasta un contenido de sustitución molar de manganeso del 16%. Mediante la espectroscopia Raman se logró identificar un modo vibracional, situando en  $129\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un modo vibracional  $E_g$  asociado al cloruro de cadmio. Con el espectro de reflectancia difusa en función de la longitud de onda se identificó una absorción de energía en un alrededor de 250 nm correspondiente la luz ultravioleta. En las gráficas de función de Kubelka-Munk en función de la energía (eV) se observa absorción con centro en 4.6 eV y 3.3 eV. Conforme incrementaba la concentración de  $Mn^{2+}$  la absorción disminuyó debido a niveles energéticos. Esto es apreciable con los valores obtenidos en el band gap los cuales van disminuyendo conforme se incorpora  $Mn^{2+}$  siendo los valores 4.33 eV, 4.31 eV, 4.22 eV, 4.20 eV y 4.16 eV para las muestras  $Cs_2CdBr_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.99}Mn_{0.01}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.94}Mn_{0.06}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.90}Mn_{0.10}Br_2Cl_2$ ,  $Cs_2Cd_{0.84}Mn_{0.16}Br_2Cl_2$ . La evaluación de las propiedades luminiscentes permitió identificar la concentración optima de  $Mn^{2+}$ . Los espectros de excitación mostraron un pico principal con centro en 285 nm alcanzando un máximo con una concentración de 8%  $Mn^{2+}$ , bajo esta excitación los espectros de emisión presentaron un pico centrado en 610 nm correspondiente a una tonalidad de emisión naranja, de igual manera alcanzó un máximo con una concentración de 8%, este pico de intensidad comienza a decrecer con concentraciones superiores al 8% de  $Mn^{2+}$ . A este fenómeno se le conoce como extinción por concentración. Esto es confirmado con las mediciones de tiempo de vida medio, que presentaron una reducción progresiva de los tiempos de vida medio a medida que incrementaba incorporación de manganeso teniendo un tiempo de vida medio de 6.45 ms en una concentración de 1% de  $Mn^{2+}$  llegando hasta un tiempo de 5.48 ms con una concentración de 16%  $Mn^{2+}$ . Finalmente el diagrama de colorimetría CIE 1931 verificó que las muestras dopadas emiten en una tonalidad de emisión naranja, con la temperatura de color correlaciona obtuvimos valores entre 2078.6- 2342.5 K correspondiente a una luz cálida, llegando a tener una pureza de color entre el 85 y 98% .

En resumen, se estableció que la concentración óptima de manganeso es del 8% en concentración molar a temperatura ambiente, logrando un equilibrio entre una alta eficiencia de emisión y una baja extinción por concentración



# Bibliografía

- [1] Katz, E. A. (2020). Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. *Helvetica Chimica Acta*, 103(6), e2000061.
- [2] Katz, E. (2022). Perspective Perovskites. *Symmetry: Art and Science*.
- [3] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- [4] Ibarra, D. S. (2022). *Efecto de los cationes del sitio A en perovskitas de haluros metálicos* (Tesis doctoral, Instituto de Investigaciones en Materiales).
- [5] Lin, J., Guo, D., & Zhai, T. (2024). Lead-free metal halide scintillator materials for imaging applications. *Science China Information Sciences*, 67(8), 181401.
- [6] Bartel, C. J., Sutton, C., Goldsmith, B. R., Ouyang, R., Musgrave, C. B., Ghiringhelli, L. M., & Scheffler, M. (2019). New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*, 5(2), eaav0693.
- [7] Blanco, M. C., Fuertes, V. C., & Carbonio, R. E. (2015). Hablemos de Perovskitas.
- [8] Xu, H., Liang, W., Zhang, Z., Cao, C., Yang, W., Zeng, H., ... & Zou, G. (2023). 2D Perovskite Mn<sup>2+</sup>-doped Cs<sub>2</sub>CdBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> scintillator for low-dose high-resolution X-ray imaging. *Advanced Materials*, 35(26), 2300136.
- [9] Yu, J., Liu, G., Chen, C., Li, Y., Xu, M., Wang, T., ... & Zhang, L. (2020). Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> crystals: growth and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(19), 6326–6341.
- [10] Swarnkar, A., Chulliyil, R., Ravi, V. K., Irfanullah, M., Chowdhury, A., & Nag, A. (2015). Colloidal CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals: luminescence beyond traditional quantum dots. *Angewandte Chemie*, 127(51), 15644–15648.
- [11] Wang, M., Wang, W., Ma, B., Shen, W., Liu, L., Cao, K., ... & Huang, W. (2021). Lead-free perovskite materials for solar cells. *Nano-Micro Letters*, 13, 1–36.
- [12] Grätzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13(9), 838–842.
- [13] Ganoa Carranza, A. M. (2021). *Predicción de nuevos materiales aururos con estructura tipo perovskita* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México].
- [14] Guan, Z., Zhang, H., & Yang, G. (2025). Advances in Perovskite Lasers. *Journal of Semiconductors*, 46(1), 1–8.

- [15] Sirtl, M. T., Hooijer, R., Armer, M., Ebadi, F. G., Mohammadi, M., Maheu, C., . . . & Bein, T. (2022). 2D/3D Hybrid Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> Double Perovskite Solar Cells: Improved Energy Level Alignment for Higher Contact-Selectivity and Large Open Circuit Voltage. *Advanced Energy Materials*, 12(7), 2103215.
- [16] Bavio, M. A., Tasca, J. E., Acosta, G. G., & Lavat, A. E. (2018). Nanoestructura de perovskita doble La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> obtenido por ruta de citrato para supercapacitores. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23, 12132.
- [17] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8(7), 506–514.
- [18] Ramírez-Martín, C., Figueredo-Amaya, D., Mesa-Chaparro, J., & Rios-Rojas, A. M. (2020). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. *AiBi Revista de Investigación, Administración e Ingeniería*, 8(S1), 307–314.
- [19] Whiter, R., Narayan, V., & Kar-Narayan, S. (2015). A scalable nanogenerator based on self-poled piezoelectric polymer nanowires with high energy conversion efficiency. *arXiv preprint arXiv:1505.03694*.
- [20] Bachand, M., Bouxsein, N. F., Cheng, S., von Hoyningen-Huene, S. J., Stevens, M. J., & Bachand, G. D. (2014). Directed self-assembly of 1D microtubule nano-arrays. *RSC Advances*, 4(97), 54641–54649.
- [21] Uranga, D. Materiales Termoeléctricos.
- [22] Day, J. H. (1963). Thermochromism. *Chemical Reviews*, 63(1), 65–80.
- [23] Jasso-Terán, R. A., Cortés-Hernández, D. A., Sánchez-Fuentes, H. J., Reyes-Rodríguez, P. Y., & León-Prado, L. E. D. (2016). Nanopartículas magnéticas de zinc y calcio para aplicaciones en hipertermia magnética. *Revista Facultad de Ingeniería*, 25(42), 89–98.
- [24] Olarte, J. A., & Cifuentes, M. C. (2014). Espintrónica: principios básicos y aplicaciones. *Visión Electrónica*, 8(2), 155–161.
- [25] Flores, R. C. (2011). *Efecto Magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración* [Tesis doctoral, Universidad de Sevilla].
- [26] Escalante, C. D. C. F. (2025). Eficiencia en catalizadores químicos. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 9(1), 12900–12931.
- [27] Caclamánis, J. P. (2024). *Efectividad de un recubrimiento polimérico autorreparable sobre acero* [Tesis doctoral, Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Argentina].
- [28] Bravo, N. P. (2004). *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos* [Tesis doctoral, Universidad de Belgrano, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales].
- [29] Castañeda Fernández, L. N. Memristores.
- [30] Teodorescu, R., Sui, X., Vilsen, S. B., Bharadwaj, P., Kulkarni, A., & Stroe, D. I. (2022). Smart battery technology for lifetime improvement. *Batteries*, 8(10), 169.
- [31] Rugeles, V. H. F., Garzón, H. B. C., & Osorio, J. A. C. (2010). Aplicaciones de iluminación con leds. *Scientia et Technica*, 16(45), 13–18.

- [32] Zhou, Q., Dolgov, L., Srivastava, A. M., Zhou, L., Wang, Z., Shi, J., ... & Wu, M. (2018).  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review. *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (11), 2652–2671.
- [33] Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces* (3<sup>a</sup> ed.). Academic Press.
- [34] Chang, R. (2017). *Química* (12<sup>a</sup> ed.). McGraw-Hill.
- [35] Wilson, J. (2007). Appendix C: Safety instrumented system (SIS) safety integrity level (SIL) verification – typical examples. En *Sensor Technology Handbook*. Elsevier. Recuperado de [https://booksite.elsevier.com/9780750683661/Appendix\\_C.pdf](https://booksite.elsevier.com/9780750683661/Appendix_C.pdf)
- [36] Atkins, P., & de Paula, J. (2006). *Atkin's Physical Chemistry* (8<sup>a</sup> ed.). Oxford University Press.
- [37] Askeland, D. R., Wright, W. J., & Rosales, L. P. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (Vol. 3). México: International Thomson Editores.
- [38] Gordo, A. G., & Piris, N. M. (2012). *Ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Educación.
- [39] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2019). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Reverté.
- [40] González-Viñas, W., & Mancini, H. L. (2003). *Ciencia de los materiales* (p. 240). Barcelona, Spain: Editorial Ariel.
- [41] Hofmann, P. (2022). *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [42] Kittel, C. (1997). *Introducción a la física del estado sólido* (3<sup>a</sup> ed.). Reverté.
- [43] Matthews, J. N. (2013). A look back at the birth of Ashcroft and Mermin.
- [44] Hahn, T. (Ed.). (2005). *International tables for crystallography, Vol. A: Space-group symmetry* (5<sup>th</sup> ed.). Springer.
- [45] King, G., Woodward, P. M. (2010). Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5785-5796.
- [46] Cofré, K. D. P. V. (2021). *Síntesis y propiedades de perovskitas híbridas orgánicas e inorgánicas* [Tesis doctoral, Universidad Andrés Bello].
- [47] Sarma, D. D. (2001). A new class of magnetic materials:  $Sr_2FeMoO_6$  and related compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 261–268.
- [48] Lei, H., Hardy, D., & Gao, F. (2021). Lead-free double perovskite  $Cs_2AgBiBr_6$ : fundamentals, applications, and perspectives. *Advanced Functional Materials*, 31(49), 2105898.
- [49] Alnujaim, S., Bouhemadou, A., Chegaar, M., Guechi, A., Bin-Omran, S., Khenata, R., ... & Lu, H. (2022). Density functional theory screening of some fundamental physical properties of  $Cs_2InSbCl_6$  and  $Cs_2InBiCl_6$  double perovskites. *The European Physical Journal B*, 95(7), 114.
- [50] Han, C. (2023). *The synthesis, structure and physical properties of layered hybrid copper (II) halide perovskites* [Tesis doctoral, The University of St Andrews].
- [51] Hooijer, R., Weis, A., Biewald, A., Sirtl, M. T., Malburg, J., Holfeuer, R., ... & Bein, T. (2022). Silver-Bismuth Based 2D Double Perovskites  $(4FPEA)_4AgBiX_8$  (X = Cl, Br, I): Highly Oriented Thin Films with Large Domain Sizes and Ultrafast Charge-Carrier Localization. *Advanced Optical Materials*, 10(14), 2200354.

- [52] Kirstein, E., Zhukov, E. A., Yakovlev, D. R., Kopteva, N. E., Harkort, C., Kudlacik, D., ... & Bayer, M. (2022). Coherent spin dynamics of electrons in two-dimensional (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> perovskites. *Nano Letters*, *23*(1), 205–212.
- [53] Lin, L. F., Kaushal, N., Zhang, Y., Moreo, A., & Dagotto, E. (2021). Orbital ordering in the layered perovskite material CsVF<sub>4</sub>. *Physical Review Materials*, *5*(2), 025001.
- [54] Tian, Y., Wei, Q., Duan, L., & Peng, C. (2023). Lead-Free Organic Manganese (II) Bromide Hybrid with Highly Efficient and Stable Green Emission for UV Photodetection. *Crystals*, *13*(12), 1678.
- [55] Di Vera, A. (2025). *Alternative halide perovskite structures for light-based applications*.
- [56] Almutlaq, J., Yin, J., Mohammed, O. F., & Bakr, O. M. (2018). The benefit and challenges of zero-dimensional perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *9*(14), 4131–4138.
- [57] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015). A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: a review. *Progress in Solid State Chemistry*, *43*(1-2), 1–36.
- [58] Fontal, B., Suárez, T., Reyes, M., Bellandi, F., Contreras, R., & Romero, I. (2005). El espectro electromagnético y sus aplicaciones. *Escuela de la Ingeniería*, *1*, 24.
- [59] De, T. D. M. P. M., & Naturales, R. (2005). El espectro electromagnético. *Revista Blanca*, *45*, 455.
- [60] Rees, G. (2013). *Physical principles of remote sensing*. Cambridge University Press.
- [61] Tong, D. (2015). *Electromagnetism*. University of Cambridge, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics. Recuperado de <https://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/em/electro.pdf>
- [62] Peña, P. P. (2023). *Espectroscopía de infrarrojo: Análisis e interpretación de compuestos*. Universidad Juárez del Estado de Durango.
- [63] Pérez-Monserrat, E. M. (2012). Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX).
- [64] Cano, V. G., & Márquez, J. O. (2014, diciembre). Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones.
- [65] Landi Jr, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, *341*, 114573.
- [66] Correcher, V., & Garcia-Guinea, J. (2015). *Técnicas luminiscentes. Análisis químico mediante técnicas espectroscópicas moleculares*. CIEMAT.
- [67] Yuan, Z., Yang, M., Zhang, L., Li, W. G., Tian, T., & Pang, H. (2024). Emission and Absorption Spectroscopic Techniques for Characterizing Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, *128*(49), 20720–20732.
- [68] Fairchild, M. D. (2013). *Color appearance models*. John Wiley & Sons.
- [69] Pelant, I., & Valenta, J. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199588336.001.0001>
- [70] Lippitsch, M. E., & Draxler, S. (1993). Luminescence decay-time-based optical sensors: principles and problems. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *11*(1-3), 97–101.

- [71] Zhou, C., Zhang, L., Sun, H., Yu, H., Guan, L., Zhang, L., . . . & Yu, R. (2025). A novel double-perovskite structure  $\text{Mg}_2\text{YVO}_6: \text{Sm}^{3+}$  phosphor with zero thermal quenching characteristics for w-LEDs and latent fingerprint development. *Journal of Luminescence*, *281*, 121147.
- [72] Tang, Y. (2017). *Viabilidad de la síntesis mecanoquímica para obtener  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$  con estructura perovskita* [Tesis doctoral, Universidad de Sevilla].
- [73] Bunaciu, A. A., Udriștiou, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *45*(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- [74] López Ortíz, J. M. (2023). *Espectroscopia Raman y FTIR: principios y aplicaciones en ciencias de la tierra*. [Falta información de editorial o institución].
- [75] Agilent Technologies. (2014). *The value of ultimate resolution in UV-Vis spectroscopy* [Folleto]. Agilent. Recuperado de [https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN\\_PromoFlyer\\_UV\\_DRA.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-1717EN_PromoFlyer_UV_DRA.pdf)
- [76] Emerson Industrial Automation. (2017, abril). *FI 1000 Flowmeter Liquid Solutions: Brochure 2025*. Emerson Electric Co. [https://edin.becdn.net/wp-content/uploads/2017/04/EI\\_FLS1000\\_Brochure\\_2025\\_.pdf](https://edin.becdn.net/wp-content/uploads/2017/04/EI_FLS1000_Brochure_2025_.pdf)
- [77] Sisneros, T. E. (1967). Measurement of short luminescence decay times. *Applied Optics*, *6*(3), 417–420.
- [78] Zhang, Z., Cui, R., Zhang, J., Tai, Y., Linghu, P., & Deng, C. (2024). A novel bright and thermally stable red phosphor  $\text{Mg}_2\text{YVO}_6: \text{Eu}^{3+}$ . *Optical Materials*, *152*, 115487.
- [79] Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Callister's materials science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [80] Lockwood, D. J. (1973). Lattice vibrations of  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ , and  $\text{CoCl}_2$ : infrared and Raman spectra. *Journal of the Optical Society of America*, *63*(3), 374–382.
- [81] Folgueras, M. C., Jin, J., Gao, M., Quan, L. N., Steele, J. A., Srivastava, S., . . . & Yang, P. (2021). Lattice dynamics and optoelectronic properties of vacancy-ordered double perovskite  $\text{Cs}_2\text{TeX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(45), 25126–25139.
- [82] Melo, G. B. M., Pedro, S. S., Lopez, A., Costa, G. K. B., & Sosman, L. P. (2020). Unexpected photoluminescence from  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{LiZnNbO}_4$ . *Optical Materials*, *99*, 109566.
- [83] Adachi, S. (2023). Photoluminescence spectroscopy of  $\text{Mn}^{2+}$ -activated phosphors: part I. fundamentals. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *12*(12), 126003.
- [84] Wang, C., Yan, Z. G., Wang, Y., Zhu, J., Peng, C., Qu, Y., . . . & Han, X. (2024). All-inorganic Ruddlesden–Popper perovskite  $\text{Cs}_2\text{CdCl}_4$ : Mn for low-dose and flexible X-ray imaging. *ACS Materials Letters*, *6*(4), 1429–1438.