
ANÁLISIS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN A PARTIR DE ÓXIDOS METÁLICOS DE COBALTO Y MANGANESO EN LA SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES

Juan Sebastián Bonilla Santander, Nicolás Córdoba, Sebastián Pedroza Díaz, María Valentina Vega Caro

Física experimental avanzada

Universidad Nacional de Colombia

23 de enero de 2024

ABSTRACT

En el presente reporte se analiza la viabilidad del método de sinterización para la síntesis de dos tipos de materiales, perovskitas simples con cobalto como catión B y sustituciones de cobalto en óxido de magnesio.

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-VIS y difracción de rayos X; lo que permitió un análisis detallado de las características químicas y estructurales de estos materiales.

Se reporta que el método de sinterización no es adecuado para la síntesis de perovskitas, sin embargo se recomienda profundizar en su aplicación para la síntesis de sustituciones de óxidos metálicos de cobalto.

Introducción

La síntesis de perovskitas es un área de estudio en auge en la actualidad, lo que no es de extrañar dada la proyección a futuro que tienen estos materiales considerando sus aplicaciones en la producción de energía solar y en el almacenamiento de energía.

Marco teórico

La familia de las perovskitas simples está compuesta por una gran cantidad de materiales sólidos que tienen la misma estructura que la perovskita original CaTiO_3 , es decir, mantienen una estructura ABX_3 donde A y B representan cationes de diferentes tamaños y X un anión ligado a ambos.

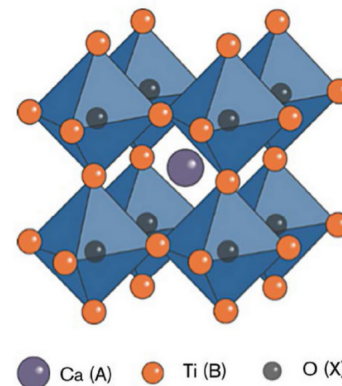


Figura 1: Esquema tridimensional de una perovskita CaTiO_3 [2]

Tienen una estructura ortorrómbica en la cual los aniones B forman octaedros entre sí. El catión A puede ser un metal alcalinotérreo como el calcio, estroncio o bario; mientras que B suele ser un metal de transición como el titanio o el cobalto. El anión X

suele representar aniones con valencia -2 como el oxígeno o el azufre.

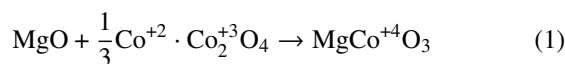
Al sustituir los cationes por otros elementos, se crean cambios estructurales en la celda de la perovskita que inducen o favorecen distintos tipos de interacciones atómicas resultando en diferentes propiedades químicas y físicas. Por ello, las perovskitas pueden tener utilidades como materiales multiferroicos, superconductores, semiconductores, fotovoltaicos o magnéticos.

Procedimiento experimental

Síntesis del compuesto

EL objetivo de los procedimientos experimentales descritos a continuación es la obtención de una pastilla dura del compuesto MgCoO_3 para su posterior caracterización por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-VIS.

Los reactivos empleados fueron óxido de magnesio y óxido de cobalto (II,III) con 99.999 % de pureza, la reacción planteada para la formación de una perovskita es la siguiente:



A partir de esta se estimó la cantidad de reactivos necesaria para producir 0.5000 g de producto.

Una vez hecho esto, se calentaron los reactivos a una temperatura de 100°C durante un tiempo de cinco minutos para eliminar cualquier tipo de contaminación por humedad. Posteriormente, se pesaron las cantidades de óxido de magnesio y el óxido de cobalto (II,III) previamente calculadas en una báscula de precisión y se introdujeron los reactivos en un mortero de ágata.



(a) Reactivos durante el proceso de secado. (b) Óxido de cobalto (II, III) en la báscula de precisión.

Figura 2: Procesos de control y medida previos a la síntesis del material.

Una vez hecho esto, se realizó la pulverización de la mezcla de compuestos para homogeneizarla y reducir el tamaño de los granos. Este procedimiento se llevó a cabo a lo largo de cuatro horas.

Después, la mezcla resultante se introdujo en una prensa hidráulica y fue sometida a una presión de alrededor de 5.5bar para obtener una pastilla sólida en forma de cilindro.

En esta forma fue posible llevar a cabo el proceso de sinterización en un horno. La curva de calentamiento en función del tiempo seguida se presenta a continuación, cabe mencionar que en este primer proceso la temperatura $T_{m\acute{a}x}$ es igual a 840°C .

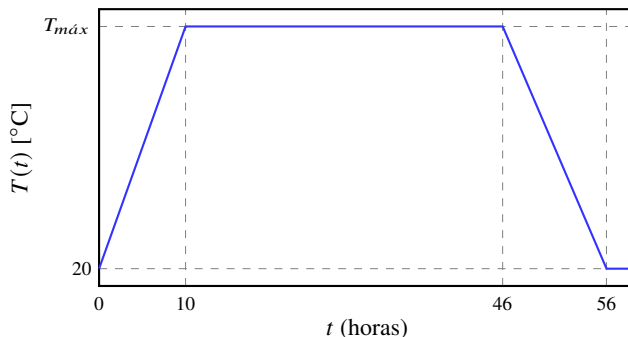


Figura 3: Curva de calentamiento seguida en los procesos de sinterización.

Una vez terminado este primer proceso, se pulverizó la muestra nuevamente durante 30 minutos en el mortero de ágata y se prensó bajo las condiciones antes descritas para producir una pastilla. Hecho esto se repitió el proceso de sinterización siguiendo la misma curva pero elevando la temperatura $T_{m\acute{a}x}$ a 920°C .



Figura 4: Pastilla del compuesto después del tratamiento experimental

Técnicas de caracterización

Microscopía electrónica de barrido

A fin de verificar si el compuesto sintetizado es o no una perovskita se llevaron a cabo distintos procedimientos, el primero una toma de imágenes y espectroscopía de rayos X en un equipo *Tescan Vega 3*.

Debido a que no se espera un compuesto conductor considerando

los precursores empleados, la muestra se recubrió en una fina capa de oro a fin de reducir al máximo los posibles efectos de contraste de carga en las imágenes.



Figura 5: Equipo *Tescan Vega 3*.

Las imágenes se tomaron de forma rápida, la distancia de trabajo apropiada para llevar a cabo espectroscopía *XPS* (14.98 mm) fue la misma distancia de trabajo empleada en la toma de imágenes, esto sumado a la resolución empleada y el voltaje de trabajo (18 keV) indican que se trabajó con la configuración de profundidad (*depth mode* del equipo). Aunque se pueden obtener mejores imágenes con la configuración usual de resolución al aumentar el voltaje y reducir la distancia de trabajo, las imágenes así obtenidas fueron suficientes para llevar a cabo un análisis adecuado del tamaño de grano y la caracterización de las fases.

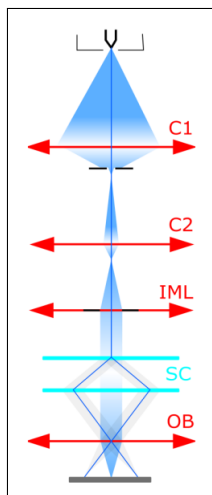


Figura 6: Esquema de la óptica de electrones del SEM en *depth mode*.

UV-VIS

Para realizar el análisis del UV-VIS se coloca la pastilla por el lado en el que no tiene el recubrimiento en oro (*Au*) con el fin de que este elemento no influya en los datos de reflectancia y

absorbancia. Para este caso, se utilizó el equipo *Cary 5000 UV-Vis-NIR*.

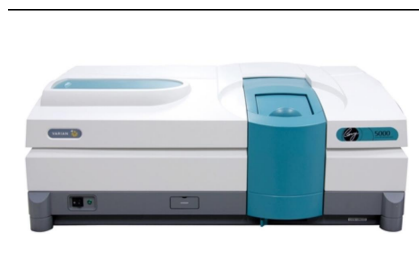


Figura 7: Equipo *Cary 5000 UV-Vis-NIR*

Tanto para la reflectancia como para la transmitancia, se mide primero sin la muestra, dejando perder la radiación con el fin de establecer 'el cero'. El 'máximo' de cada uno, se establece con una esfera la cual se coloca en el compartimiento de la muestra. Posteriormente, se coloca la muestra y se toman los datos arrojados por el *software* del equipo, los cuales están en un rango de longitud de onda de 0 nm a 2500 nm.

Simulaciones

SPUDS

Considerando que el compuesto esperado es una perovskita simple, se llevaron a cabo simulaciones en el programa SPUDS bajo la consideración de que los cationes son magnesio (A), cobalto (B) y el anión es oxígeno (X).

El programa SPUDS evalúa varias posibilidades en la formación de perovskitas. En este caso, la estructura más probable tenía un índice de inestabilidad global de 0.00805 y está asociada al grupo espacial 74, esta se simuló con el programa Vesta

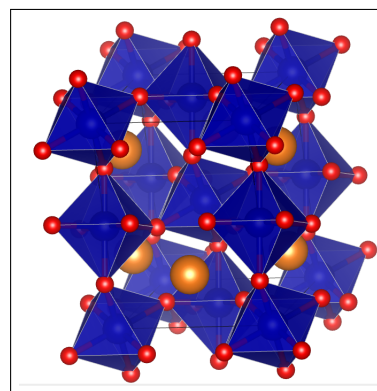


Figura 8: Estructura de la perovskita simple con fórmula química MgCoO_3 más probable de acuerdo con SPUDS.

junto a su respectivo difractograma teórico

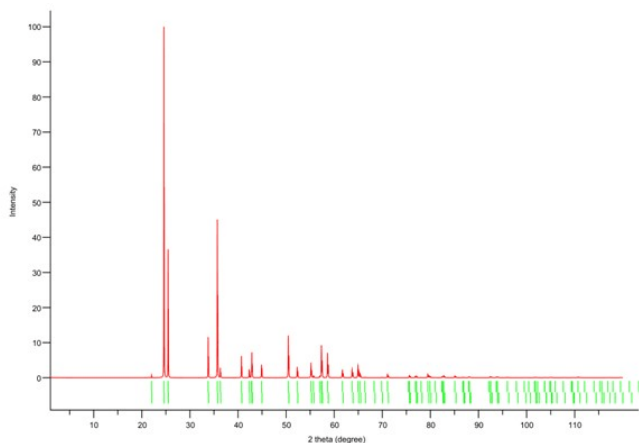


Figura 9: Difractograma de rayos X de la estructura más probable propuesta por SPUDS. Simulado en Vesta.

DTSA-II

Los procesos que ocurren en un material sobre el que incide un haz de electrones de alta energía son muy variados y difíciles de predecir analíticamente, por tal motivo existen multitud de programas dedicados a simular este tipo de interacciones priorizando aquellas que resultan relevantes para un estudio dado.

Uno de estos es el *software* DTSA-II del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (por sus siglas en inglés, *NIST*), que está especialmente orientado a la simulación del espectro de rayos X para el análisis por espectroscopía EDS.

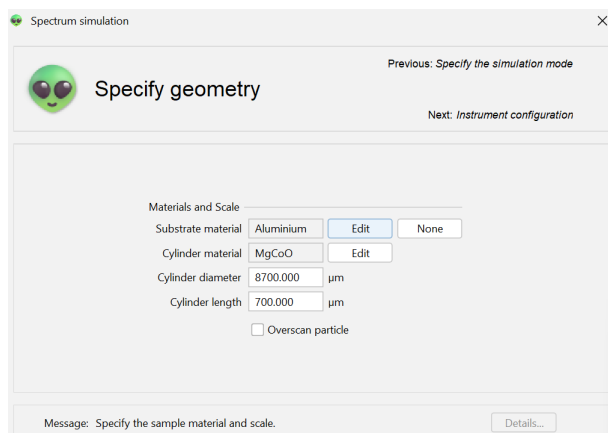


Figura 10: Menú de simulación del *software* DTSA-II para un cuerpo cilíndrico con diámetro y espesor conocidos en un sustrato de aluminio.

Conociendo o aproximando la forma del material, el sustrato y estimando su composición y densidad, puede recrearse el espectro EDS medido con un detector apropiadamente caracterizado a partir de las trayectorias que siguen los electrones en el material.

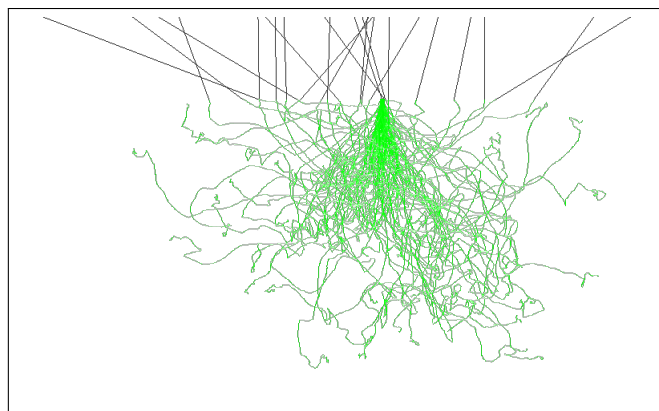


Figura 11: Trayectorias simuladas por métodos de Monte Carlo para electrones con $E_k = 30$ keV en un material cilíndrico y poliatómico.

Análisis de datos y resultados

Caracterización de las fases y el tamaño de grano mediante SEM

En la figura 12 se muestra el resultado obtenido en SEM. En la imagen de electrones secundarios, a la izquierda, pueden apreciarse claramente detalles de la topografía de la muestra y la morfología del grano. Se observa un tamaño de grano homogéneo y cúmulos en distintas zonas, lo cual da cuenta de un proceso de sinterización incompleto en tanto que también existen vacíos apreciables en la imagen.

Pese a que se observa un ligero contraste de carga, esto no impidió el análisis del tamaño de grano por medio de la medición de longitud de lado para varios granos de la imagen con el programa **ImageJ**, esto dio como resultado un promedio de $7.43(1) \mu\text{m}$. Aprovechando la buena calidad de la imagen, se obtuvo un valor de área promedio de $45.2(1) \mu\text{m}^2$.

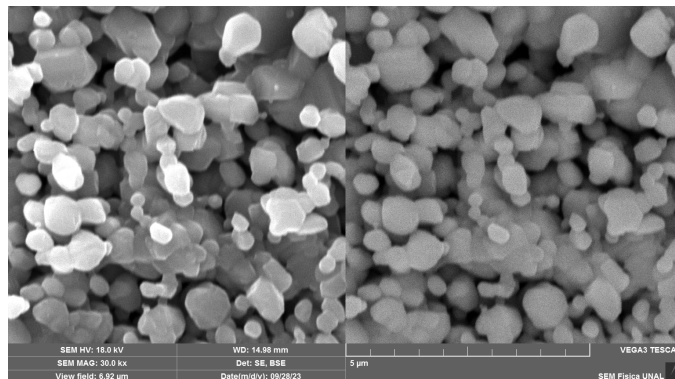


Figura 12: Imágenes SE y BSE de la muestra.

En la imagen BSE puede observarse un contraste Z mínimo, lo contrario a lo que se esperaba de existir trazas disociados de elementos con números atómicos considerablemente distintos como el magnesio y el cobalto.

Composición por EDS

En la toma de imágenes por SEM se hizo uso de un detector *Esprit 1.9* de la compañía *Bruker* para llevar a cabo un análisis de composición por espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS). Las condiciones de medida fueron las mismas que las reportadas en la figura 12.

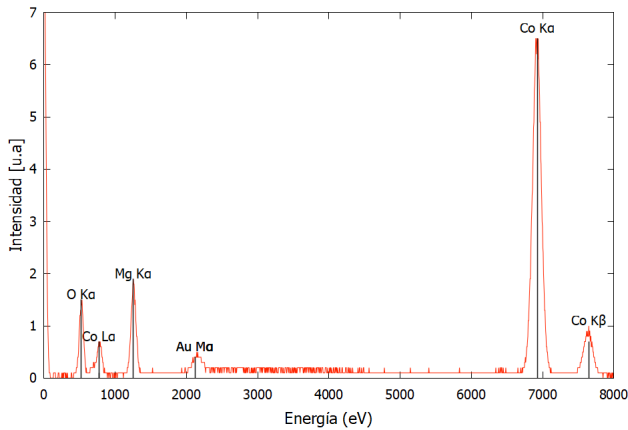


Figura 13: Líneas espectrales asociadas a los elementos contenidos en la muestra.

La composición reportada por el software de análisis del equipo es la siguiente

Elemento	Composición sin normalizar [wt %]	Composición normalizada [wt] %
Co	58.31	61.44(1.50)
O	18.56	19.56(2.83)
Mg	15.39	16.22(0.95)
Au	2.64	2.78(0.14)

Tabla 1: Composición reportada por el software de análisis del instrumento.

Se observa que previo al proceso de normalización, existe un déficit de elementos, probablemente debido a que el análisis EDS se llevó a cabo en un modo de operación con un *spot size* muy pequeño. Esto hace dudar de la validez de esta medida incluso cuando el método es semi-cuantitativo.

Por este motivo se repitió la medición con un *spot size* más grande

a fin de aumentar la región de la pera de interacción, sin embargo, en este caso además de tomar en cuenta los resultados obtenidos por el software de análisis también se hizo un análisis propio con el software *DTSA-II* del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (por sus siglas en inglés *NIST*) y algunos datos experimentales.

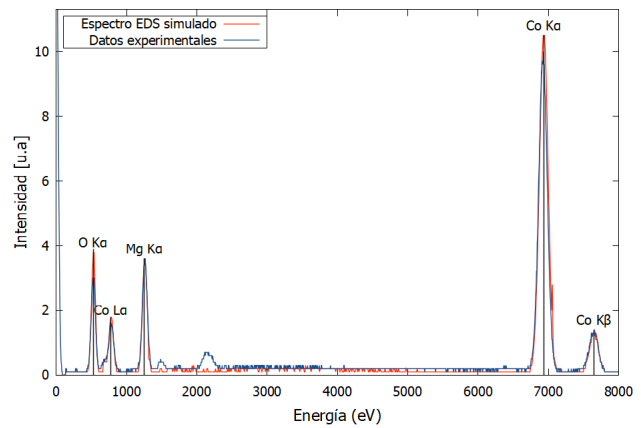


Figura 14: Segundo espectro EDS y espectro simulado en el software DTSA-II.

La composición reportada por el software del equipo es la siguiente.

Elemento	Composición sin normalizar [wt %]	Composición normalizada [wt] %
Co	54.01	52.68(1.38)
O	24.75	24.14(3.25)
Mg	17.18	16.75(1.03)
C	2.71	2.64(0.76)
Au	2.64	2.58(0.11)
Al	1.23	1.20(0.10)

Tabla 2: Segunda composición reportada por el software de análisis del instrumento.

En este caso la composición sin normalizar muestra un exceso, probablemente debido a la contaminación por carbono, lo que cobra sentido considerando el porcentaje en peso de este elemento y el excedente.

En este caso, además del espectro experimental se simuló un espectro para el detector Bruker mediante medidas que se hicieron sobre la pastilla con un calibrador vernier aproximándola como un cilindro. Tomando el diámetro como $d = 8.70(5)$ mm y el espesor como $t = 0.70(5)$ y con una composición atómica estimada de 22.5 % de cobalto y 27.5 % de magnesio se obtuvo el espectro

observado en la figura 2.

Puede observarse un ajuste bastante bueno estando las mayores diferencias en los picos asociados al aluminio y al oro que no fueron simulados además del *strobe* debido a la calibración del detector.

Refinamiento Rietveld

El difractograma de rayos X fue estudiado con el programa **X'Pert Highscore Plus**, el primer paso fue la identificación de picos y su asociación con uno de los compuestos de la base de datos **COD**.

La mayor coincidencia se encontró con el óxido de cobalto (II), sin embargo, este no es el compuesto estudiado considerando los resultados de la espectroscopía XPS y la observación de una única fase sólida en las imágenes obtenidas por SEM.

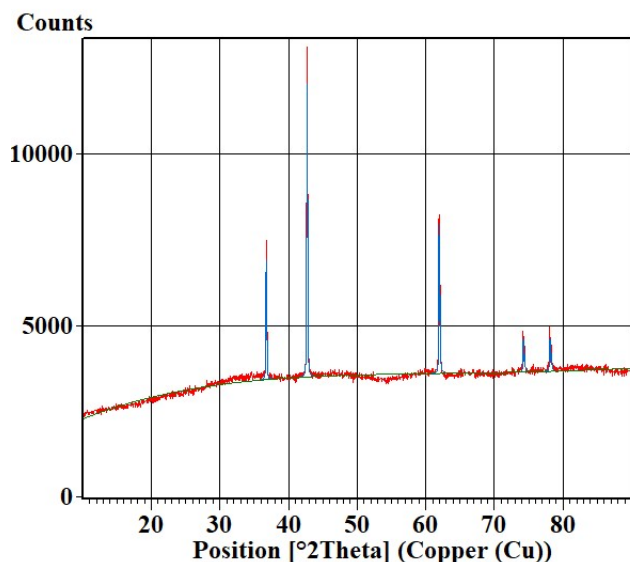


Figura 15: Difractograma experimental y difractograma resultante de la estructura refinada.

Lo anterior hace necesario formular una hipótesis sobre el compuesto estudiado, esta se hizo considerando la estabilidad del óxido de cobalto (II,III). A temperaturas superiores a 900 °C la forma más estable es el óxido de cobalto (II) que comparte grupo espacial con el óxido de magnesio, esto sumado al hecho de que se observa una única fase sólida sugiere que los iones de magnesio se filtraron en la estructura del cobalto durante el proceso de sinterización produciendo un óxido ternario de la forma $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Para verificar esta hipótesis se hizo un refinamiento Rietveld partiendo de los datos de la ficha CIF del óxido de cobalto (II) pero incorporando los iones de magnesio como átomos posicionados

en los sitios de Wyckoff $4a$ al igual que los átomos de cobalto pero variando el número de ocupación.

El resultado es un parámetro de bondad de ajuste *GOF* de 2.6, lo que habla de un buen ajuste donde las discrepancias probablemente tienen origen en la contribución de la fluorescencia al fondo residual debido al filamento de cobre empleado en el equipo de XRD.

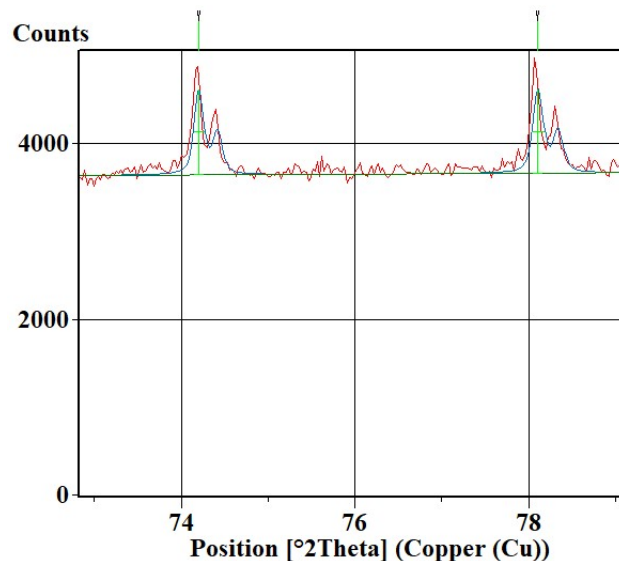


Figura 16: Acercamiento a los dos últimos picos medidos experimentalmente y refinados en **X'Pert Highscore Plus**.

El resultado del refinamiento fue un número de ocupación de 0.502 para el cobalto y de 0.498 de magnesio así como un parámetro de red $a = 0.423 \text{ nm}$ que está entre los parámetros de red de las estructuras asociadas al MgO y al CoO.

Análisis UV-Vis

Para hallar el GAP óptico E_{gap} se usa el modelo de Tauc, se tiene la siguiente relación el coeficiente de absorción de la muestra y la energía del fotón que incide en ella $h\nu$:

$$\alpha[\nu]h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (2)$$

Si $n = 1/2$ se dice que el gap es indirecto y si $n = 2$ el gap es directo, esto incide en la manera en que los electrones viajan de la banda de valencia a la banda de conducción.

$$\alpha[\lambda] = A\lambda(hc)^{n-1} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^n \quad (3)$$

donde c es la velocidad de la luz y λ_g es longitud de onda.

Utilizando la ley de Beer-Lambert se tiene el coeficiente de absorción α según:

$$\alpha[\lambda] = \frac{2.303 \cdot Abs}{d} \quad (4)$$

Donde d es el grosor de la muestra y Abs su absorbancia. Así, la ecuación (3) queda:

$$Abs = \lambda B \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^n \quad (5)$$

donde,

$$B = A(hc)^{n-1} \cdot d/2.303$$

Luego, usando (5) se puede conocer el gap óptico tras ajustar el espectro de absorción. Tras linealizar la expresión anterior se requieren los cortes de la gráfica $\left(\frac{Abs}{\lambda} \right)^{1/n}$ vs $\frac{1}{\lambda}$, en especial cuando $\left(\frac{Abs}{\lambda} \right)^{1/n} = 0$.

Una vez conocido el parámetro λ_g , el valor del gap óptico, en eV se calcula mediante el llamado método de Kubelka-Munk:

$$E_{gap} [eV] = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (6)$$

Del mismo modo, para la reflexión difusa. Se remplace el coeficiente de absorción $\alpha[\lambda]$ por la función Kubelka-Munk $F(R_\infty)$. La función Kubelka-Munk es la razón del coeficiente de absorción k y el coeficiente de dispersión s . De modo que:

$$F(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (7)$$

R_∞ es el % de absorción en los datos dado que el grosor sea suficiente para ignorar el efecto de la reflectividad del soporte de la muestra, que es el caso. Así, utilizando el mismo procedimiento para llegar a la ecuación (5), se llega a calcular E_{gap} como función de λ_g .

Utilizando este método, se obtienen los valores del Gap directo e indirecto para la reflectancia y el gap directo para la absorbancia.

Reflectancia

En principio, se obtuvieron los datos de Porcentaje de Reflectancia %R y de longitud de onda, los cuales se muestran en la siguiente gráfica.

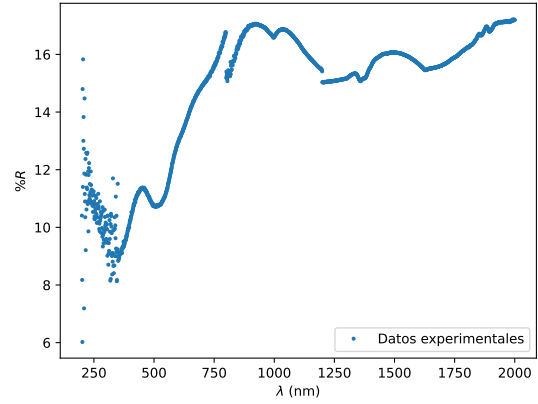


Figura 17: Porcentaje de Reflectancia %R en función de la longitud de onda $\lambda(nm)$

A partir de estos datos, para hallar el Gap indirecto como se describe en la ecuación 2 reemplazando α por $F(R)$ de la ecuación 7 y $n = \frac{1}{2}$, se obtiene la siguiente gráfica.

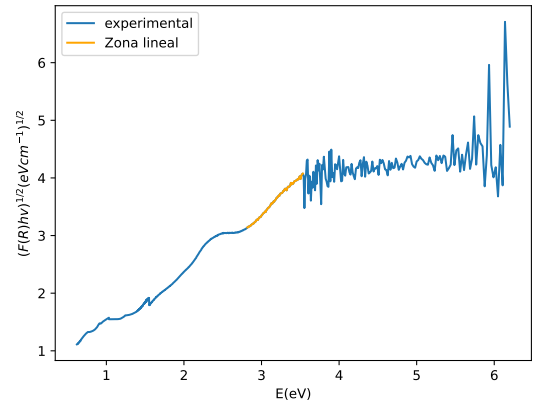


Figura 18: Gráfica de $(F(R)h\nu)^{1/2} (eV cm^{-1})^{1/2}$ en función de la energía $E eV$

Para calcular el valor del Gap indirecto, se identifica la sección más lineal de la gráfica, resaltada en naranja en la figura 18. Al realizar una regresión lineal a estos datos, se obtiene un coeficiente de Pearson de $R^2 = 0,997$, lo que confirma su tendencia lineal. Posteriormente, se genera una gráfica con los datos de esta zona, como se muestra en la figura 19.

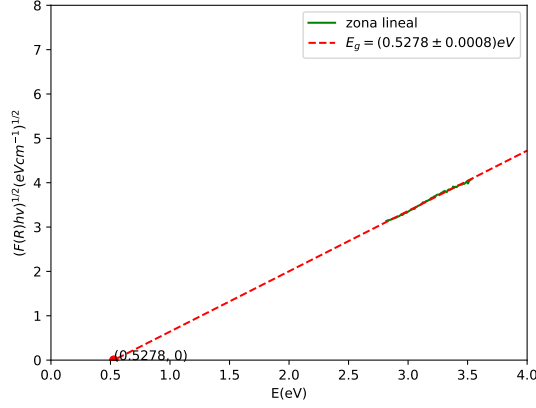


Figura 19: Gráfica de la región lineal (en verde) de la figura 18, junto con la recta de la regresión lineal (en rojo) con parámetros de $m = (1.360362 \pm 0.00008)$ y $c = (-0.7180 \pm 0.0008)$

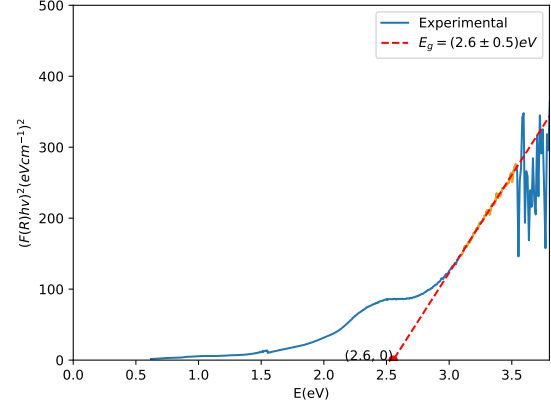


Figura 20: Gráfica de $(F(R)hv)^2 (eVcm^{-1})^2$ en función de la Energía $E eV$

Asimismo, se identifica la zona con más linealidad, la cual está representada en color naranja en la figura 20. Al realizar una regresión lineal a estos datos, se obtiene un coeficiente de pearson $R^2 = 0,996$, por lo que se confirma que los datos siguen una tendencia lineal.(ver figura 21).

La línea roja punteada representa la recta resultante de la regresión lineal, con una pendiente de $m = (1.360362 \pm 0.00008)(cm^{-1})^{1/2}$ y un punto de corte en el eje y de $c = (-0.7180 \pm 0.0008)(eVcm^{-1})^{1/2}$. El valor experimental del gap indirecto (E_g) se determina por la extrapolación hacia el eje x, calculándose como:

$$E_g = \frac{c}{-m} = (0,5278 \pm 0,0008)eV \quad (8)$$

Por otro lado, con los datos experimentales de la gráfica 17 se obtienen el gap directo a partir de la ecuación 2, reemplazando α por $F(R)$ de la ecuación 7 y $n = 2$, tal como se muestra en la gráfica de la figura 20.

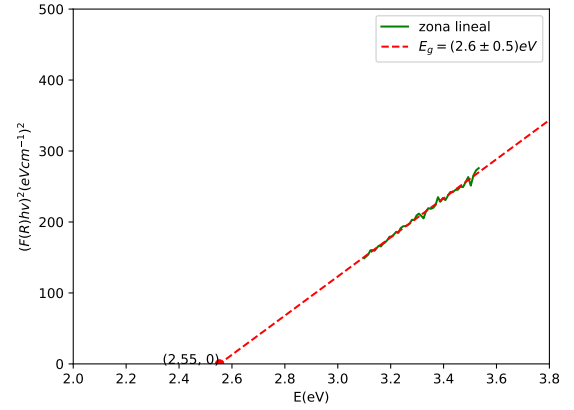


Figura 21: Gráfica de la región lineal (en verde) de la figura 20, junto con la recta de la regresión lineal (en rojo) con parámetros de $m = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^2 (cm^{-1})^2$ y $c = (-7 \pm 1) \cdot 10^2 (eVcm^{-1})^2$

La línea punteada en rojo muestra la recta resultante de la regresión lineal, la cual tiene como pendiente $m = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$ y como punto de corte en el eje y $c = (-7 \pm 1) \cdot 10^2$. Luego, para obtener el valor experimental del gap indirecto E_g se hace una extrapolación hacia el eje x en donde el punto de intersección se calcula de forma similar como se muestra en la ecuación 8. Para este caso, se obtuvo un gap directo de $E_g = (2,6 \pm 0,5)eV$.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que el valor del gap directo a partir de la reflectancia es mayor al gap indirecto. En este caso, el valor del gap directo es $E_g = (2,6 \pm 0,5)eV$. Por lo tanto hay más probabilidad de que el material muestre una mayor eficiencia en la absorbancia. Por consiguiente, se realiza el siguiente análisis por absorbancia.

Absorbancia

Como se observó en la reflectancia, el gap directo tener mayor probabilidad, por lo tanto se realizará únicamente el análisis para el gap directo. En este orden de ideas, se realiza una medición ahora para la absorbancia en función de la longitud de onda, en donde se obtuvieron los siguientes datos.

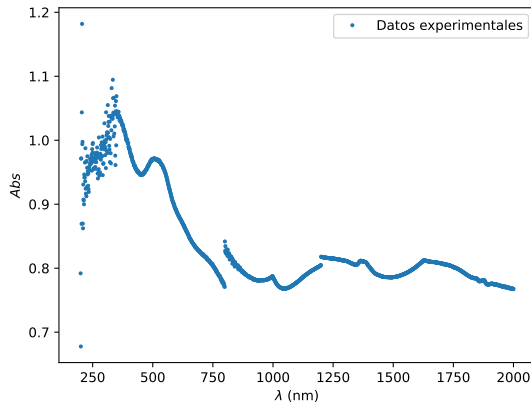


Figura 22: Datos obtenidos de Absorbancia Abs en función de la longitud de onda $\lambda(nm)$

Finalmente, con los datos experimentales obtenidos de la gráfica 22 y siguiendo la ecuación 2 con $n = \frac{1}{2}$ se obtiene la siguiente gráfica.

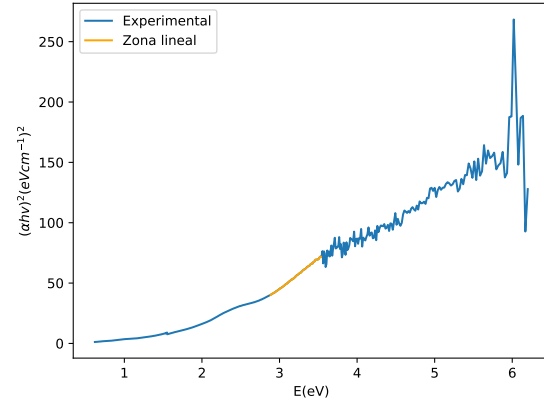


Figura 23: Gráfica de $(\alpha hv)^2 (eVcm^{-1})^2$ en función de la energía $E(eV)$

Posteriormente, se selecciona la zona con más linealidad y se realiza una regresión lineal. Para este caso, se obtuvo un coeficiente de Pearson de $R^2 = 0.999$, comprobando de esta forma la linealidad de los datos. Por consiguiente, se realiza la siguiente gráfica con estos datos.

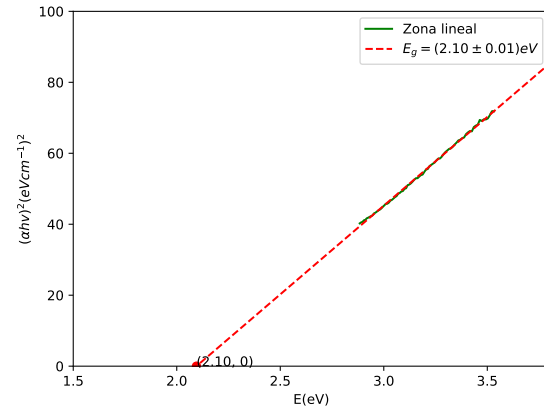


Figura 24: Gráfica de la región lineal (en verde) de la figura 20, junto con la recta de la regresión lineal (en rojo) con parámetros de $m = (49,00 \pm 0,4)(eVcm^{-1})^{1/2}$ y $c = (-104.7 \pm 0.4)(eVcm^{-1})^2$

Como se observa, la línea punteada en rojo representa la recta obtenida mediante la regresión, cuyos parámetros son: $m = (49,00 \pm 0,4)(eVcm^{-1})^{1/2}$ y $c = (-104.7 \pm 0.4)(eVcm^{-1})^2$. Entonces, se realiza la extrapolación hacia el eje x y el punto de intersección calculado con la ecuación 8 es $E_g : (2,10 \pm 0,01)eV$.

Comparando los gap directos en cada caso, se obtiene un error relativo del 16 % el cual puede ser atribuido al instrumento con el que se tomaron los datos del UV-vis. Además el gap obtenido en la absorbancia se encuentra dentro del intervalo determinado por la incertidumbre del gap obtenido en el análisis de la reflectancia.

Por otro lado, comparando con otros resultados experimentales, para el compuesto MgO el gap directo varía en el rango $2,8\text{eV} - 7,8\text{eV}$ [1], para el compuesto CoO varía entre $2,2\text{eV} - 2,8\text{eV}$ [2]. Los valores obtenidos mediante el análisis de reflectancia y absorbancia se encuentran dentro de los rangos de ambos resultados.

Conclusiones

- Se verifica por medio del análisis del difractograma de rayos X que el método de sintetización no es óptimo para producir perovskitas simples mediante la sustitución de cationes de magnesio y cobalto. Sin embargo, se verifica su efectividad en la producción de óxidos ternarios producto de la sustitución de cationes de magnesio en sitios de cobalto.
- El análisis del SEM muestra una composición homogénea de los granos observados, así como la formación de cúmulos que pueden asociarse con el proceso de sintetización.

- Mediante el análisis de UV-VIS, se obtuvo una mayor prevalencia del gap directo. En donde para el caso de la reflectancia es de un valor de $E_g = (2,6 \pm 0,5)\text{eV}$ y para la absorbancia $E_g = (2,10 \pm 0,1)\text{eV}$.
- Los resultados obtenidos para el gap directo concuerdan con otros resultados experimentales encontrados en la literatura. [2][1].

Referencias

- [1] Rituparna Hazarika and Bulumoni Kalita. Effect of oxygen vacancy defects on electronic and optical properties of mgo monolayers: First principles stud, Apr 2020.
- [2] R Drasovean and S Condurache-Bota. Structural characterization and optical properties of co 3 o 4 and coo films. *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 11(12):2141–2144, 2009.
- [1] Bhalla, A. S., Guo, R., et Roy, R. (2000). The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials research innovations*, 4(1), 3-26.
- [2] VATIOFLEX. (2022, febrero 21). Placa solar de Perovskita. VATIOFLEX. <https://vatioflex.com/placa-solar-de-perovskita/>
- [3] Moreno Aldana, L. (2014). Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (*spray pyrolysis*).
- [4] Goldstein J.I. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer New York, NY, 2017.