



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del fósforo haluro metálico
 Cs_2TeCl_6 modificado con Er^{3+}

Tesis presentada al

Posgrado en Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

por

Eduardo Pérez Domínguez

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
enero 2026



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización del fósforo haluro metálico
 Cs_2TeCl_6 modificado con Er^{3+}

Tesis presentada al

Posgrado en Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

por

Eduardo Pérez Domínguez

Asesorado por

Dr. Abraham N. Meza Rocha

Dr. Omar Soriano Romero

Puebla Pue.
enero 2026

Título: Síntesis y caracterización del fósforo haluro metálico Cs_2TeCl_6 modificado con Er^{3+}

Estudiante: EDUARDO PÉREZ DOMÍNGUEZ

COMITÉ

Dr. Miller Toledo Solano
Presidente

Dra. Roxana Liconá Ibarra
Secretario

Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa
Vocal

Dr. José Juan Gervacio Arciniega
Vocal

Dr. Abraham N. Meza Rocha
Dr. Omar Soriano Romero
Asesor

Resumen

El estudio de las perovskitas de haluros metálicos ha cobrado gran relevancia en los últimos años debido a sus destacadas propiedades ópticas y su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del fósforo haluro metálico Cs_2TeCl_6 modificado con iones Er^{3+} , con el propósito de explorar el efecto del dopaje con tierras raras sobre las propiedades estructurales y fotoluminiscentes del material. La síntesis se llevó a cabo mediante un método mecanoquímico.

La difracción de rayos X confirmó la formación de una estructura cúbica y la incorporación de los iones Er^{3+} en los sitios octaédricos $[\text{TeCl}_6]^{2-}$. La espectroscopía Raman permitió identificar los modos característicos de la simetría O_h . A partir de la espectroscopía de reflectancia difusa, se encontró un bandgap indirecto de 2.54 ± 0.02 eV para las muestras $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$, $x=0, 0.005, 0.04, 0.16$. Se identificaron dos bandas de excitación atribuidas a las transiciones $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ y $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ de Te^{4+} . El espectro de emisión de esta última corresponde a una banda ancha por la recombinación de STEs. También se identifica una banda asociada a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de Er^{3+} . Además, se observa el efecto de upconversion bajo una excitación pulsada de 980 nm, la emisión verde se atribuye a $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, mientras que la emisión roja a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Los tiempos de vida de la transición $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ se mantuvieron en el rango de 60.8 a 62.9 ns. Se obtuvo un valor máximo de PLQY de 2.20 % con 4 % de Er^{3+} . Mediante el protocolo CIE 1931, se cuantificó la emisión debida a STEs en la región amarillo-naranja y la emisión upconversion debida a la incorporación de Er^{3+} en la región verde del espacio de color. Los resultados obtenidos demuestran que el método mecanoquímico constituye una vía efectiva para la obtención de perovskitas dopadas con tierras raras. El dopaje con Er^{3+} induce centros emisores eficientes y estables, lo que sugiere un alto potencial del sistema $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$ para aplicaciones en dispositivos fotónicos y emisores de luz visible e infrarroja.

Palabras clave: perovskitas 0D, excitones auto-atrapados, up-conversion

Índice general

1. Marco teórico	1
1.1. Perovskitas haluras	1
1.2. Perovskitas 0D	2
1.3. Simetría octaédrica	3
1.4. Tierras raras	4
1.5. Síntesis mecanoquímica y defectos estructurales	4
1.6. Caracterización estructural y óptica	5
1.6.1. Difracción de rayos X	5
1.6.2. Espectroscopía Raman	5
1.6.3. Espectroscopía de reflectancia difusa	6
1.6.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia	7
2. Método experimental	11
2.1. Síntesis del cristal $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6\cdot\text{Er}_x$	11
2.2. Equipos de caracterización	13
2.2.1. Difracción de rayos X	13
2.2.2. Espectroscopía Raman	14
2.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa	14
2.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia	15
3. Resultados	17
3.1. Difracción de rayos X	17
3.2. Espectro Raman	19
3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa	20
3.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia	20
3.5. Colorimetría	25
3.6. PLQY	25
3.7. Tiempos de vida	26
4. Conclusiones	29
4.1. Trabajo a futuro	30

Introducción

El mineral perovskita fue descubierto en el año 1839 en los Montes Urales de Rusia. Este nombre originalmente se refería al Titanato de Calcio (CaTiO_3) [1]. Actualmente, el término abarca a una familia mucho más amplia de materiales cristalinos con estructura isomorfa general ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos de diferente tamaño y X es un anión haluro u oxígeno. Esta estructura está formada por octaedros $[\text{BX}_6]^{2-}$ que comparten vértices alrededor del catión A, el cual suele tener un radio iónico mayor [2].

Entre las propiedades más destacadas de estos materiales se encuentran su comportamiento como semiconductor, alta absorción óptica y la capacidad de exhibir una fotoluminiscencia intensa. Estas características, entre otras, han motivado su estudio para una amplia gama de aplicaciones optoelectrónicas, que abarcan desde celdas solares hasta emisores de luz, fotodetectores, y materiales para telecomunicaciones [3].

El interés por estos materiales aumentó en los últimos años debido a su eficiencia y bajo costo de producción en comparación con tecnologías tradicionales a base de silicio para aplicaciones fotovoltaicas. Tales características han sido propuestas como alternativas en consumo energético eficiente. A pesar de que las perovskitas exhiben todo un catálogo de propiedades interesantes con muchas aplicaciones en distintas áreas, estas aún presentan grandes retos a sortear. Uno de ellos es la estabilidad de los compuestos producidos, pues muchos de estos materiales son sintetizados con cationes orgánicos A y con centros octaédricos B de plomo. El uso de estos precursores afectan la estabilidad del cristal, además de convertir en altamente tóxico para el ambiente y los individuos. Hoy en día el enfoque de investigación ha evolucionado hacia el desarrollo de perovskitas más estables, no tóxicas y funcionales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Una de las alternativas que resuelven las principales preocupaciones de estabilidad, son las perovskitas dobles ordenadas por vacancias (vacancy-ordered double perovskite) definidas por las relación A_2BX_6 . Estas perovskitas, a pesar de tener una eficiencia cuántica (PLQY) baja, son muy estables y presentan otras propiedades muy interesantes, tales como la fotoluminiscencia y estabilidad ambiental y UV impresionante. En esta dirección, en el año 2023 Xia, Pengfei, et al. [4] reportaron la preparación por medio de síntesis mecanoquímica, de la perovskita Cs_2TeCl_6 . Este material mantuvo una intensidad fotoluminiscente del 91.7 % y 79.6 % del valor inicial después de 696 h de guardado en aire y radiación UV, respectivamente. En trabajos similares, se reporta que los excitones autoatrapados son el mecanismo de luminiscencia intrínseco de este material [5]. En materiales con una red blanda, el movimiento del par electrón-hueco o excitón deforma localmente la red cristalina. Si el acoplamiento electrón-fonón es fuerte, esta deformación crea un pozo local de potencial alrededor del excitón. Al estado resultante se llama excitón autoatrapado [6]. Ya que este estado tiene una energía inferior a la del excitón libre, la energía del fotón emitido en la recombinación es menor. Es por esto que la emisión por excitones auto-atrapados da una emisión de banda ancha como resultado y un Stokes shift grande [7].

Además, estos cristales cero dimensionales (0D) exhiben las propiedades intrínsecas de los octaedros $[\text{BX}_6]^{2-}$ debido al ordenamiento por vacancias, lo que permite estudiar las características físicas de estas unidades con mucho más detalle. Adicionalmente, su estructura de octaedros aislados se convierten en huéspedes perfectos para dopantes, en el que si el dopante cumple los requisitos necesarios para sustituir al catión B, concretamente, las reglas de Hume-Rothery, estos quedan

ordenados periódicamente y aislados unos de otros. Esta última propiedad abre las puertas a aplicaciones conocidas previamente del dopaje con lantánidos. En este contexto, es importante señalar que los iones lantánidos, como el Er^{3+} , presentan radios iónicos y números de coordinación que cumplen con los criterios establecidos por Hume-Rothery, los cuales describen las condiciones geométricas y electrónicas necesarias para la estabilidad de soluciones sólidas. Dichos criterios justifican la posibilidad de sustitución parcial de Te^{4+} por Er^{3+} en la red octaédrica $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ sin inducir distorsiones estructurales significativas, favoreciendo un dopaje sustitucional estable.

Por otro lado, los estudios previos sobre el compuesto Cs_2TeCl_6 se han enfocado principalmente en su estructura cristalina, estabilidad térmica y propiedades fotofísicas básicas, sin explorar en profundidad la modificación de sus propiedades ópticas mediante dopaje con elementos de tierras raras. Entre los trabajos relevantes del material Cs_2TeCl_6 , destaca su uso para fabricar un sensor impedimétrico de humedad con un alto desempeño en comparación con otros sensores, aprovechando el cambio de conductividad cuando el material absorbe o interacciona con humedad [8]. También se ha dopado con Cr^{3+} para la fabricación de diodos emisores de luz blanca [9] y se ha investigado como responde bajo presión [10] para identificar modificaciones estructurales que afecten la luminiscencia.

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo, es desarrollar una metodología innovadora basada en síntesis mecanoquímica, que permita obtener la perovskita halura $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$ con alta pureza, reduciendo significativamente el tiempo y los recursos necesarios en comparación con métodos tradicionales en solución. Este estudio representa la primera exploración de la incorporación de este lantánido en dicha estructura. Se realizará la caracterización estructural del compuesto obtenido mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, para estudiar las modificaciones estructurales debido al dopante, así como los modos vibracionales característicos del material. La caracterización óptica se realizará mediante las técnicas de espectroscopía de reflectancia difusa, espectroscopía de luminiscencia, tiempos de vida, eficiencia cuántica y colorimetría. Las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa se utilizarán para identificar las bandas de absorción presentes y la energía de brecha prohibida E_g . Mediante la espectroscopia de luminiscencia, se medirá el espectro de emisión, espectro de excitación, tiempos de vida y los valores de eficiencia cuántica. Por último, se determinarán las propiedades fotométricas mediante el protocolo CIE1931.

Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es sintetizar y caracterizar el fósforo haluro metálico Cs_2TeCl_6 dopado con Er^{3+} .

Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

1. Desarrollar una metodología experimental óptima para la síntesis del fósforo haluro Cs_2TeCl_6 .
2. Caracterizar las propiedades estructurales del fósforo Cs_2TeCl_6 y los cambios producidos por la sustitución de unidades octaédricas $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ por unidades octaédricas $[\text{ErCl}_6]^{3-}$.
3. Determinar los modos vibracionales de cada grupo funcional presente mediante la espectroscopía Raman.
4. Resolver el borde de absorción y las bandas de absorción presentes mediante espectroscopía de reflectancia difusa.
5. Estimar los valores de la brecha prohibida mediante la teoría de Kubelka-Munk.
6. Determinar las energías óptimas de activación de la luminiscencia a través de espectroscopía de excitación.
7. Medir los espectros de emisión para diferentes longitudes de onda de activación.
8. Determinar las propiedades fotométricas en el marco de la metodología CIE1931.
9. Resolver los perfiles de vida media y analizar los diferentes canales de transferencia de energía.
10. Obtener los valores de eficiencia cuántica luminiscente.
11. Correlacionar la información y redactar el borrador de un artículo de investigación.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Perovskitas haluras

Las perovskitas haluras son una gama de cristales con propiedades semiconductoras con fórmula ABX_3 , donde A y B en general son cationes metálicos y X es un anión haluro. La estructura general de los perovskitas es descrita por octaedros $[BX_6]^{4-}$ que comparten vértices alrededor de un catión A, generalmente de radio atómico más grande [2]. Esta estructura es idealmente cúbica (véase la figura 1.1), sin embargo, puede tener variaciones dependiendo del tamaño relativo entre los átomos, esta discrepancia entre la estructura cúbica ideal es medida matemáticamente mediante el factor de tolerancia de Goldschmidt [11]:

$$t = \frac{(r_a + r_x)}{\sqrt{2}(r_x + r_b)} \quad (1.1)$$

donde r_a , r_b y r_x son los radios iónicos de los átomos a, b y x, respectivamente.

Cuando el factor de tolerancia t se encuentra entre 0.8 y 1.0, la estructura perovskita es aproximadamente cúbica. Valores distintos de t dan lugar a otras estructuras como la tetragonal, ortorrómbica o romboédrica. Esta flexibilidad estructural permite la formación de una gran variedad de perovskitas con propiedades físicas y químicas distintas, modificando los elementos en las posiciones A, B o X.

Las perovskitas haluras han destacado por sus excelentes propiedades optoelectrónicas, como su alta absorción en el visible, gran coeficiente de absorción, y buena movilidad de portadores. Además, se ha propuesto que ciertos defectos en estas estructuras podrían tener una energía de formación relativamente baja y ser benignos desde el punto de vista electrónico, aunque este comportamiento aún se encuentra en discusión (véase sección 1.5). Estas características las hacen útiles para múltiples aplicaciones, como celdas solares, LEDs, láseres, sensores infrarrojos, etc.

Además, la estructura perovskita permite introducir dopantes metálicos o tierras raras en las posiciones A o B, lo que modifica sus propiedades electrónicas y ópticas, por ejemplo, algunas perovskitas tienen emisión fotoluminiscente “sintonizable” al hacer sustituciones parciales de X [13]. Esta versatilidad ha impulsado el desarrollo de nuevas perovskitas como las estructuras de baja dimensionalidad, que han mostrado mayor estabilidad ambiental y propiedades luminiscentes mejoradas. No obstante, un gran volumen de la investigación en perovskitas haluras fue enfocado en aquellas en las que $B = Pb$. El plomo es un material tóxico tanto para el ambiente como para el ser humano, de hecho, se estima que el 0.2 % de las muertes anualmente en el planeta son atribuidas a la intoxicación por plomo [14]. Es por ello que la investigación busca alternativas libres de este metal, con propiedades similares.

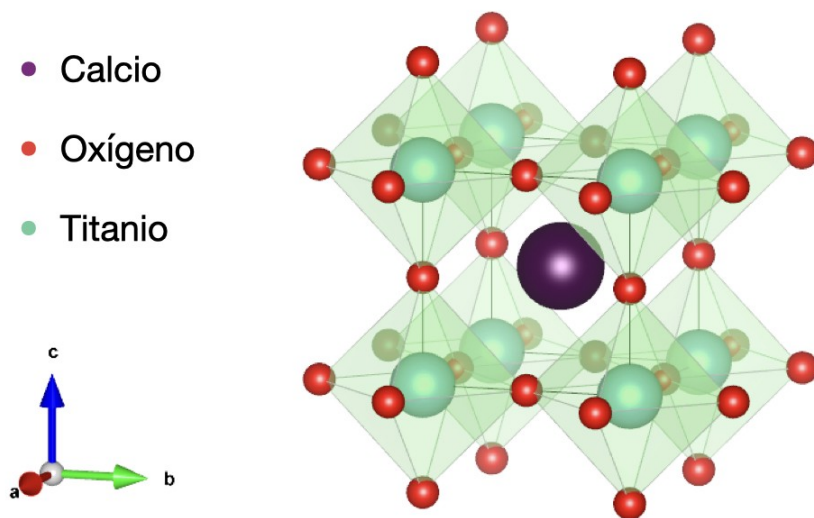


Figura 1.1: Estructura cúbica de perovskita CaTiO_3 , CIF recuperado de [12] y visualizado en VESTA.

1.2. Perovskitas 0D

Las perovskitas ordenadas por vacancias son definidas por la relación A_2BX_6 , en estas, los octaedros $[\text{BX}_6]^{2-}$ no comparten esquinas de halógenos, si no que están rodeados completamente por los cationes A. En contraste con las perovskitas tridimensionales, existe una vacancia entre octaedros, por lo tanto las unidades $[\text{BX}_6]^{2-}$ están aisladas y corresponden a una estructura 0 dimensional (figura 1.2). Nótese la diferencia entre las perovskitas 0D y los quantum dots, en el que la dimensionalidad se refiere a la estructura cristalina de los octaedros y no a la morfología de aglomerados en una escala nanométrica (figura 1.3). En estos cristales el catión B en el ambiente octaédrico actúa como centro de absorción y emisión fotoluminiscente.

Al reducir la dimensionalidad de las perovskitas, estas presentan un efecto de “confinamiento dieléctrico”, puesto que al existir una separación entre unidades octaédricas, este espacio actúa como una barrera de potencial cuántica en la que existen diferentes permeabilidades relativas, al ser la permeabilidad relativa del octaedro mayor que la del espacio entre estos debe incrementar la energía de enlace del excitón (*exciton binding energy*). Este hecho se demuestra en la referencia [15] con perovskitas de plomo con diferente dimensionalidad. Por lo tanto, en perovskitas 0D la energía de enlace del excitón es muy alta, por lo que no existen portadores de carga libres.

Dicho esto, estas estructuras presentan propiedades luminiscentes debido a la recombinación de excitones autoatrapados (STEs), que a su vez son formados gracias a que la red cristalina y el excitón interactúan fuertemente debido a la red blanda (*soft lattice*). Este tipo de redes cristalinas blandas suelen estar presentes en estructuras 0D ya que es muy fácil deformarlas a causa de los enlaces débiles entre unidades octaédricas $[\text{BX}_6]^{2-}$. Por lo que se dice que la red cristalina tiene una interacción excitón-fonón fuerte. Durante el proceso de formación de los STE, la red cristalina es deformada en un proceso llamado *structural reorganization* [16], en donde la energía usada para reacomodar la red cristalina hace que exista un gran desplazamiento de Stokes (*Stokes shift*), a su vez, los STEs son recombinados radiativamente a través de distintos canales de energía fonónicos, lo que produce una banda de emisión ancha [16]. Todas estas propiedades hacen ideales a estos sistemas para aplicaciones fotoluminiscentes.

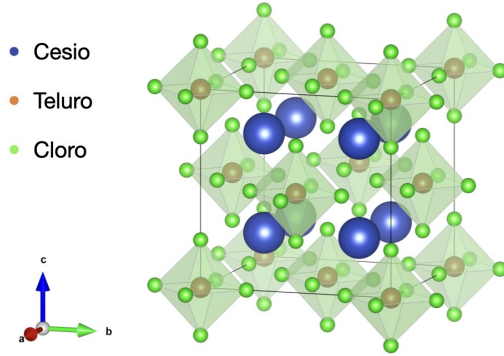


Figura 1.2: Estructura cúbica de perovskita Cs_2TeCl_6 cristalizada en el grupo $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Archivo CIF recuperado del Crystallographic Open Database (COD: 101-0191), visualizado en VESTA.

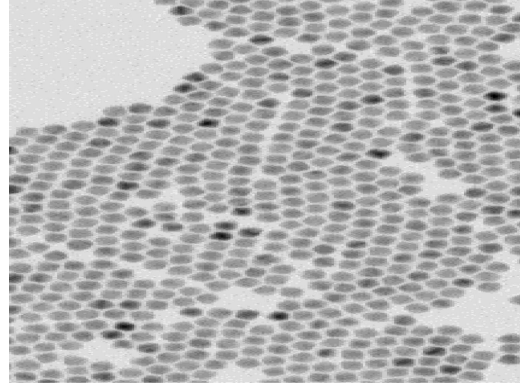


Figura 1.3: Imagen TEM de quantum dots dispersados en una película ultradelgada de carbono. Imagen extraída de [17].

1.3. Simetría octaédrica

Debido a la escasa interacción entre unidades octaédricas por la barrera de potencial entre estas, es de interés investigar la simetría de la molécula $[\text{BX}_6]^{2-}$ para deducir sus propiedades físicas dentro del campo cristalino, despreciando el efecto que podría tener el átomo A en ellas.

Esta molécula pertenece al grupo puntual O_h , que es el conjunto de las siguientes 48 operaciones de simetría, agrupadas por clases [18]:

$$E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d. \quad (1.2)$$

La ecuación de Schrödinger para cualquier sistema físico está dada por:

$$H\Psi = E\Psi. \quad (1.3)$$

De acuerdo a la teoría de representaciones, las eigenfunciones de onda Ψ_i asociadas a la molécula, debe ser invariante ante las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenece. Se demuestra que esto implica que las eigenfunciones Ψ_i son bases para las representaciones irreducibles del grupo de simetría. Más aún, las representaciones matriciales de las eigenfunciones que pertenecen a un nivel de energía no degenerado deben tener dimensión 1, y aquellas que les corresponde un nivel k veces degenerado deben tener dimensión k .

Debido a que hay 10 clases en el grupo O_h , este debe tener 10 representaciones irreducibles, las cuales son:

$$\begin{aligned} &A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, \\ &A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

bajo esta notación, las representaciones A son de dimensionalidad 1, que representa un estado no degenerado, como los orbitales s. Las E son de dimensionalidad 2, que representan orbitales doblemente degenerados, por ejemplo, d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ en simetría octaédrica. T se refiere a representaciones de dimensionalidad 3, como los orbitales p_x, p_y, p_z . El subíndice 1 o 2 indica si la representación es simétrica o anti-simétrica, respectivamente, bajo una rotación C_2 perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical σ_v . Finalmente, g y u significa gerade y ungerade, que se traducen del alemán como par e impar, se refieren a si la representación es simétrica o anti-simétrica bajo la inversión.

1.4. Tierras raras

Los lantánidos son una serie de 15 elementos metálicos con números atómicos desde $Z = 57$ a $Z = 71$ y su estado de oxidación predominante es el trivalente. Aunque históricamente fueron llamados tierras raras por la dificultad de su aislamiento químico, estos elementos son muy comunes en la corteza terrestre. El nombre lantano proviene del griego *lanthanum*, que significa pasar desapercibido y representa el descubrimiento del lantano en un mineral de cerio.

Estos átomos son clasificados por su configuración electrónica característica con electrones en la capa $4f$, lo cual les otorga propiedades magnéticas, ópticas y electrónicas interesantes. Son indispensables en muchas industrias tecnológicas debido a su peculiar arreglo electrónico, tales como la fabricación de LEDs, fibras ópticas, láseres, celdas solares, etc.

El origen de las propiedades de interés en los lantánidos son las transiciones $f-f$, las cuáles son transiciones prohibidas por la regla de Laporte, la cual menciona que las transiciones que conservan la paridad no son posibles. Similarmente, las transiciones $d-d$ en los metales de transición no son posibles; sin embargo, en los metales de transición los electrones se acoplan vibracionalmente a ligandos o el campo cristalino para romper esta simetría, por lo que las transiciones $d-d$ se vuelven altamente probables. En contraste, en los lantánidos al estar los electrones f cerca del núcleo estos son apantallados por las capas externas $5s$ y $5p$, lo cual hace que se acoplen débilmente a los ligandos o la red cristalina, esto conlleva a que los niveles energéticos se perturben débilmente. En consecuencia, el espectro de estas transiciones tienden a ser angostas y débiles, lo cual hace que el color de estos compuestos sea tenue.

Entre los lantánidos, el ion Er^{3+} es especialmente relevante debido a sus transiciones ópticas $f-f$ que involucran los niveles $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$. De manera particular, la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emite radiación en el infrarrojo cercano (alrededor de 1540 nm), longitud de onda que coincide con la mínima pérdida en las fibras ópticas de SiO_2 , lo que convierte al Er^{3+} en un dopante esencial para amplificadores ópticos y láseres de telecomunicación [19].

En la región visible, las transiciones $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ originan emisiones de color verde (≈ 550 nm) y rojo (≈ 660 nm), respectivamente. Estas transiciones pueden ser excitadas mediante procesos de upconversion al irradiar con láseres en el infrarrojo, donde la absorción secuencial de fotones promueve los electrones a niveles de mayor energía. Gracias a ello, los compuestos dopados con Er^{3+} se emplean en dispositivos optoelectrónicos, fósforos y sistemas de conversión para celdas solares [20, 21, 22].

1.5. Síntesis mecanoquímica y defectos estructurales

La síntesis mecanoquímica o de estado sólido surgió hace más de 120 años, la cual consiste en promover la reacción con los precursores en su forma sólida y se puede llevar a cabo de dos formas: moliendo los reactivos con un mortero y pistilo hasta que se forme una mezcla homogénea o introduciéndolos en un molino planetario. En esta última, la reacción es promovida por la energía mecánica que proporciona el motor del molino, en el que las fuerzas de colisión entre los precursores y unas esferas de ágata reducen el tamaño de partícula y promueven la reacción [3]. Este tipo de reacciones en los últimos años resurgieron como alternativas “verdes”, ya que no genera residuos al no usar solventes, además de que se eliminan los problemas de compatibilidad de ciertos reactivos con el solvente, lo que podría afectar a la estequiometría del material. Esta ventaja le da escalabilidad industrial, en contraste a otros métodos [23]. Más aún, en 2019, Nico Leupold et. al. [24] demostraron que en la perovskita híbrida MAPbI_3 los conglomerados del cristal formados por el molino son compactos, y debido a esto se exhibe estabilidad térmica y temporal muy superior respecto a aquella sintetizada a través de un método con solventes, lo que infiere que las perovskitas sintetizadas por método de estado sólido son superiores en términos de estabilidad.

Es conocido que este método de síntesis introduce defectos a la red cristalina. Estos defectos generan sitios de trampa en semiconductores convencionales (CdSe , CdTe), lo que produce un efecto

de quenching luminiscente, en el que la energía es disipada de forma no radiativa, disminuyendo así la eficiencia cuántica del material y limitando sus propiedades fotoluminiscentes. En las perovskitas de metales haluros, estos se manifiestan como defectos puntuales en forma de vacancias localizados entre límites de grano, y la energía de estos sitios trampa se encuentra por debajo de la banda de valencia o por encima de la de conducción [25]. No obstante, Zhang et al. [26] discuten que esta afirmación es errónea debido a un cálculo incorrecto de las energías de formación de defecto al no introducir correcciones relativistas en los cálculos de primeros principios, y por lo tanto, es incorrecto llamar a las perovskitas de metales haluros tolerantes a los defectos. Sin embargo, también mencionan que es impresionante la densidad de defectos que presentan a pesar de sus métodos de síntesis de bajo costo.

1.6. Caracterización estructural y óptica

A continuación, se expone el fundamento teórico de las principales técnicas de caracterización empleadas en esta tesis. Estas herramientas permiten correlacionar la estructura cristalina de los materiales sintetizados con sus propiedades ópticas, lo que resulta esencial para comprender los mecanismos físicos detrás de su respuesta espectroscópica.

1.6.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que se usa para analizar la estructura cristalina de los materiales. En planos de red separados una distancia d , la diferencia de distancia entre rayos reflejados por planos adyacentes es $2d \sin \theta$ (ver figura 1.4). Entonces, la interferencia constructiva de rayos difractados sucesivos ocurre cuando la diferencia entre caminos sea n veces la longitud de onda incidente λ [27]:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.5)$$

La ecuación anterior se conoce como Ley de Bragg. En un cristal, usualmente cada plano refleja una fracción muy pequeña de la radiación incidente (del orden de 10^{-3} a 10^{-5}). Por lo tanto, en un cristal perfecto se requiere de la interferencia constructiva de entre 10^3 a 10^5 planos para obtener una señal detectable. Bajo este principio operan los difractómetros de rayos X.

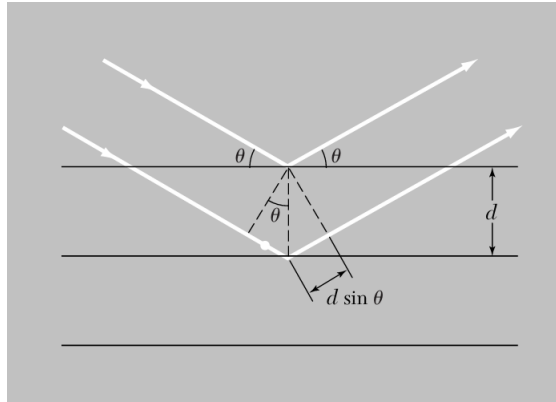


Figura 1.4: Demostración de la ley de Bragg, figura tomada de [27].

1.6.2. Espectroscopía Raman

Suponga un haz de luz monocromático con energía $E = \hbar\omega$. Al incidirlo sobre una muestra, alguna fracción de la luz es dispersada con frecuencia $\hbar\omega$ y una fracción menor con frecuencia

$\hbar(\omega + c)$ para ciertos valores de c . El primer tipo de luz dispersada es llamado dispersión Rayleigh, mientras que el segundo es llamado dispersión de Raman, en honor a C.V. Raman que la descubrió. Las bandas relacionadas al espectro de luz dispersada con energía menor a E son llamadas bandas de Stokes, y aquellas con mayor frecuencia bandas de anti-Stokes, ya que no siguen la Ley de Stokes. Cuando la luz incide, esta afecta a la nube electrónica de los átomos, en lugar de absorberla, puesto que usualmente el haz no cumple la regla de Bohr:

$$\hbar\omega = E_f - E_i \quad (1.6)$$

en donde E_i, E_f son eigenvalores de la ecuación de onda del sistema. Es decir, el campo electromagnético del fotón se acopla con la nube electrónica del sistema en una interacción de tipo dipolo:

$$H'(t) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t) \quad (1.7)$$

Entonces, la amplitud de la probabilidad de transición está descrita por la fórmula de Kramers-Heisenberg-Dirac [28]:

$$A_{i \rightarrow f} = \sum_m \frac{\langle f | H' | m \rangle \langle m | H' | i \rangle}{E_i + \hbar\omega_{\text{in}} - E_m + i\Gamma_m}, \quad (1.8)$$

en donde:

- $A_{i \rightarrow f}$: amplitud de transición del estado inicial $|i\rangle$ al estado final $|f\rangle$.
- H' : Hamiltoniano de interacción
- $|m\rangle$: estados intermedios (virtuales) que no corresponden a eigenvalores reales del sistema.
- E_i : energía del estado inicial.
- E_m : energía del estado intermedio.
- $\hbar\omega_{\text{in}}$: energía del fotón incidente.
- Γ_m : término de amortiguamiento debido a la vida media finita del estado intermedio.

Así, la frecuencia en las bandas de la espectroscopia Raman son energías asociadas a transiciones entre niveles rotacionales, vibracionales y electrónicos. Note que es una expansión de segundo orden, por lo que las reglas de selección para absorción y emisión fotoluminiscente espontánea no son las mismas (ver sección 1.6.4) [29].

1.6.3. Espectroscopía de reflectancia difusa

En los semiconductores, la energía de bandgap E_g , definida por la diferencia entre el estado de mayor energía en la banda de valencia y el de menor en la banda de conducción, es de gran importancia debido a que es el responsable de las potenciales aplicaciones de los materiales en cuestión. Dado un espectro de absorción, esta energía puede ser derivada fácilmente de la siguiente relación propuesta por J. Tauc [30]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (1.9)$$

donde $h\nu$ es la energía de un fotón incidente y α es el coeficiente de absorción, que mide que tanta luz absorbe un material por unidad de distancia, de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1.10)$$

donde x es el espesor de la muestra.

Más tarde, distintos autores generalizaron su trabajo usando la regla de oro de Fermi, con lo cual se llega a la expresión:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (1.11)$$

donde $n = 1/2$ para transiciones directas y $n = 2$ para indirectas.

Así, dado un espectro de absorción, se puede encontrar E_g fácilmente graficando $(\alpha h\nu)^n$ contra $h\nu$, en donde $h\nu = E_g$ para $(\alpha h\nu)^n = 0$. Sin embargo, en polvos el registro de espectros de absorción no es posible debido a la alta dispersión. El detector suele medir la fracción de luz transmitida T :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x}, \quad (1.12)$$

y ya que no hay difracción, la luz absorbida A se obtiene de $A = 1 - T$. En polvos mucha de la luz incidente es dispersada difusamente y este no tiene un espesor bien definido.

Para resolver estas limitaciones se utiliza la espectroscopía de reflectancia difusa, la cual mide la luz reflejada por la muestra en lugar de la transmitida. En este método, la luz incidente es dispersada por las partículas y esta es recolectada por el detector a través de una esfera integradora. La componente de reflexión difusa está relacionada con la absorción del material mediante la función de Kubelka-Munk [31]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \propto \alpha, \quad (1.13)$$

donde R_∞ es la reflectancia difusa relativa de una muestra de espesor infinito y $F(R_\infty)$ es una función directamente proporcional al coeficiente de absorción. De esta manera, es posible aplicar el método de Tauc a polvos, graficando $(F(R_\infty)h\nu)^n$ contra $h\nu$ para estimar la energía de bandgap E_g , de manera análoga a los espectros de transmisión.

1.6.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno en el cual un material absorbe fotones de una longitud de onda $E = \hbar\omega$ y, tras una breve relajación interna, emite fotones a una longitud de onda mayor, de acuerdo a la Ley de Stokes. Este proceso es fundamental para la caracterización de semiconductores con propiedades fotoluminiscentes [32].

Cuando un material es excitado por radiación electromagnética, los electrones en su estructura electrónica pueden ser promovidos a estados de mayor energía del conjunto de eigenvalores E_n . Posteriormente, estos electrones retornan a estados de menor energía, liberando la diferencia en forma de fotones (véase la regla de Bohr 1.6).

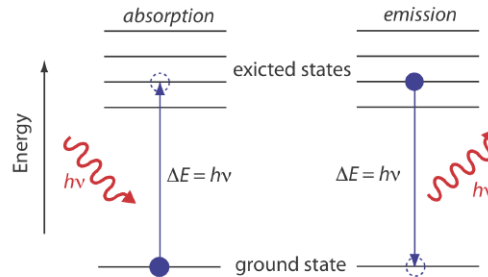


Figura 1.5: Proceso de absorción y emisión de un fotón, imagen recuperada de [33].

1.6.4.1. Up conversion

Upconversion es un mecanismo bajo el cual un sistema absorbe dos o más fotones de cierta energía y se recombinan en un fotón de mayor energía, violando la ley de Stokes. Existen varios mecanismos bajo los cuales este efecto es posible. En esta sección se van a discutir los dos más comunes, *excited state absorption* (ESA) y *energy transfer upconversion* (ETU).

Suponga un sistema de tres niveles de energía. Cuando el fotón incide sobre un ion en el estado base, este salta a un nivel de energía intermedio, este proceso es llamado ground state absorption (GSA). Ahora, si este nivel es metaestable, es decir, tiene un tiempo de vida largo (alrededor de $200\mu s$ en el sistema $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [34]) existe una ventana de tiempo en la que el ion puede absorber otro fotón secuencialmente y ser excitado hacia un estado de mayor energía (ver figura 1.6).

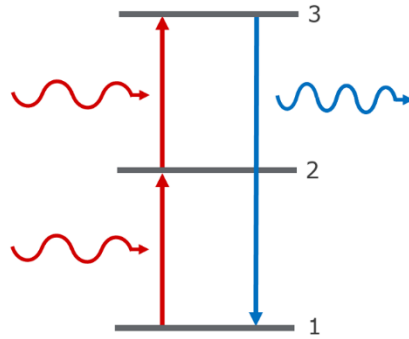


Figura 1.6: Representación esquemática de un proceso ESA.

Este mecanismo es llamado *excited state absorption* (ESA) y es posible observarlo en espectroscopias de luminiscencia debido a la alta densidad de potencia del láser con el que se excita la muestra, logrando el upconversion antes de que decaiga el ion. Durante la ventana de tiempo en la que el ion se encuentra en el primer estado excitado, este puede absorber un fotón de un vecino cercano que se recombinó radiativamente, este segundo mecanismo es llamado *energy transfer upconversion* (ETU). El vecino es llamado sensibilizador y el ion que emite emisor, usualmente son dos átomos distintos (figura 1.7).

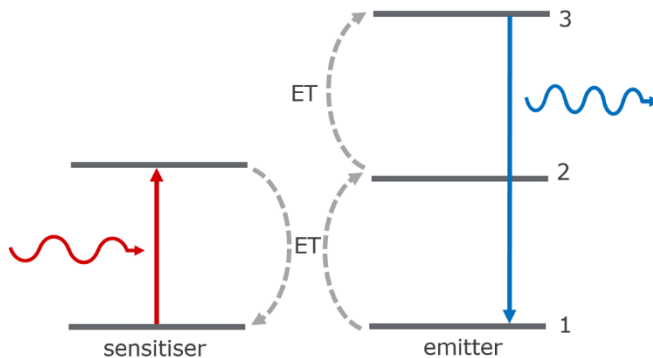


Figura 1.7: Representación esquemática de un proceso ETU.

1.6.4.2. Tiempos de vida media

Una excitación electrónica aislada podría tener un tiempo de vida infinito. Sin embargo, el hecho de que un sistema no pueda estar completamente aislado y esté a una temperatura T le provee interacciones con sus alrededores, estas permiten que las excitaciones decaigan para alcanzar el equilibrio térmico, proporcionándoles un tiempo de vida finito. Suponiendo que el número de excitaciones que decaen al estado base es proporcional a la población del estado excitado se llega a la relación [35]:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (1.14)$$

donde τ es el tiempo de vida media.

Cuando se tiene un sistema con transferencia de energía no radiativa entre iones aceptores y donadores aleatoriamente distribuidos el modelo de Inokuti-Hirayama es ampliamente utilizado para describir cuantitativamente el proceso [36]. De acuerdo a este modelo, la intensidad de emisión del donador decae de la siguiente forma [37]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \gamma_S \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} \right] \quad (1.15)$$

donde τ_0 se refiere al tiempo de vida medio intrínseco, es decir, sin transferencia de energía y $S = 6, 8, 10$ corresponden a interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente. Además, se tiene la relación:

$$\gamma_S = \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) N_A R_c^3 \quad (1.16)$$

donde N_A se refiere a la concentración de átomos aceptores y R_c se refiere a un radio crítico en el que la probabilidad de decaimiento es igual a la probabilidad de transferencia de energía. Para calcular el tiempo de vida de este proceso, se usa la expresión mas general:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}. \quad (1.17)$$

1.6.4.3. Colorimetría

La colorimetría cuantifica y describe el color de forma numérica [38]. En particular, en esta tesis se tratará el protocolo CIE 1931, que relaciona el espectro visible con la visión humana, para describir el color de emisión de las muestras obtenidas.

Este protocolo se desarrolló en 1931 a partir de los experimentos de Wright y Guild. A partir de estos resultados, la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) definió tres funciones de igualación de color $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$, que representan la sensibilidad espectral del observador, basadas en los tres conos del ojo humano, y permiten obtener los valores tristímulo X, Y, Z dado un espectro de emisión $I(\lambda)$ mediante [39]:

$$X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad (1.18)$$

$$Y = \int I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad (1.19)$$

$$Z = \int I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda. \quad (1.20)$$

En donde los valores X, Y aportan información cromática y Y representa la luminancia o brillo aparente.

Finalmente, las coordenadas de cromaticidad son definidas para representar el color sin la dependencia de la luminancia por las relaciones:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.21)$$

las cuales permiten representar cualquier color visible en el diagrama de cromaticidad CIE 1931, independientemente de su luminancia.

Capítulo 2

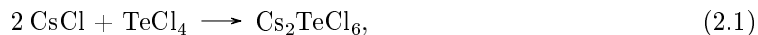
Método experimental

2.1. Síntesis del cristal $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6\text{:Er}_x$

Se utilizaron los siguientes reactivos comerciales sin purificación adicional:

- CsCl (cloruro de cesio, 99.9 %, Sigma-Aldrich)
- TeCl_4 (tetracloruro de telurio, 99.999 %, Sigma-Aldrich)
- $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de erbio hexahidratado, 99.9 %, Sigma-Aldrich)

En este trabajo, se sintetizará la perovskita $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$ usando la siguiente relación estequiométrica:



El erbio es incorporado a la red cristalina Cs_2TeCl_6 mediante sustitución molar porcentual del telurio. Las sales precursoras descritas anteriormente son introducidas con las proporciones adecuadas dentro de un cilindro de ágata con 5 esferas pequeñas y 1 mediana del mismo material. Después, estos recipientes son sellados e introducidos en un molino planetario para llevar a cabo la síntesis, a 500 rpm por 60 min, con un cambio de sentido del giro cada 15 s, véase la figura 2.1.

Una vez concluye el molino, el material es recuperado en forma de un polvo cristalino estable, no higroscópico con tamaño de partícula micrométrico, este es de un color amarillo vibrante (figura 2.1d). Finalmente, el material es puesto sobre un crisol de porcelana, este es introducido en un horno para darle un tratamiento térmico de 150 °C durante 24 horas, al término de este tratamiento, el color del material se atenúa (figura 2.1f).

Método experimental

2.1 Síntesis del cristal $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$



(a) Precursores utilizados.



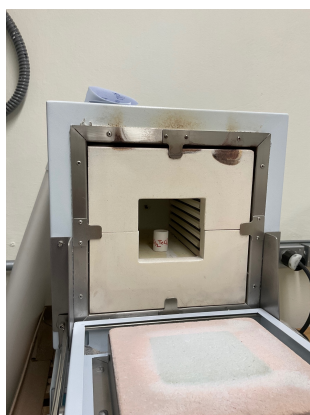
(b) Pesaje de los reactivos.



(c) Condiciones de molino MBP-100.



(d) Recipiente de ágata con Cs_2TeCl_6 .



(e) Tratamiento térmico.



(f) Comparación de color antes y después del tratamiento térmico.

Figura 2.1: Proceso experimental.

2.2. Equipos de caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X

El diagrama esquemático de la figura 2.2 ilustra el funcionamiento básico de un difractograma de rayos X. Los rayos X generados por la fuente pasan a través de una rendija divergente, la cual controla la apertura del haz incidente y define su dirección hacia la muestra. La muestra es colocada en el centro del goniómetro, donde el haz incidente interacciona con el material. La radiación difractada es seleccionada mediante una rendija receptora que limita el ángulo de detección y mejora la resolución angular. Finalmente, la intensidad del haz difractado es registrada por el detector, el cual convierte la señal de rayos X en una respuesta eléctrica que permite obtener el difractograma correspondiente. Para esta caracterización, se usó el equipo Bruker D8 ADVANCE (figura 2.3), en un rango de detección desde 10 hasta 80° en 2θ con un paso de 0.02°.

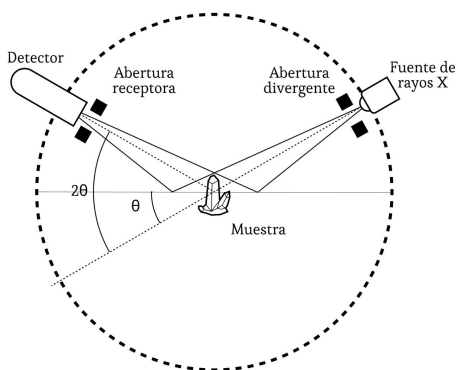


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de un difractómetro de rayos X, obtenido de [40].



Figura 2.3: Fotografía del difractómetro de rayos X BRUKER D8, obtenida de [41].

2.2.2. Espectroscopía Raman

El diagrama esquemático muestra la configuración básica de un sistema de espectroscopía Raman (figura 2.4). Un láser actúa como fuente de excitación, dirigiendo un haz monocromático hacia la muestra mediante un objetivo de microscopio, que también recoge la radiación retrodispersada. La luz reflejada contiene una intensa componente de dispersión Rayleigh, la cual se elimina mediante un filtro notch, permitiendo el paso únicamente de la señal Raman desplazada en frecuencia. Esta radiación filtrada se dirige hacia un espectrómetro, donde se dispersa en función de la longitud de onda, y finalmente se detecta con una cámara CCD, que registra el espectro Raman correspondiente. El espectro Raman de esta tesis fue registrado por un equipo LabRam HR Horiba (figura 2.5). El microscopio usó una amplificación 100x, y se registraron 2 ciclos de medición en un rango de 80 a 2000 cm^{-1} con un tiempo de integración de dos segundos.

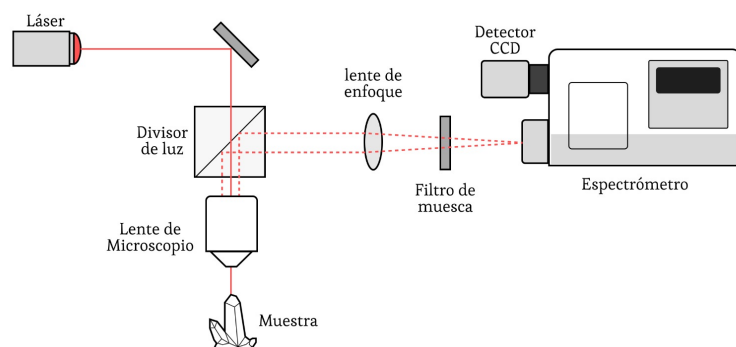


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de un espectrómetro Raman, obtenido de [42].



Figura 2.5: Fotografía del espectrómetro Raman LabRam HR Horiba, obtenida de [43].

2.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa

El diagrama del sistema de reflectancia difusa (DRS) se explica a continuación. La luz de la fuente de xenón pasa por un arreglo óptico para enfocarse y aislar una longitud de onda, esta posteriormente se introduce en la esfera integradora e ilumina la muestra. Un deflector interno evita la línea directa de visión entre la lámpara y el difusor. La luz reflejada difusamente se recoge mediante una fibra óptica y se envía al espectrómetro 2.6. La esfera integradora está recubierta con una capa reflectora BaSO_4 . El equipo usado para esta medición fue el modelo HORIBA Cary 5000 absorción óptica (figura 2.7). El registro del espectrograma fue en el rango de 200 a 800 nm con un paso de 1 nm.

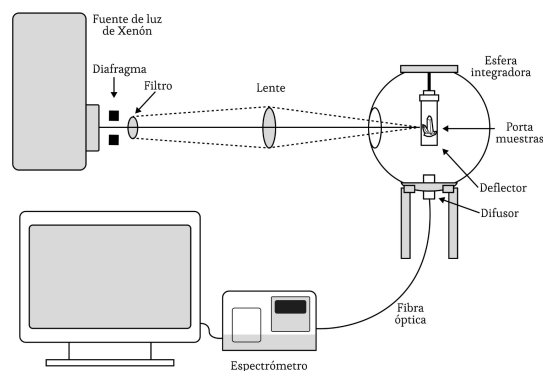


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de reflectancia difusa, obtenido de [44]



Figura 2.7: Fotografía del espectrómetro de reflectancia difusa HORIBA Cary 5000, obtenida de [45].

2.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia

El diagrama esquemático de funcionamiento de la espectroscopía de fotoluminiscencia se muestra en la figura 2.8. La luz de una fuente es aislada por un monocromador y enfocada sobre la muestra mediante un sistema óptico. Después, la luz emitida por la muestra es recogida por un cable de fibra óptica y analizada por el espectrómetro. El equipo utilizado para esta medición fue el modelo Edinburgh FLS 1000, el espectro de excitación fue registrado desde 200 hasta 500 nm y el de emisión desde 400 hasta 800 nm con un paso de 1 nm y un tiempo de integración de 0.5 s.

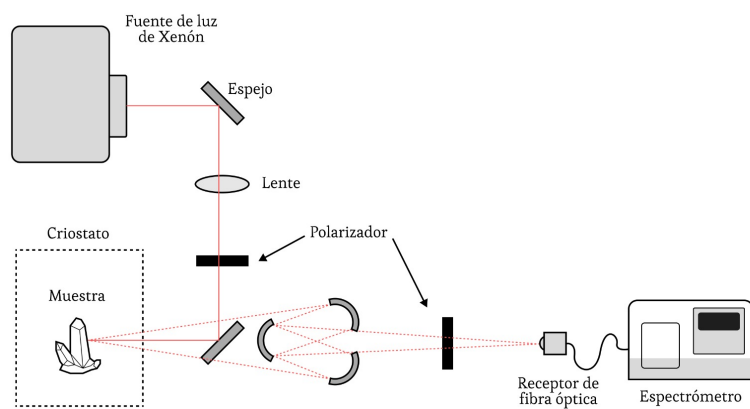


Figura 2.8: Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de fotoluminiscencia, obtenido de [46].



Figura 2.9: Fotografía del espectrómetro de fotoluminiscencia, obtenida de [47].

Capítulo 3

Resultados

3.1. Difracción de rayos X

La figura 3.1 muestra el patrón de las muestras $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$, $x = 0, 0.001, 0.04, 0.16$. Se aprecia que los picos de difracción corresponden con la base de datos del sistema Cs_2TeCl_6 de fase cúbica y grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Este hecho revela que la metodología implementada permite la obtención de la fase deseada sin la segregación de fases adicionales. La banda ancha alrededor de la reflexión (220) sugiere una componente amorfa. Para las muestras dopadas, la intensidad relativa del halo disminuye, además de que la intensidad relativa entre picos es distinta. Además, el valor del factor de tolerancia de Goldschmidt para el sistema $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$ se calculó considerando los radios iónicos para Cs^+ (1.88 Å, CN=12), Te^{4+} (0.97 Å, CN=6), Er^{3+} (0.89 Å, CN=6) y Cl^- (1.81 Å, CN=6) [48]. Usando un radio efectivo $r_B = (1-x)r_{\text{Te}^{4+}} + xr_{\text{Er}^{3+}}$ los valores obtenidos fueron $t = 0.939, 0.939, 0.940$ y 0.943 para $x = 0, 0.001, 0.04$ y 0.16% , respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del intervalo típico de estabilidad ($0.8 < t < 1.0$) para perovskitas cúbicas, indicando que la incorporación de Er^{3+} no compromete la simetría de la red cristalina ni induce distorsiones significativas, lo que da indicios de un dopaje substitucional exitoso.

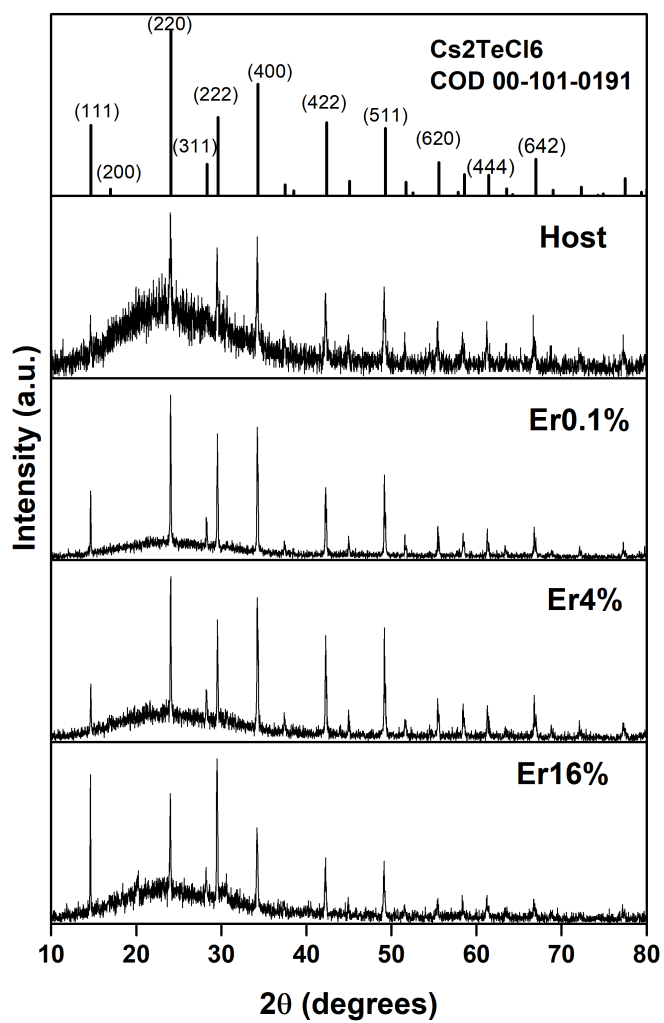


Figura 3.1: Difracción de rayos X del sistema cristalino $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$ comparado con resultado teórico.

3.2. Espectro Raman

En la figura 3.2 se presenta el espectro Raman de todas las muestras sintetizadas. Se encontraron 3 modos vibracionales, T_{2g} , E_g , A_{1g} , predichos por las representaciones irreducibles del grupo O_h que son compatibles con cambios en el tensor de polarizabilidad [18]. Estos modos corresponden a estiramientos asimétricos, simétricos y de respiración de la molécula $[\text{TeCl}_6]^{-2}$, como se puede ver en la figura 3.3 [49]. No emergen nuevos picos en el espectro a pesar de la inclusión sustitucional del Er^{3+} , esto podría deberse a que el apantallamiento electrónico débil de los orbitales f hace que los enlaces Er-Cl sean de carácter iónico. Esto, aunado a que el Er es un átomo pesado contribuyen a que los modos vibracionales puedan ser de baja frecuencia y poco intensos, por lo tanto no detectables. En la figura 3.3 se representan los modos vibracionales de las unidades $[\text{TeCl}_6]^{-2}$.

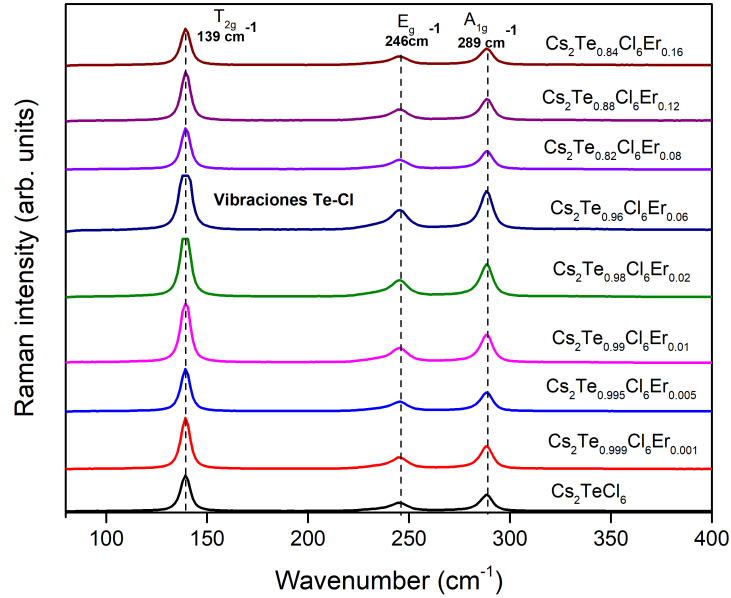


Figura 3.2: Espectro de Raman para las muestras $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$.

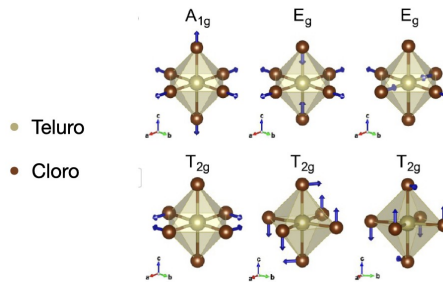


Figura 3.3: Representación gráfica de modos vibracionales activos en Raman en simetría octaédrica, imagen tomada de [49].

3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa

A continuación se presenta el diagrama de Tauc generado a partir de datos de DRS por la función de Kubelka-munk para bandgaps indirectos (figura 3.4), ya que la estructura de bandas simulada por Ali, et al. muestra un bandgap indirecto [50]. Para las cuatro muestras seleccionadas, la extrapolación lineal de la curva resulta en un bandgap óptico de 2.54 ± 0.02 eV, lo que clasifica el material como un semiconductor [51]. No se observan cambios significativos en la energía de bandgap, esto podría atribuirse nuevamente a los electrones $4f$ altamente localizados debido a su apantallamiento por los niveles $5s, 5p$. Por esta razón, los electrones de valencia no se hibridizan bien con la banda de valencia, por lo que no cambia significativamente el bandgap fundamental del material. En su lugar, los iones de Er^{3+} introducen estados débilmente absorbentes entre la banda de valencia y la de conducción, en 1.90, 2.29 y 2.38 eV, asociados a las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$.

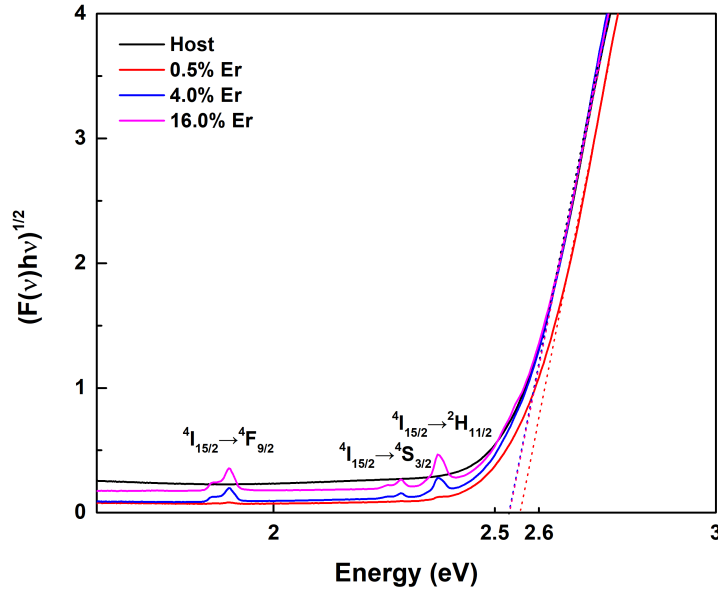


Figura 3.4: Diagrama de Tauc para bandgap indirecto de 4 muestras seleccionadas.

3.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia

Los espectros de excitación se registraron en el rango de 200 a 500 nm, monitoreando la emisión en 590 nm. Se identifican dos bandas de excitación correspondientes a las transiciones $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ y $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ del ion Te^{4+} , localizadas en 272 y 378 nm, respectivamente [9]. El espectro de emisión bajo excitación de 378 nm despliega una abanda ancha centrada en 590 nm, la cual se extiende hasta 750 nm. La incorporación de Er^{3+} hasta 1.0 mol % conduce a un incremento de la emisión $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. Esta transición es prohibida por espín, por lo que la emisión observada es solamente permitida por el acoplamiento espín-órbita de la molécula TeCl_6 . No obstante, al incrementar el porcentaje de dopaje se rompe la simetría octaédrica O_h , lo que relaja las reglas de selección y fortalece el acoplamiento espín-órbita, aumentando la probabilidad de la transición [9]. Contenidos de Er^{3+} superiores a 1.0 % mol conducen a una reducción de la intensidad de emisión. Esto se atribuye en

mayor parte al cambio de la fracción de centros emisores $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, puesto que son sustituidos por unidades $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ cuya emisión en el visible es nula bajo la excitación $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$. Más aún, se logra observar la transferencia de energía de Te a iones de Er debido a tres transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2S_{3/2}$ y $^4I_{15/2} \rightarrow ^2F_{9/2}$, observadas como pequeños sumideros cuya profundidad incrementa dada la concentración de dopaje (ver figura 3.5b), estas absorciones son emitidas en el infrarrojo cercano, como se explicará más adelante.

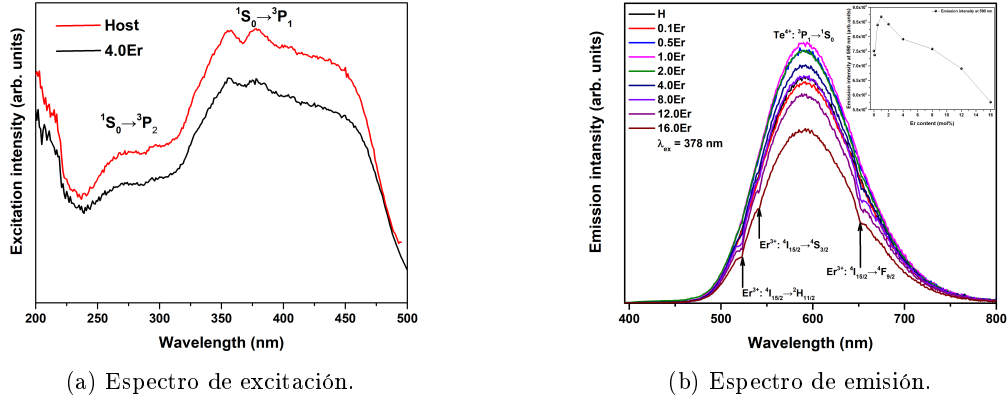


Figura 3.5: (a) Espectro de excitación monitoreando la emisión en $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ y (b) emisión bajo excitación de $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ de $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$.

Un requerimiento para la existencia de STE es el acoplamiento electrón-fonón del material, para que puedan existir las distorsiones de red que localicen al excitón creado. Para cuantificar este efecto, se aproximó el factor de Huang-Rhys S [52] de la siguiente manera:

$$E_{\text{Stokes}} = 2S\hbar\omega, \quad (3.1)$$

donde se usará la definición estándar de desplazamiento de stokes, $E_{\text{Stokes}} = E_{\text{abs}} - E_{\text{em}}$ y $\hbar\omega$ se refiere a la energía del fonón que asiste la relajación de la transición electrónica. De esta manera, se toma el máximo de excitación (figura 3.5a, 378nm) como E_{abs} y la energía de relajación más probable como la vibración Raman más intensa (139cm^{-1}). Así, se obtiene un factor

$$S \approx 34. \quad (3.2)$$

En el límite de baja temperatura, S se puede interpretar como el número promedio de fonones que asisten la transición electrónica [53]. El factor S grande, aunado a que el espectro es de banda ancha, confirma que la emisión es debido a excitones auto atrapados [16].

La figura 3.6 despliega los espectros de emisión en el infrarrojo cercano (NIR) bajo excitación de 378 nm. El espectro despliega una banda ancha con máximos en 1547 y 1569 nm, asociada a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, la cual se incrementa gradualmente hasta 16 mol % de concentración de Er^{3+} . Con el incremento en el porcentaje de dopaje la intensidad de emisión aumenta sin una cota superior clara, esta tendencia es opuesta a la vista en la figura 3.5b, esto indica que los niveles poblados $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}$ y $^2F_{9/2}$, identificados en la figura 3.5b, decaen no radiativamente hacia el nivel $^4I_{13/2}$, donde finalmente se recombinan radiativamente con el nivel del estado base $^4I_{15/2}$, obteniendo la emisión en el infrarrojo.

Finalmente, se investigan las emisiones relacionadas con los octaedros luminiscentes $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ bajo excitación láser de 980nm. Como se puede ver en la figura 3.7, la emisión en el infrarrojo correspondiente a la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ presenta una forma de línea similar a la observada en la figura 3.6, con picos centrados en 1541 y 1562 nm. Al incidir un láser de 980 nm se pobla el nivel $^4I_{11/2}$, el cual se relaja no radiativamente hacia el nivel $^4I_{13/2}$ y posteriormente se produce la emisión al recombinarse con el estado base (flecha amarilla en figura 3.9). Cabe destacar que

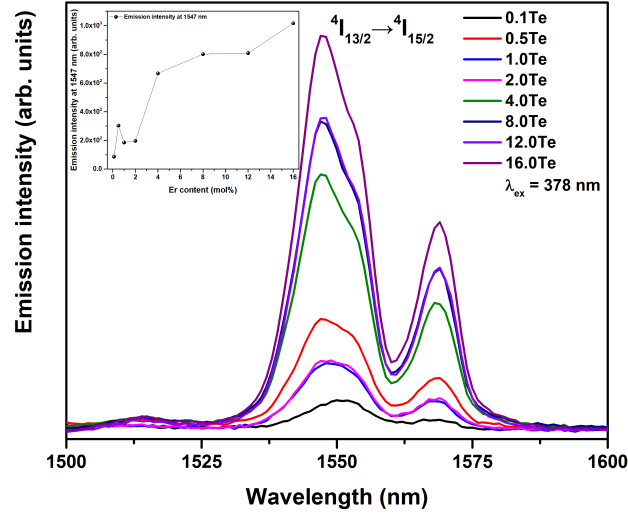


Figura 3.6: Espectro de emisión NIR de $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$ bajo excitación de $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$

los picos de la figura 3.7 y la figura 3.6 están centrados alrededor de diferentes longitudes de onda. Al excitar el cristal con $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$, en el momento en el que el nivel $^4I_{13/2}$ se pobla, el ambiente local es distinto respecto a la excitación con 378 nm , esto es debido a que el láser de 980 nm podría estar aumentando la temperatura de la muestra y provocando que parta desde un estado vibracional distinto. En la gráfica de emisión 3.8 se observa el proceso up-conversion de los iones Er^{3+} , en los cuales se identificaron 3 distintas recombinaciones: dos de ellas en la región verde ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) y una en la región roja ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). El camino que sigue la emisión verde es el siguiente: el estado base $^4I_{15/2}$ es excitado hasta el nivel $^4I_{11/2}$, luego, mediante ESA-I o ETU (figura 3.9) este es excitado hacia el nivel $^4F_{7/2}$, posteriormente este nivel decae no radiativamente hacia $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$ para finalmente recombinarse con el estado base emitiendo fotones en las regiones vistas en la figura 3.8. Para la emisión roja, el camino usualmente propuesto en la literatura es que al ser poblado el nivel $^4F_{7/2}$ este decae no radiativamente de la siguiente forma $^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ donde posteriormente decae radiativamente al estado base [54]. No obstante, Jung et al. [55] demuestran que el camino preferencial para la emisión roja es $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (ESA-II en la figura 3.9). Es evidente que el camino verde es dominante, y su eficiencia máxima ocurre en el porcentaje de sustitución de 8 %, mientras que la emisión roja parece no incrementar significativamente con el aumento de dopaje. Esto puede deberse a la baja energía de fonón del sistema (139 cm^{-1}), ya que para las relajaciones cruzadas que llevan a la emisión verde se necesitan aproximadamente 16 fonones que asistan las relajaciones, comparados a los 38 de la emisión roja. Esto, aunado a que el estado metaestable $^4I_{13/2}$ puede recombinarse con el estado base, suprime la población del nivel $^4F_{9/2}$.

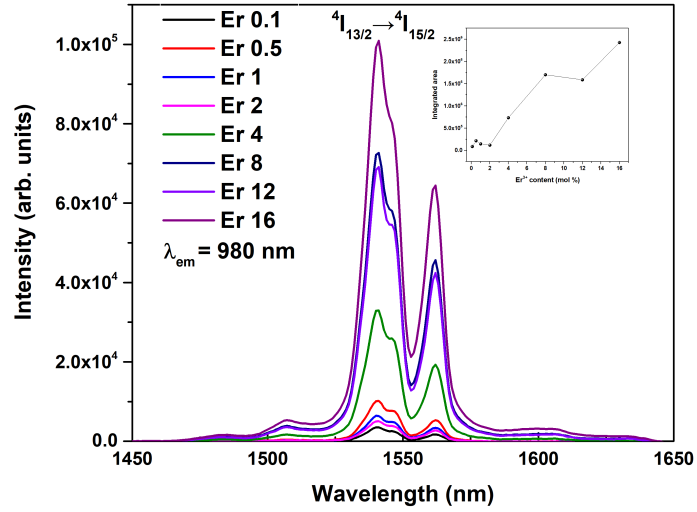


Figura 3.7: Espectro de emisión NIR de $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$ bajo excitación de $\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$

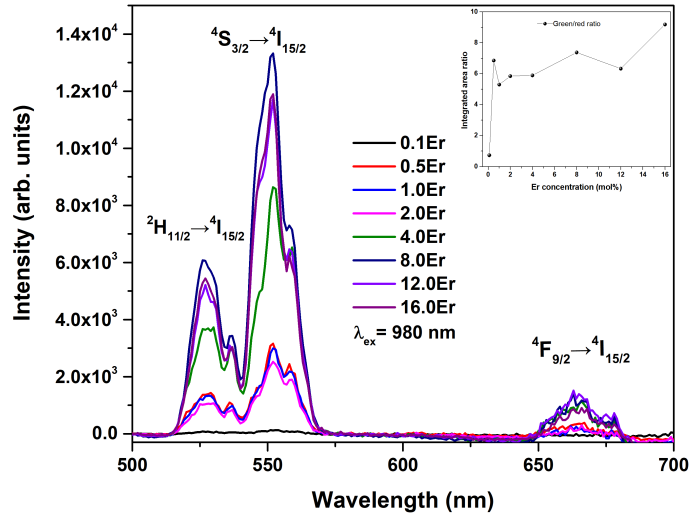


Figura 3.8: Espectro de emisión debido a proceso up-conversion con $\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$.

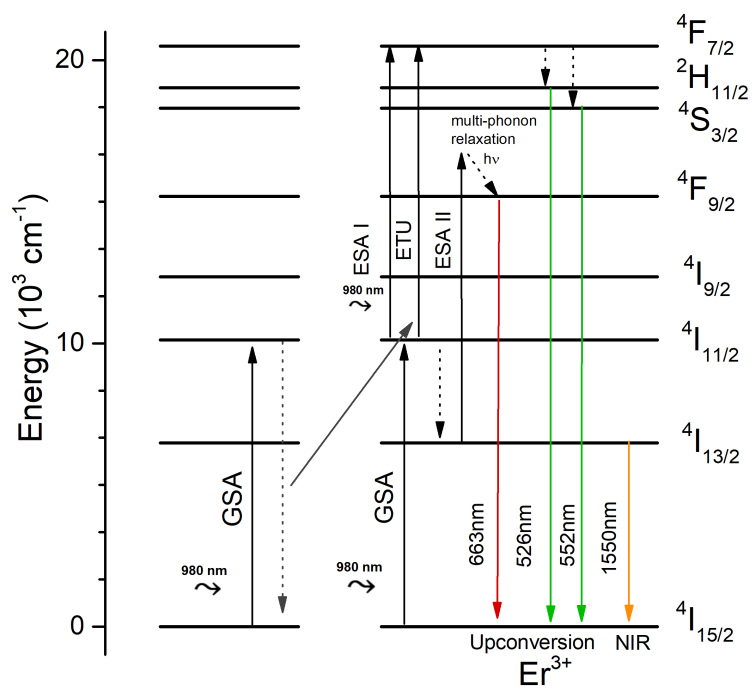


Figura 3.9: Diagrama de niveles de energía del ión de Er^{3+} , ejemplificando los distintos caminos de recombinación para los procesos bajo excitación láser de 980nm.

3.5. Colorimetría

En las figuras 3.10 y 3.11 se observan los espacios de color CIE1931 para los espectros de emisión 3.5b y 3.8, como se puede observar, todas las muestras tienen coordenadas de cromaticidad muy similares, por lo que el proceso de dopaje no introdujo cambios significativos en la composición espectral de la emisión. Para las muestras de la figura 3.10 de banda ancha se tiene un color naranja amarillento, mientras que en las de up-conversion predomina un tono verde.

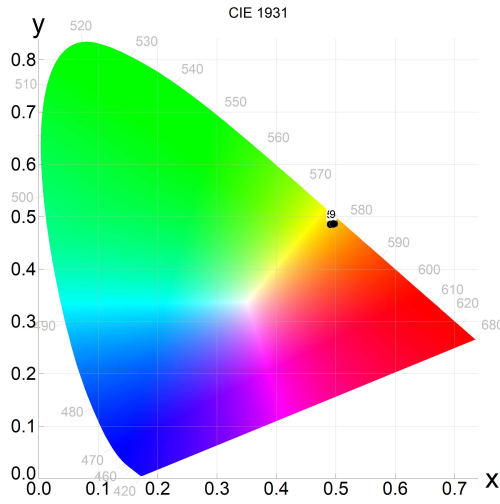


Figura 3.10: Espacio de color CIE1931 para el espectro de emisión 3.5b.

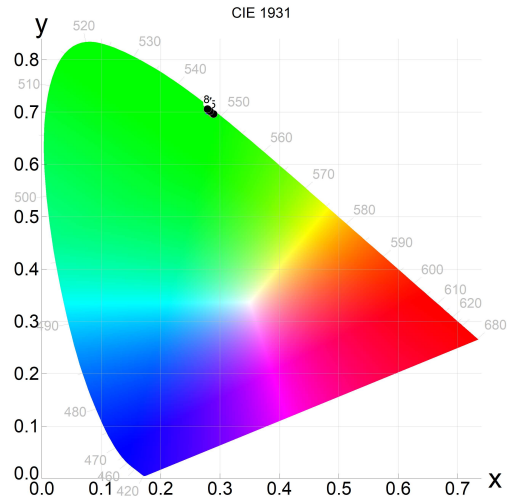


Figura 3.11: Espacio de color CIE1931 para el espectro de emisión 3.8.

Por lo tanto, las diferencias entre ellas emanan principalmente de cambios en la intensidad de emisión en lugar de la cromaticidad.

3.6. PLQY

Se realizaron las mediciones de eficiencia cuántica (PLQY) de las muestras $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$, con $x = 0, 0.001, 0.04, 0.16$, los resultados se resumen en la siguiente tabla 3.1 y la figura 3.12 muestra el espectro medido con el método de esfera integradora.

Sample	PLQY (%)
Host (0 %)	1.55
0.1 %	1.97
4 %	2.20
16 %	1.61

Tabla 3.1: Eficiencia cuántica de las muestras con diferente contenido de Er^{3+} medido entre 400 y 800 nm.

Como se puede observar la eficiencia cuántica no mejora sustancialmente con la introducción del dopaje, alcanzando un máximo en la muestra de 4 % con un PLQY de 2.20 %, por lo que los valores permanecen relativamente bajos, consistente con compuestos haluros de Teluro [9].

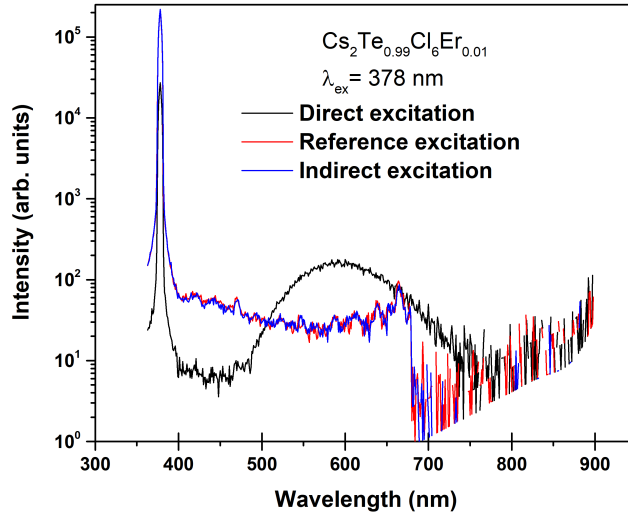


Figura 3.12: Espectro de emisión obtenido para la medición de la eficiencia cuántica con el método de esfera integradora.

3.7. Tiempos de vida

Las curvas de decaimiento de las muestras dopadas con erbio fueron ajustadas usando el modelo de Inokuti-Hirayama. Sin embargo, se obtuvieron valores $\gamma_S \approx 0$, lo que indica un decaimiento puramente exponencial, este hecho sugiere que la transferencia de energía de Te^{4+} a Er^{3+} se origina de forma radiativa. Por esta razón, se ajustaron curvas exponenciales de la forma de la ecuación 1.14 para obtener los tiempos de vida promedio, cuyos valores no presentan cambios significativos en función de la concentración de Er^{3+} (figura 3.13), manteniéndose alrededor de 61 ns. Además, debido a que las transiciones electrónicas intra-4f violan la regla de selección de Laporte, estas tienen tiempos de vida del orden de milisegundos [56]. La gran disparidad de 6 ordenes de magnitud entre los tiempos de vida de los excitones auto-atrapados y las transiciones f-f imposibilita la transferencia de energía no radiativa entre donador-aceptor, puesto que el donador debe vivir lo suficiente para encontrar un ión de Er^{3+} en su estado base. Sin embargo, las reabsorciones de la figura 3.5b ocurren debido a un proceso radiativo, en el que un fotón emitido por la recombinación del excitón autoatrapado encuentra a un ión lejano de Er^{3+} . El hecho de que los tiempos de vida permanezcan constantes mientras que la luminiscencia decaiga apoya la hipótesis de que el decaimiento en la luminiscencia sea debido a la desaparición de centros radiativos como se mencionó anteriormente en la sección 3.4, en lugar de nuevos canales de recombinación no radiativos los cuales producirían un acortamiento en los tiempos de vida. Entonces, los valores bajos de PLQY junto a los tiempos de vida constantes indican que la luminiscencia se suprime principalmente debido a defectos de grano y superficie, introducidos por el método mecanoquímico [4, 3], además de defectos de carga introducidos en la red por la sustitución aliovalente.

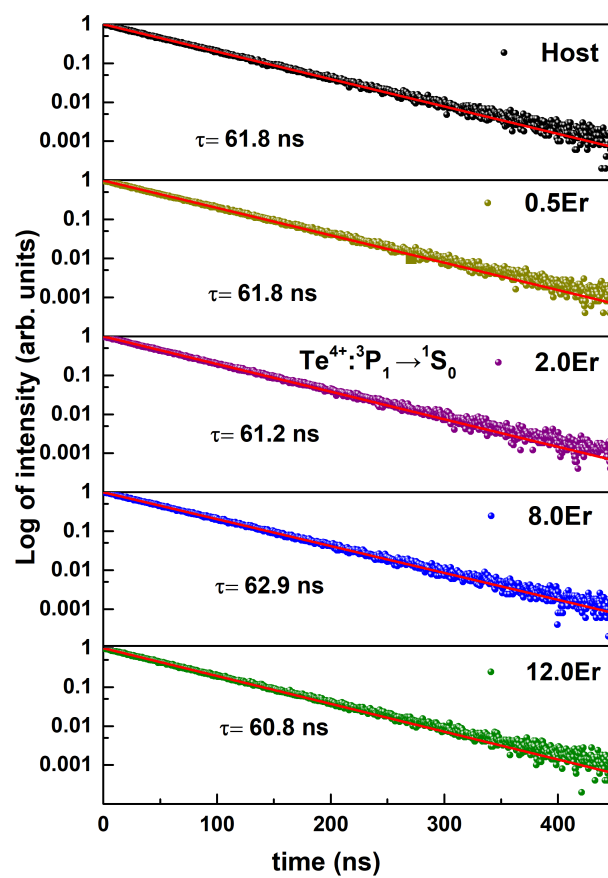


Figura 3.13: Gráfica de tiempos de vida media para muestras seleccionadas ajustadas con una curva exponencial simple.

Capítulo 4

Conclusiones

En el desarrollo de este trabajo, se determinaron con éxito las condiciones óptimas para la síntesis de las muestras $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_6:\text{Er}_x$, $x = 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 12.0, 16.0\%$ por medio del método de síntesis mecanoquímica. La caracterización estructural contempló la medición de los espectros de difracción de rayos X y los espectros Raman para todas las muestras. A través de los espectros difracción rayos X realizados, se confirmó la formación de la fase deseada correspondiente a la estructura cúbica cristalina $\text{fm}\bar{3}\text{m}$. Además, mediante la espectroscopia Raman se identificaron los tres modos vibracionales activos (T_{2g} , E_g , A_{1g}) característicos de la unidad octaédrica $[\text{TeCl}_6]^{2-}$, sin aparición de nuevas bandas asociadas al dopante en el espectro. Esto demuestra que la incorporación de Er^{3+} no altera significativamente la simetría local del octaedro y sugiere la existencia de modos vibracionales de ultrabaja frecuencia que no son detectables en el intervalo en el que se realizó la medición del espectro Raman ($100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), debido al carácter iónico de los enlaces de Er^{3+} . Se propone realizar una espectroscopia Raman de ultrabaja frecuencia para confirmar la existencia de estos modos.

Por otro lado, en la caracterización óptica se realizaron las mediciones de reflectancia difusa, espectroscopia de luminiscencia, colorimetría, tiempos de vida y eficiencia cuántica para todas las muestras. El diagrama de Tauc obtenido a partir de los datos experimentales de la espectroscopia de reflectancia difusa, muestran un bandgap óptico indirecto experimental de aproximadamente $E_g \approx 2.54\text{ eV}$. Este valor de E_g se mantuvo constante para todas las muestras, debido a que los electrones del nivel $4f$ del dopante Er^{3+} introducen únicamente estados localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción. Bajo una excitación de 378 nm , los espectros de banda ancha visibles, un desplazamiento de Stokes observado y un valor grande del factor de Huang-Rhys, confirmaron que el proceso de luminiscencia es debido a la formación de excitones autoatrapados. La formación de estos se debe al fuerte acoplamiento electrón-fonón de la red cristalina del material. El aumento inicial de intensidad hasta 4% de dopaje de Er^{3+} , se asocia a una relajación de las reglas de selección por ruptura de simetría. Sin embargo, a concentraciones altas de Er^{3+} , la intensidad decrece debido a la reducción del número de centros emisores de Te^{3+} . En adición, se observó una emisión en el infrarrojo cercano bajo excitaciones con longitudes de onda de 378 y 980 nm , centradas en 1550 nm . Estas bandas se asocian a la transición $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de Er^{3+} . En el caso de la banda de emisión bajo excitación con 378 nm , se muestra una transferencia de energía radiativa desde las unidades $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ hacia los iones Er^{3+} . Más aún, la excitación con 980 nm produjo un proceso de up-conversion característico del ión Er^{3+} , en donde la emisión verde es dominante para todas las muestras. En el caso de la emisión producida debido a la formación de excitones autoatrapados, los tiempos de vida permanecieron invariantes a través de las diferentes concentraciones de dopaje, permaneciendo alrededor de un valor de 61 ns . Esto es evidencia de que no existe transferencia de energía no radiativa eficiente entre centros emisores de Te^{3+} y aceptores de Er^{3+} . Por lo tanto, la intensidad de emisión en efecto decrece debido a la desaparición de centros emisores de Te^{3+} . Las coordenadas cromáticas CIE 1931 mostraron que el dopaje no modifica significativamente el

color de emisión, las bandas anchas exhiben un tono naranja-amarillento y las de up-conversion un verde característico de esta emisión. La eficiencia cuántica (PLQY) medida mediante el método absoluto con esfera integradora presentó valores bajos (1.5–2.2 %), alcanzando el valor máximo en 4 % de dopaje de Er^{3+} . En conjunto, los resultados derivados de la caracterización estructural y óptica permiten concluir que el dopaje con iones Er^{3+} en la matriz Cs_2TeCl_6 no altera de manera significativa la estructura cristalina del compuesto, pero sí influye en sus propiedades luminiscentes.

En resumen, el estudio detallado de las unidades octaédricas luminiscentes $[\text{ErCl}_6]^{3-}$ y $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ en la matriz $\text{Cs}_2\text{Te}_{1-x}\text{Er}_x\text{Cl}_6$ permite comprender cómo la interacción entre la estructura local, la energía de fonón y los niveles electrónicos de los iones dopantes determina las propiedades ópticas del sistema. Este análisis contribuye significativamente a ampliar el entendimiento de los mecanismos de emisión en perovskitas haluras, donde la dinámica de excitones auto-atrapados y las transiciones 4f de los lantánidos coexisten dentro del mismo cristal.

4.1. Trabajo a futuro

Con base en lo anterior, el trabajo a futuro propuesto es el siguiente:

- Tratar de identificar los modos vibracionales del ión Er^{3+} mediante una espectroscopía Raman de baja frecuencia.
- Medir los tiempos de vida de los procesos de Er^{3+} para analizar posibles procesos de transferencia de energía no radiativa entre Er-Er.
- Encontrar la estructura de bandas y densidad de estados, así como la simulación de espectro Raman para distintas concentraciones de Er^{3+} mediante código DFT.
- Realizar la síntesis del polvo cristalino en una solución ácida para pasivar los defectos estructurales y de carga, con el propósito de mejorar la eficiencia cuántica.
- Explorar el efecto de dopajes isovalentes y heterovalentes, por ejemplo Zr^{4+} y Sb^{3+} sobre la dinámica fotoluminiscente del material.

Bibliografía

- [1] Dave Barthelmy. Perovskite mineral data. <https://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>, 2024. Accessed: 2024-10-16.
- [2] Christopher J Bartel, Christopher Sutton, Bryan R Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B Musgrave, Luca M Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science advances*, 5(2):eaav0693, 2019.
- [3] Francisco Palazon, Yousra El Ajjouri, and Henk J Bolink. Making by grinding: mechanochemistry boosts the development of halide perovskites and other multinary metal halides. *Advanced Energy Materials*, 10(13):1902499, 2020.
- [4] Pengfei Xia, Shuang Zhang, Junfeng Qu, Xiang Li, Changgui Lu, Shuhong Xu, and Chunlei Wang. Novel non-real-time stress recording strategy based on mechanochemically synthesized lead-free perovskite of cs₂tecl₆. *Chemical Engineering Journal*, 470:144319, 2023.
- [5] Han Shi, Lin Chen, Hicham Moutaabbid, Zhenbao Feng, Guozhao Zhang, Lingrui Wang, Yinwei Li, Haizhong Guo, and Cailong Liu. Mechanism of pressure-modulated self-trapped exciton emission in cs₂tecl₆ double perovskite. *Small*, 20(48):2405692, 2024.
- [6] Huai-Yang Sun, Lin Xiong, and Hong Jiang. Toward first-principles approaches for mechanistic study of self-trapped exciton luminescence. *Chemical Physics Reviews*, 4(3), 2023.
- [7] Bo Zhou, Feier Fang, Zexiang Liu, Haizhe Zhong, Kang Zhou, Hanlin Hu, Jiacheng Min, Fangyuan Zheng, Shaofan Fang, Jingheng Nie, et al. Self-trapped exciton emission in highly polar 0d hybrid ammonium/hydronium-based perovskites triggered by antimony doping. *Journal of the American Chemical Society*, 146(22):15198–15208, 2024.
- [8] Meng-Xiao Chong, Cheng-Tao Li, Le-Xi Zhang, and Li-Jian Bie. A high-performance impedimetric humidity sensor based on lead-free halide perovskite cs₂tecl₆. *Sensors and Actuators A: Physical*, 351:114153, 2023.
- [9] Lu Zi, Wen Xu, Zhijiang Song, Rui Sun, Sen Liu, Tianyu Xie, Jinyang Zhu, Siyu Lu, and Hongwei Song. Highly efficient and stable cs₂tecl₆: Cr³⁺ perovskite microcrystals for white light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(7):2695–2702, 2023.
- [10] Pengfei Xia, Shuang Zhang, Junfeng Qu, Xiang Li, Changgui Lu, Shuhong Xu, and Chunlei Wang. Novel non-real-time stress recording strategy based on mechanochemically synthesized lead-free perovskite of cs₂tecl₆. *Chemical Engineering Journal*, 470:144319, 2023.
- [11] Victor Moritz Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [12] The Materials Project. Materials data on catio3 by materials project.

-
- [13] Amrita Dey, Junzhi Ye, Apurba De, Elke Debroye, Seung Kyun Ha, Eva Bladt, Anuraj S Kshirsagar, Ziyu Wang, Jun Yin, Yue Wang, et al. State of the art and prospects for halide perovskite nanocrystals. *ACS nano*, 15(7):10775–10981, 2021.
 - [14] World Health Organization. *Global health risks: mortality and burden of disease attributable to selected major risks*. World Health Organization, 2009.
 - [15] X Hong, T Ishihara, and AV Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in pbi 4-based layered semiconductors. *Physical Review B*, 45(12):6961, 1992.
 - [16] Chenkun Zhou, Haoran Lin, Yu Tian, Zhao Yuan, Ronald Clark, Banghao Chen, Lambertus J Van De Burgt, Jamie C Wang, Yan Zhou, Kenneth Hanson, et al. Luminescent zero-dimensional organic metal halide hybrids with near-unity quantum efficiency. *Chemical science*, 9(3):586–593, 2018.
 - [17] Xiao Feng Zhang. Routine microscopy in quantum dot industry. *Microscopy and Microanalysis*, 25(S2):702–703, 2019.
 - [18] F Albert Cotton. *Chemical applications of group theory*. John Wiley & Sons, 1991.
 - [19] Ying Guan, Zhihao Wei, Yanlin Huang, Ramzi Maalej, and Hyo Jin Seo. 1.55 μm emission and upconversion luminescence of Er^{3+} -doped strontium borate glasses. *Ceramics International*, 39(6):7023–7027, 2013.
 - [20] Lia Yuliantini, Natalita Maulani Nursam, Lia Muliani Pranoto, J Hidayat, RR Sova, ES Rahayu, M Djamal, P Yasaka, K Boonin, J Kaewkhao, et al. Photon up-conversion in Er^{3+} ion-doped $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glass for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 954:170163, 2023.
 - [21] Xu Chen, Wen Xu, Hongwei Song, Cong Chen, Haiping Xia, Yongsheng Zhu, Donglei Zhou, Shaobo Cui, Qilin Dai, and Jiazhong Zhang. Highly efficient LiF4: Yb^{3+} , Er^{3+} upconversion single crystal under solar cell spectrum excitation and photovoltaic application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(14):9071–9079, 2016.
 - [22] A Shalav, BS Richards, T Trupke, KW Krämer, and Hans-Ulrich Güdel. Application of NaF4: Er^{3+} up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*, 86(1), 2005.
 - [23] Bryan A Rosales, Lin Wei, and Javier Vela. Synthesis and mixing of complex halide perovskites by solvent-free solid-state methods. *Journal of solid state chemistry*, 271:206–215, 2019.
 - [24] Nico Leupold, Konstantin Schotz, Stefania Cacovich, Irene Bauer, Maximilian Schultz, Monika Daubinger, Leah Kaiser, Amelle Rebai, Jean Rousset, Anna Kohler, et al. High versatility and stability of mechanochemically synthesized halide perovskite powders for optoelectronic devices. *ACS applied materials & interfaces*, 11(33):30259–30268, 2019.
 - [25] Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Olga Nazarenko, Dmitry N Dirin, and Maksym V Kovalenko. Low-cost synthesis of highly luminescent colloidal lead halide perovskite nanocrystals by wet ball milling. *ACS applied nano materials*, 1(3):1300–1308, 2018.
 - [26] Xie Zhang, Mark E Turiansky, Jimmy-Xuan Shen, and Chris G Van de Walle. Defect tolerance in halide perovskites: A first-principles perspective. *Journal of Applied Physics*, 131(9), 2022.
 - [27] Charles Kittel and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
 - [28] P. A. M. Dirac. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society A*, 114:243–265, 1927.
-

- [29] Derek Albert Long. *The raman effect*. Wiley, 2001.
- [30] J Tauc, Radu Grigorovici, and Anina Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [31] P. Kubelka and F. Munk. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik*, 12:593–601, 1931.
- [32] Ivan Pelant and Jan Valenta. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press, 2012.
- [33] LibreTexts. Quantum mechanical properties of electromagnetic radiation, 2022.
- [34] Taeyoung Jung, Hong Li Jo, Sang Hwan Nam, Byeongjun Yoo, Youngho Cho, Jongwoo Kim, Hyung Min Kim, Taeghwan Hyeon, Yung Doug Suh, Hohjai Lee, et al. The preferred upconversion pathway for the red emission of lanthanide-doped upconverting nanoparticles, nayf 4: Yb 3+, er 3+. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(20):13201–13205, 2015.
- [35] J. I. Steinfeld. *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*. MIT Press, 2nd edition, 1985.
- [36] Mitio Inokuti and Fumio Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43(6):1978–1989, 1965.
- [37] E Cervantes-Juárez, AN Meza-Rocha, W Romero-Romo, U Caldiño, C Falcony, E Álvarez, M Palomino-Ovando, and R Lozada-Morales. Up and down-shifting emission properties of novel er3+-doped cdo-v2o5-p2o5 glass system. *Ceramics International*, 45(2):1609–1615, 2019.
- [38] Günther Wyszecki and Walter Stanley Stiles. *Color science: concepts and methods, quantitative data and formulae*. John wiley & sons, 2000.
- [39] CIE CCUP. Commission internationale de l’éclairage proceedings, 1931.
- [40] A Koçak. Materials science and engineering# thin film preparation, particle size and thickness analysis experimental report. *no. February*, page 31, 2018.
- [41] Bruker AXS GmbH. D8 advance / d8 discover x-ray diffractometer. Product documentation and user manual, 2010. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. See “D8 ADVANCE / D8 DISCOVER — X-ray Diffraction (XRD)” user manual (Nov 2010) and Bruker website.
- [42] ANCHAL SRIVASTAVA. *STUDY OF SINGLE AND FEW-LAYERS MoS2 CRYSTALS DEPARTMENT OF PHYSICS*. PhD thesis, Banaras Hindu University.
- [43] HORIBA Scientific. Labram hr evolution raman spectrometer. Product page, 2024. HORIBA Scientific, Kyoto, Japan. See “LabRAM HR Evolution” product details.
- [44] Sven Leyre, E Coutino-Gonzalez, JJ Joos, Jana Ryckaert, Youri Meuret, Dirk Poelman, PF Smet, Guy Durinck, Johan Hofkens, Geert Deconinck, et al. Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup. *Review of scientific instruments*, 85(12), 2014.
- [45] Agilent Technologies. Cary 5000 uv-vis-nir spectrophotometer. Product page, 2024. Agilent Technologies, Santa Clara, USA. See “Cary 5000 UV-Vis-NIR” product details.
- [46] University of Warwick Department of Physics. Photoluminescence. <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/optical/pl/>, January 2025. Last revised January 4, 2011.

- [47] Edinburgh Instruments. Fls1000 photoluminescence spectrometer. Product page, 2024. Edinburgh Instruments, Livingston, UK. See “FLS1000 Photoluminescence Spectrometer” product details.
- [48] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5):751–767, 1976.
- [49] Maria C Folgueras, Jianbo Jin, Mengyu Gao, Li Na Quan, Julian A Steele, Shivani Srivastava, Michael B Ross, Rui Zhang, Fabian Seeler, Kerstin Schierle-Arndt, et al. Lattice dynamics and optoelectronic properties of vacancy-ordered double perovskite Cs_2TeX_6 ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) single crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(45):25126–25139, 2021.
- [50] Malak Azmat Ali, Thamraa Alshahrani, and G Murtaza. Defective perovskites Cs_2SeCl_6 and Cs_2TeCl_6 as novel high temperature potential thermoelectric materials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 127:105728, 2021.
- [51] YU Peter and Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [52] Yong Zhang. Applications of huang–rhys theory in semiconductor optical spectroscopy. *Journal of Semiconductors*, 40(9):091102, 2019.
- [53] Mathijs de Jong, Luis Seijo, Andries Meijerink, and Freddy T Rabouw. Resolving the ambiguity in the relation between stokes shift and huang–rhys parameter. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(26):16959–16969, 2015.
- [54] MY Espinosa-Cerón, AN Meza-Rocha, S Carmona-Téllez, Cecilia Chacón, O Soriano-Romero, and R Lozada-Morales. Effect of radiative energy transfer and direct excitation on the up-conversion and down-shifting emission properties of Er^{3+} -doped ZnO . *Journal of Luminescence*, 238:118239, 2021.
- [55] Taeyoung Jung, Hong Li Jo, Sang Hwan Nam, Byeongjun Yoo, Youngho Cho, Jongwoo Kim, Hyung Min Kim, Taeghwan Hyeon, Yung Doug Suh, Hohjai Lee, et al. The preferred upconversion pathway for the red emission of lanthanide-doped upconverting nanoparticles, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(20):13201–13205, 2015.
- [56] Ei Ei Brown, Zackery D Fleischman, Jason McKay, Uwe Hommerich, Al Amin Kabir, Jazmine Riggins, Sudhir Trivedi, and Mark Dubinskii. Mid-ir spectroscopy of Er^{3+} doped low-phonon CsCdCl_3 and CsPbCl_3 crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 40(1):A1–A8, 2022.