



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“Síntesis de perovskitas híbridas quirales y estudio de sus propiedades ópticas”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Q. KARLA TRUJILLO HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. DIEGO SOLÍS IBARRA
Instituto De Investigaciones En Materiales, UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ
Instituto De Investigaciones En Materiales, UNAM
DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ
Instituto De Ciencias Aplicadas Y Tecnología, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. Abril 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“La ciencia pura no permanece pura indefinidamente. Tarde o temprano, suele convertirse en ciencia aplicada y finalmente en tecnología”

Aldous Huxley

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (no. de becario: 817844) y a los proyectos CONACyT FC-2015-2/829 y PAPIIT IA202418 que permitieron el desarrollo del presente trabajo.

A mi director de tesis, el Dr. Diego Solís Ibarra, por su asesoramiento, consejos y brindarme la confianza para realizar este proyecto. Así mismo, le agradezco por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo.

También quiero agradecer a los Técnicos Académicos que laboran en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM; a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la asesoría en el manejo de equipos de Difracción de Rayos X, a la Q.F.B Karla Eriseth Reyes Morales por su apoyo con la caracterización mediante Análisis Termogravimétricos (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y al Q. Miguel Canseco por la asesoría con la obtención de espectros de UV-Vis.

Al Dr. Vojtech Jancik y al Dr. Diego Martínez Otero por la ayuda con el refinamiento de estructuras cristalinas.

Al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) por la medición de Rendimiento Cuántico de Fotoluminiscencia (PLQY).

Al Dr. Luis Antonio Ruiz Frade y a la M. Marisela Cruz Ramírez del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU) por el asesoramiento con las mediciones de Dicroísmo Circular (DC).

Así mismo, le agradezco al Dr. Weiguo Zhang de la Universidad de Houston por las mediciones de intensidad de Generación de Segundo Armónico (SHG).

A los miembros del jurado, Dr. Ana Cecilia Noguez Garrido, Dr. Alejandro Dorazco, González, Dr. Alfonso Ramón García Márquez y Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado, por las observaciones y comentarios realizadas durante la revisión de esta tesis.

A mi compañeros del grupo de investigación: Carina, Brenda, Priscila, Dulce, Carmen y Germán por la asesoría, comentarios y consejos brindados durante el desarrollo de la tesis.

Dedicatoria

A mis padres Margarita y Dario, quienes han estado para mí en todo momento, brindándome su apoyo incondicional durante mi formación académica. Ellos me enseñaron que la constancia y dedicación nos puede llevar a hacer grandes cosas.

A mi hermana Gabriela Nataly, que siempre encuentra las palabras adecuadas para decirme en cada situación, incluso en los momentos más difíciles. Ella me ha alentado a esforzarme día a día para alcanzar mis sueños y ser una mejor personas. Gracias por estar para mí en todo momento, brindándome comprensión, cariño y diversión. Pero más que nada gracias por ser mi mejor amiga.

A mi tía Tomy que junto con mis tíos Nora y Roberto me brindaron su apoyo incondicional y consejos durante estos tres años.

Lista de abreviaturas y símbolos

1-RS	$[\text{RS-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$
1-R	$[\text{R-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$
1-S	$[\text{S-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$
4amp	4-(aminometil)-piperidina
AcOEt	Acetato de etilo
AEA	3-(2-amonioetil)anilinio
CD	Dicroísmo circular
CIE	Comisión International sobre la Iluminación
CyH	Ciclohexilamonio
d	Banda de IR débil
DMEN	2-(dimetilamino)etilamonio
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
EA	Etilamonio
EDBE	2,2'-(etilendioxi)bis(etilamonio)
epz	1-etilpiperazina
FEA	Fenetilamonio
f	Banda de IR fuerte
FA	Formamidonio ($\text{NH}_2=\text{CHNH}_2$) ⁺
FWHM	Ancho de banda a media altura
IR	Espectroscopia infrarroja
K	Grados Kelvin
λ	Longitud de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda en espectroscopia infrarroja
m	Banda de IR media
M	Concentración molar
MA	Metilamonio (CH_3NH_3) ⁺
m°	Miligrados
md	Banda de IR muy débil

mf	Banda de IR muy fuerte
mg	Miligramos
2mept	2-metil-1,5-diaminopentano
Mpz	1- metilpiperazina
MFEA	Metilfeniletilamonio
N3API	<i>N</i> -(3-aminopropol)imidazol
<i>N</i> -MEDA	<i>N</i> ¹ - metiletano- 1,2-diamonio
NLO	Óptica no lineal
p.f.	Punto de fusión
PLQE	Eficiencia cuántica de fotoluminiscencia
rpm	Revoluciones por minuto
SHG	Generación de segundo armónico

Resumen

La generación de segundo armónico (ó SHG por sus siglas en inglés) en semiconductores es un fenómeno ampliamente usado para diversas aplicaciones tecnológicas, sin embargo es un efecto que se presenta con mayor intensidad en materiales que cristalizan en sistemas no-centrosimétricos. Las perovskitas híbridas de haluro bidimensionales son materiales de carácter semiconductor que pueden presentar dicho efecto pero con una intensidad casi imperceptible. Es así como en el presente trabajo se introdujeron cationes orgánicos quirales con el fin de promover la cristalización de estos materiales en sistemas no-centrosimétrico y así, amplificar la generación de segundo armónico.

En particular, en el presente trabajo se realizó la síntesis de perovskitas bidimensionales con composición $(A)_2PbBr_4$ (A^+ = catión orgánico), empleando como cationes orgánicos los enantiómeros puros R-, S- y su mezcla racémica RS- del β -metilfenetilamonio con el fin de obtener de manera controlada materiales semiconductores que cristalicen en sistemas no centro-simétricos y analizar sus propiedades ópticas, tanto emisivas como de SHG.

Fue así como se obtuvieron tres materiales con fórmulas: $[(RS)\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2PbBr_4$ (**1-RS**), $[(R)\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2PbBr_4$ (**1-R**) y $[(S)\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2PbBr_4$ (**1-S**). Los materiales **1-R** y **1-S** cristalizan en sistemas no-centrosimétricos, mientras que **1-RS**, cristaliza en uno centrosimétrico. Todas las estructuras son térmicamente estables hasta ~ 204 °C y presentan una fotoluminiscencia de luz blanca con coordenadas CIE cercanas a la de luz blanca empleada para iluminación de interiores (0.33, 0.33) y con un rendimiento cuántico de fotoluminiscencia de 6.1 % para **1-RS**.

Mediante análisis de dicroísmo circular se confirmó que los materiales **1-R** y **1-S** son ópticamente activos, sin embargo, ambos mostraron bajas intensidades de SHG. Contrario a lo esperado **1-RS** presentó también este efecto con una intensidad 1.1 veces la del $\alpha\text{-SiO}_2$ y una fase de tipo no-emparejable. Aunque la intensidad es relativamente baja, esto representa el primer ejemplo de SHG en perovskitas de haluro 2D y dada la gran diversidad química de estos materiales; debería abrir la puerta para futuras investigaciones y mejoras.

Abstract

Second Harmonic Generation (SHG) in semiconductors is a phenomenon used thoroughly for different technological applications; however, it is an effect that appears with higher intensity in materials that crystallize in non-centrosymmetric systems. Hybrid two-dimensional halide perovskites are semiconducting materials that can present this kind of effects, but usually with imperceptible intensities. In this project, chiral organic cations were introduced into the structure of 2D hybrid perovskites in order to promote the crystallization of these materials in non-centrosymmetric systems, and in this form to amplify the second harmonic generation.

Particularly, in this project, we synthesized a two-dimensional perovskites with the general formula: $(A)_2\text{PbBr}_4$ (A^+ = organic cation), using as organic cations the pure enantiomers R-, S- and the racemic mixture (RS) of the β -methylphenethylamine in order to obtain in a controlled way semiconductor materials that crystallize in non-centrosymmetric systems and analyze their optical properties, emissive and SHG.

In this way three materials were obtained with the formulas: $[(\text{RS})\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-RS**), $[(\text{R})\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-R**) y $[(\text{S})\text{-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-S**). The materials **1-R** and **1-S** crystallize in non-centrosymmetric systems, while **1-RS** crystallizes in a centrosymmetric system. All the structures are thermally stable until ~ 204 °C and exhibit broad photoluminescence with CIE coordinates close to the ideal white light used for indoor lighting (0.33, 0.33).

Circular dichroism analysis confirmed that **1-R** and **1-S** are optically active. However, both showed low intensities of SHG. Contrary to expectations, **1-RS** also presented this effect with an intensity of 1.1 times of that of $\alpha\text{-SiO}_2$, and it is not phase-matchable type. Albeit the intensity is relatively low, this represents the first example of SHG in 2D halide perovskites and given the vast chemical diversity of these materials; it should open the door for future investigations and improvements.

Contenido

Capítulo 1 Introducción	1
Capítulo 2 Antecedentes	2
2.1 Semiconductores con efectos de óptica no lineal	2
2.2 Perovskitas	4
2.2.1 Perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas	6
2.2.1.1 Perovskitas de Baja Dimensionalidad	7
2.2.1.1.1 Perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas 2D.....	9
2.2.1.1.2 Propiedades ópticas y electrónicas de perovskitas 2D.....	12
2.2.2 Perovskitas híbridas quirales.....	15
Capítulo 3 Hipótesis	16
Capítulo 4 Objetivos	16
4.1 Objetivo general.....	16
4.2 Objetivos particulares.....	16
Capítulo 5 Resultados y discusión	17
5.1 Síntesis de las perovskitas híbridas [(RS,R o S)- β -MFEA] ₂ PbBr ₄	17
5.2 Caracterización estructural de [(RS, R o S)- β -MFEA] ₂ PbBr ₄	17
5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo	17
5.2.2 Difracción de Rayos X de polvos.....	18
5.2.3 Difracción de Rayos X de Monocristal	20
5.3 Propiedades térmicas.....	25
5.3.1 Análisis térmico por termogravimetría	25
5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido	26
5.4 Propiedades Ópticas	28
5.4.1 Absorbancia.....	28

5.4.2	Fotoluminiscencia	29
5.4.3	Dicroísmo Circular.....	31
5.4.4	Generación de Segundo Armónico	33
Capítulo 6 Conclusiones.....		36
Capítulo 7 Sección Experimental.....		37
7.1	Procedimientos generales.....	37
7.2	Consideraciones generales de los métodos analíticos utilizados	37
7.3	Síntesis de perovskitas híbridas quirales	39
7.3.1	[(RS)-β-C ₆ H ₅ (CH ₃)CH ₂ CH ₂ NH ₃] ₂ PbBr ₄ (1-RS)	40
7.3.2	[(R)-β-C ₆ H ₅ (CH ₃)CH ₂ CH ₂ NH ₃] ₂ PbBr ₄ (1-R).....	40
7.3.3	[(S)-β-C ₆ H ₅ (CH ₃)CH ₂ CH ₂ NH ₃] ₂ PbBr ₄ (1-S).....	40
7.3.4	Preparación de películas delgadas.....	40
Capítulo 8 Referencias		42
Capítulo 9 Anexos.....		50
9.1	Información cristalográfica	50
9.2	Espectros de TGA	54
9.3	Espectros de DSC.....	55
9.4	PLQY	56

Lista de tablas

Tabla 1. Análisis comparativo estructural de 1-RS , 1-R y 1-S	20
Tabla 2. Distorsiones de las longitudes de enlace en los octaedros “ PbBr₆ ” presentes en cada estructura	22
Tabla 3. Elongación cuadrática de los ángulos de enlace Br–Pb–Br en octaedros “ PbBr₆ ”	23
Tabla 4. Esquema de descomposición térmica con % de pérdida de masa en la perovskita [β-MFEA] ₂ PbBr₄	27
Tabla 5. Cuadro comparativo del ancho a media altura (FWHM) de las bandas de emisión, rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY), índices de reproducción cromática (CRI), temperatura de color correlacionada (CCT) y coordenadas de cromaticidad CIE de las perovskitas híbridas bidimensionales presentadas en este trabajo y las reportadas en la literatura.....	30
Tabla 6. Longitudes del enlace Pb–Br en 1-RS	50
Tabla 7. Longitudes del enlace Pb–Br en 1-R	50
Tabla 8. Longitudes del enlace Pb–Br en 1-Sa	50
Tabla 9. Longitudes del enlace Pb–Br en 1-Sb	50
Tabla 10. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en 1-RS y 1-R	51
Tabla 11. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en 1-Sa	51
Tabla 12. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en 1-Sb	52
Tabla 13. Datos cristalográficos de las perovskitas híbridas quirales 1-RS y 1-R	53
Tabla 14. Datos cristalográficos de las perovskitas híbridas quirales 1-Sa y 1-Sb	53
Tabla 15. Detalles de interacciones N–H···Br	54

Lista de figuras

- Figura 1.** *Proceso de conversión de frecuencia no lineal en SHG. Los fotones de entrada a cierta frecuencia ω se convierten en fotones de frecuencia 2ω 3*
- Figura 2.** *Interacciones de propiedades físicas en clases de cristales no centrosimétricos de acuerdo a su grupo puntual 3*
- Figura 3.** *Estructura del mineral titanato de calcio CaTiO_3 4*
- Figura 4.** *Estructura de la perovskita híbrida $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 7*
- Figura 5.** *Estructuras cristalinas de (a) MAPbI_3 , (b) MA_2PbI_4 , (c) $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ y (d) $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, correspondientes a las redes 3D, 2D, 1D y 0D 8*
- Figura 6.** *Diversas aplicaciones de las perovskitas de halogenuro metálicas de baja dimensión..8*
- Figura 7.** *Esquema de perovskitas de haluro 2D con cationes orgánicos (a) monovalentes (RNH_3^+) o (b) divalentes ($^+\text{NH}_3\text{RNH}_3^+$)..... 10*
- Figura 8.** *Representación esquemática de los tipos de perovskitas 2D $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ con distintas proporciones de capas inorgánicas (n , m y q) y su interacción con cationes orgánicos espaciadores monovalentes 11*
- Figura 9.** *Estructura cristalina de la perovskita $(\text{NEA})_2\text{PbBr}_4$ ($\text{NEA} = 2$ -(2-naftil)-etanamonio) mostrando las configuraciones de halogenuro puente **a**) y halogenuro terminal **b**) presentes en la dicha perovskita. En azul se muestran los átomos de Pb, en morado Br, gris C, verde N y rosa H. Los hidrógenos unidos a carbono no se muestran por fines de claridad. Los datos cristalográficos fueron tomados de la referencia [69] 12*
- Figura 10.** *Diagrama de bandas de energía asociado a la estructura de una perovskita 2D con orientación $\langle 100 \rangle$, en el que la capa inorgánica tiene un bandgap menor al de la capa de cationes orgánicos 13*
- Figura 11.** *Diagrama de coordenadas nucleares para el excitón autoatrapado (azul) y el desprendimiento (rojo) en una perovskita 2D (GS = estado fundamental, FE = estado del excitón libre, STE = estado del excitón auto atrapado, E_a, trap = energía de activación de auto-atrapamiento, E_a, detrap = energía de activación para la extracción, S12 = parámetro Huang-*




<i>Rhys</i>). Las flechas rosa y naranja representan la fotoluminiscencia de FE y STE, respectivamente.....	14
Figura 12. Perovskitas con cationes diamonio asimétricos basados en esqueletos de piperazinio y piperidinio que van de estructuras 1D a 3D	15
Figura 13. Espectros de IR de 1-RS  , 1-R  y 1-S  en estado sólido.....	18
Figura 14. Patrones de DRX-Polvos normalizados para 1-RS , 1-R y 1-S . (*planos cristalográficos de menor intensidad).....	19
Figura 15. Cristales incoloros de las perovskitas (i) 1-RS , (ii) 1-R y (iii) 1-Sa placas \diamond y 1-Sb agujas \square	19
Figura 16. I. Cationes orgánicos a. β -metilfeniletilamonio, b. (R)- β -metilfeniletilamonio y b. (S)- β -metilfeniletilamonio. II. Estructura de las perovskitas 1-RS , 1-R , 1-Sa . agujas y 1-Sb . placas orientadas en el plano (100). ^b Los H enlazados a C fueron omitidos para la claridad de la estructura.....	21
Figura 17. Distorsiones octaédricas de $PbBr_6$ en 1-RS , 1-R , 1-Sa y 1-Sb	23
Figura 18. Formación de los enlaces de hidrógeno N–H \cdots Br entre cationes orgánicos y la capa inorgánica en las estructuras 1-RS , 1-R , 1-Sa y 1-Sb . Los puentes de halógeno se expresan mediante μ . ^b Los H enlazados a C fueron omitidos para la claridad de la estructura.....	24
Figura 19. Patrones de DRX-P calculado y experimental para 1-RS , 1-R y 1-S	25
Figura 20. Análisis termogravimétrico de 1-RS con perdidas de masa de 54.72 % $\sim 2 RNH_2 + 2HBr$ y 45.28 % $\sim PbBr_2$	26
Figura 21. Termogramas de DSC con rampa de calentamiento y enfriamiento de a) 20 – 180 °C para 1-R y b) 20 – 160 °C para 1-S	27
Figura 22. Comparación entre los patrones de difracción calculados 1-Sa y 1-Sb con los experimentales sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 90 °C.....	27
Figura 23. Espectros de absorción de las películas de las perovskitas 1 – 3 medidos empleando una esfera de integración para eliminar la dispersión.....	28

Figura 24. I.-Emisiones de banda ancha de las perovskitas híbridas 2D al ser irradiadas con una longitud de onda de 315 nm. *Picos ocasionados por el ruido del equipo. II.- Emisión fotoluminiscente de las perovskitas híbridas 2D (a) I-RS, (b) I-R y (c) I-S al ser irradiadas con una lámpara UV y sus respectivas coordenadas CIE..... 29

Figura 25. Patrones de DRX de las películas delgadas de las perovskitas I-R y I-S..... 32

Figura 26. Espectros de DC de las perovskitas I-R y I-S..... 32

Figura 27. Representación esquemática de la evolución de la intensidad de SHG con el tamaño del cristal (normalizado) para materiales de fase emparejable (línea sólida) y materiales de fase no emparejable (línea punteada)..... 33

Figura 28. Medición de SGH para I-RS en función del tamaño de partícula..... 34

Figura 29. Representación esquemática del sistema modificado de láser Kurtz-Powder..... 39

Figura 30. Sistema de agitación empleado en la síntesis..... 39

Figura 31. Termogramas de TGA de a) I-R y b) I-S..... 54

Figura 32. Termogramas de DSC de I-RS..... 55

Figura 33. Termogramas de DSC de a) I-R y b) I-S..... 55

Figura 34. a) Espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación. b) Espectro de fotoluminiscencia con esfera integradora excitando a 360 nm de los cristales de I-RS..... 56

Figura 35. Emisión de las perovskitas de haluro híbridas 2D en películas delgadas (a)I-RS, (b) I-R y (c) I-S al ser irradiadas con una lámpara UV..... 56

Capítulo 1

Introducción

La generación de segundo armónico (ó SHG por sus siglas en inglés) en semiconductores es un fenómeno ampliamente usado para diversas aplicaciones tecnológicas, tales como la microscopía óptica de alta resolución y en la fabricación de láseres.¹ Sin embargo, generar materiales que presenten dicho fenómeno es difícil, pues en general, se requiere de semiconductores que cristalicen en sistemas no centrosimétricos, lo cual es difícil de controlar en semiconductores clásicos.

En los últimos años las perovskitas híbridas han sido objeto importante de investigación debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas, tales como altos coeficientes de absorción ($10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$),² anchos de banda y longitudes de emisión ajustables, entre otras.³ Dichas propiedades las convierten en materiales ideales para aplicaciones en optoelectrónica, tales como la fabricación de celdas solares, diodos emisores de luz (LEDs, Light-emitting diodes), láseres, etc.^{4,5}

La flexibilidad de este tipo de estructuras permite la incorporación de diversos cationes orgánicos los cuales influyen directamente en el tipo de estructura y como consecuencia en sus propiedades físicas y químicas.⁶ Existen varios reportes sobre modelos que explican las propiedades electrónicas y ópticas de una perovskita híbrida,⁷⁻⁹ por lo cual se sabe que, pueden presentar efectos de óptica no lineal (NLO).¹⁰ Sin embargo, los efectos de óptica no lineal de 2° orden, como la generación de segundo armónico (SHG) son casi imperceptibles en estructuras que cristalizan en sistemas centro-simétricos. Una forma de obtener estructuras que cristalicen en sistemas no centro-simétricos es mediante la incorporación de moléculas orgánicas quirales que induzcan la quiralidad en la estructura del semiconductor y por lo tanto, mejoren sus propiedades de SHG.^{1,11}

En el presente trabajo, se desarrolló la síntesis de perovskitas híbridas bidimensionales (2D) con composición $(A)_2\text{PbBr}_4$ (A^+ = catión orgánico), en donde los cationes orgánicos utilizados son las especies quirales R-, S- y RS- β -metilfenetilamonio con el fin de obtener de manera controlada materiales semiconductores que cristalicen en sistemas no centro-simétricos y analizar sus propiedades ópticas, tanto emisivas como de SHG.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Semiconductores con efectos de óptica no lineal

Los semiconductores con efectos de óptica no lineal presentan un gran número de aplicaciones en el área de tecnología láser, comunicación óptica y tecnología de almacenamiento de datos.¹²⁻¹⁴ En los últimos años, la investigación en esta área ha sido intensa y se ha visto impulsada por la necesidad de dispositivos ópticos prácticos que puedan hacer frente a las deficiencias de las tecnologías convencionales.

La óptica no lineal (NLO, por sus siglas en inglés) estudia la interacción del campo electromagnético intenso con materiales para producir campos modificados que son diferentes del campo de entrada en fase, frecuencia o amplitud. Por lo que, los efectos NLO se analizan considerando la respuesta del material dieléctrico a nivel atómico a los campos eléctricos de un haz de luz intenso.¹⁵

La respuesta óptica de un material a un campo óptico aplicado puede expresarse en términos de la siguiente expresión:

$$\mathbf{P}(t) = \chi^{(1)}\mathbf{E}(t) + \chi^{(2)}\mathbf{E}(t)^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}(t)^3 + \dots$$

donde la polarización $\mathbf{P}(t)$ se expande como una serie de potencias en términos de la intensidad del campo óptico $\mathbf{E}(t)$ y $\chi(n)$ es la susceptibilidad a NLO de orden n . El primer término $\chi^{(1)}$ describe los efectos ópticos lineales convencionales, como la refracción y la absorción.¹⁶ Sin embargo, cuando el campo óptico es lo suficientemente intenso o la susceptibilidad NLO es grande, los términos de orden superior ($n \geq 2$) se vuelven significativos. Los efectos NLO de segundo orden como la generación del segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés, (*Figura 1*) son descritos como NLO de segundo orden con susceptibilidad $\chi^{(2)}$ en la ecuación anterior.

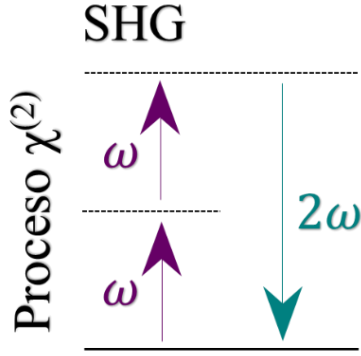


Figura 1. Proceso de conversión de frecuencia no lineal en SHG. Los fotones de entrada a cierta frecuencia ω se convierten en fotones de frecuencia 2ω .¹⁵

Sin embargo, la principal restricción en un material para presentar efectos NLO de segundo orden es que, estos solo pueden ocurrir en materiales que carecen del centro de simetría de inversión. Por lo tanto, los efectos de SHG, están prohibidos en los materiales centrosimétricos (**Figura 2**).¹⁷ Caso contrario al de los efectos NLO de tercer orden que son independientes de la simetría del cristal.

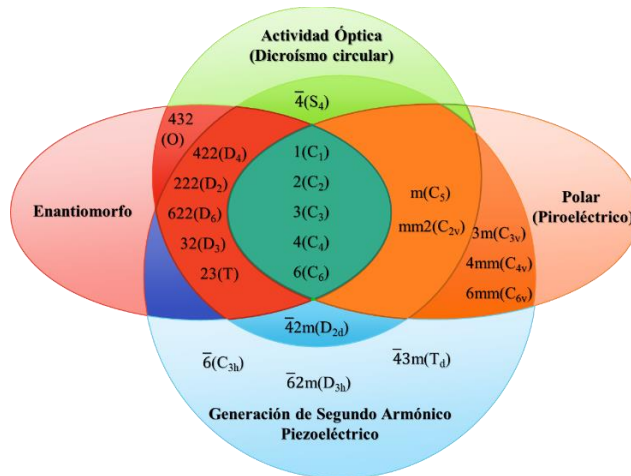


Figura 2. Interacciones de propiedades físicas en clases de cristales no centrosimétricos de acuerdo a su grupo puntual.¹⁸

Una forma de obtener materiales que cristalicen en grupos espaciales no centro-simétricos, y por lo tanto, promover efectos de NLO de segundo orden, es inducir la quiralidad en el material. En general, existen cuatro mecanismos diferentes de inducción de quiralidad empleados en la obtención de nanomateriales que se pueden aplicar en la síntesis de una perovskita híbrida,¹¹ los cuales se mencionan a continuación:

- a. Cristalización inducida por molécula orgánica-quiral en una estructura quiral.
- b. Distorsión quiral inducida por la molécula orgánica en la superficie del material.
- c. Enriquecimiento enantiomérico inducido por la molécula orgánica quiral en dislocaciones quirales.
- d. Interacciones electrónicas entre moléculas orgánicas quirales y el material.

Uno de los materiales más prometedores en el campo son los materiales 2D, pues muestran una tendencia favorable para presentar valores muy altos de NLO de segundo orden a granel, más allá de los disponibles en la actualidad, lo que a su vez podría permitir la obtención o el mejoramiento de conmutadores ópticos y moduladores de dimensiones más pequeñas que los disponibles actualmente, mientras que al mismo tiempo, podrían reducir sustancialmente el costo de fabricación de dispositivos optoelectrónicos.¹⁶

2.2 Perovskitas

El término perovskita fue usado por primera vez en 1839 por el geólogo, Gustav Rose, para nombrar el mineral CaTiO_3 . Este mineral adopta una estructura cristalina conformada por octaedros de TiO_6 que comparten todas sus esquinas formando una red de tres dimensiones donde el Ca ocupa una cavidad octaédrica en cada celda unitaria (*Figura 3*).^{19, 10}

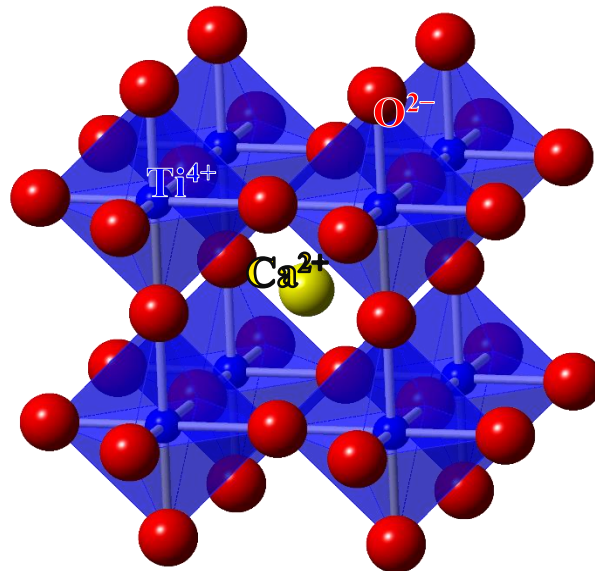


Figura 3. Estructura del mineral titanato de calcio CaTiO_3 .¹⁹

Dado que otros minerales como SrTiO_3 y BaTiO_3 presentan la misma estructura cristalina, más tarde el término perovskita se usaría para referirse a una amplia familia de compuestos iónicos con fórmula general ABX_3 y estructura semejante a las del CaTiO_3 , donde A es usualmente un catión grande que es inorgánico, B es un catión metálico de tamaño medio y X es un anión, comúnmente O^{2-} pero también puede ser un halógeno, nitruro, sulfuro, etc.²⁰

Muchas de las perovskitas presentan una arreglo cúbico, pero a menudo experimentan una o más transiciones de fase estructural debido a distintos factores, como el cambio de temperatura, presión, etc.²¹ Las perovskitas presentan una gran variedad de posibles combinaciones entre aniones y cationes. Debido a esto, para determinar si una composición ABX_3 es estable o no, se deben de cumplir ciertos criterios. Uno de ellos es el factor de tolerancia t propuesto en 1926 por Goldschmidt, el cual está descrito en función de los radios iónicos mediante la siguiente expresión:

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

donde r_A es el radio del catión, r_B es el radio del catión coordinado octaédricamente y r_X es el radio del anión. En caso de que el factor de tolerancia t sea cercano a 1, el compuesto presenta una fase de perovskita estable y particularmente si $t = 1$, tenemos una estructura cúbica ideal, mientras que, si $t > 1$, las capas AX_3 adoptan un empaquetamiento hexagonal. Por otro lado, cuando t está en un rango de 0.71 – 0.9, con frecuencia la estructura de perovskita se encuentra levemente distorsionada produciendo estructuras con una simetría inferior a la de una red cúbica, como es el caso de sistemas ortorrómbicos, tetragonales, romboédricos, trigonales y monoclinicos.²⁰

Así mismo, la neutralidad de la carga en la estructura global es otro factor importante que determina su estabilidad. En su mayoría, las perovskitas son descritas a través de un modelo iónico en el que las cargas de los iones q_A , q_B y q_X cumplen con la estequiometría ABX_3 de tal forma que $q_A + q_B + 3q_X = 0$. En el caso de los óxidos metálicos, la suma de los estados formales de oxidación de dos metales debe ser igual a seis, $q_A + q_B = -3q_X = 6$, restringiendo las posibles combinaciones entre los cationes A y B a los pares de valencias I-V, II-IV y III-III; mientras que en las perovskitas de halogenuro, $q_A + q_B = -3q_X = 3$, reduciendo las combinaciones posibles para los estados de oxidación entre los cationes a I-II.²²

Una característica que resalta en las perovskitas es la flexibilidad estructural que permite la sustitución entre átomos de diferentes tamaños por medio de la formación de vacancias e intersticios que generan otros motivos estructurales, de ahí que dentro de las restricciones que existen, aun así, sea posible sintetizar una amplia variedad de compuestos perovskita empleando un gran número de combinaciones entre elementos químicos y así modelar sus propiedades químicas y físicas.^{23,24}

Hoy en día las perovskitas representan uno de los grupos de materiales complejos más importantes que destacan principalmente por sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas. A lo largo de los últimos años, los diversos estudios realizados en esta área han permitido ampliar el rango de sus aplicaciones haciendo uso de sus propiedades multiferroicas²⁵, conductividad electrónica, superconductividad y sus propiedades térmicas y ópticas.²⁶

2.2.1 Perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas

En las últimas dos décadas, el interés y las investigaciones desarrolladas sobre materiales híbridos permitieron la introducción de cationes orgánicos como el ion metilamonio (CH_3NH_4^+), en el rango de flexibilidad de una perovskita. Las HOIPs como ocasionalmente se nombra a estos materiales, por sus siglas en inglés Hybrid Organic-Inorganic Perovskites, se forman al reemplazar el ion A por un catión orgánico. Dado que los cationes orgánicos más comunes son monovalentes (1+), el sitio del catión B debe ser ocupado por metales divalentes (2+) como Pb, Sn o Ge; y finalmente X suele ser un haluro (Cl, Br o I), generando así la estequiometría AMX_3 . El caso más conocido es la perovskita formada por yoduro de plomo y metil amonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, **Figura 4**), debido a sus aplicaciones en celdas fotovoltaicas.^{27,28}

Los cationes orgánicos que ocupan los sitios A van desde metilamonio MA (CH_3NH_3^+); hasta formamidinio FA ($\text{NH}_2=\text{CHNH}_2^+$), por mencionar algunos.^{29,30} De igual manera en los sitios X puede existir una combinación de los aniones Cl, Br y I, originando fases más complejas de los compuestos como $\text{APbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ó $\text{APbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$; donde x puede ser cualquier número entre 0 y 3 y A puede ser MA, FA, Cs o incluso una combinación de éstos.³¹

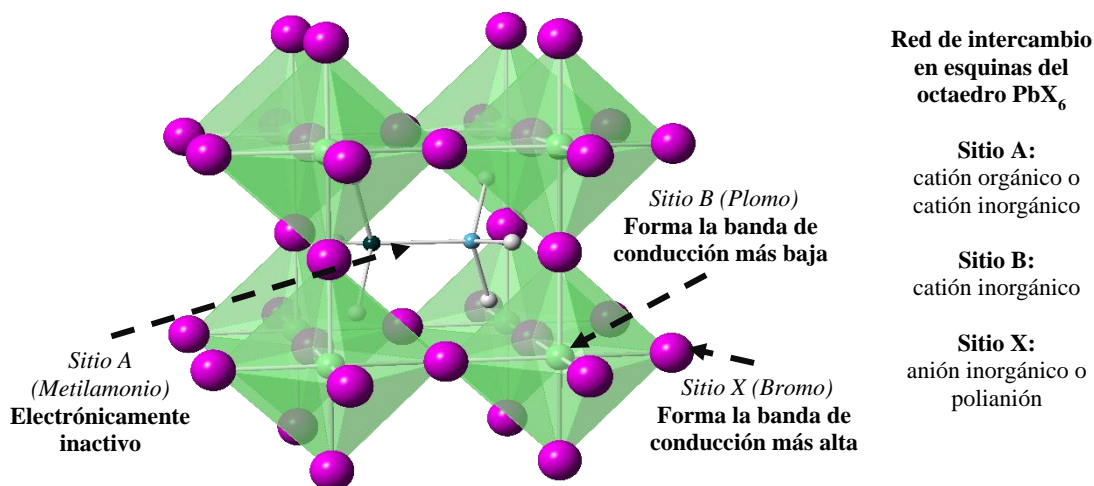


Figura 4. Estructura de la perovskita híbrida $CH_3NH_3PbI_3$.³²

Dada su naturaleza orgánica, los cationes presentes en los sitios A son térmicamente sensibles por lo que adoptan distintas conformaciones que conducen a la formación de microdominios dentro de la matriz cristalina desencadenando un cambio de fase que a su vez modifica sus propiedades físicas. Por ejemplo, el ya mencionado $CH_3NH_3PbI_3$, puede presentarse en tres distintas fases al sufrir un cambio de temperatura: ortorrómbica ($T < 165$ K), tetragonal ($165 - 327$ K) y cúbica ($T > 327$ K). De manera similar un nanoalambre de $CsPbI_3$ en fase cúbica exhibe un bandgap bajo (~ 1.73 eV),³³ que es una característica muy deseada en aplicaciones fotovoltaicas, mientras que su homólogo de fase ortorrómbica, al romper la estructura tridimensional pierde la estructura de perovskita ideal y por lo tanto no es fotoactivo debido a su gran banda prohibida de 2.82 eV.^{34,35}

2.2.1.1 Perovskitas de Baja Dimensionalidad

En las estructuras de perovskitas tradicionales, el tamaño del catión A se encuentra limitado por el tamaño de los huecos que forma la red tridimensional (3D) de octaedros $[MX_6]$. En particular, cuando hablamos de cationes orgánicos, lo anterior implica que hasta la fecha solo se conocen este tipo de estructuras con dos cationes orgánicos (MA, FA). Si por el contrario, se utilizan cationes más grandes o condiciones de síntesis distintas, esto puede llevar a la formación de estructuras con dimensionalidad reducida; formando materiales bidimensionales (2D), unidimensionales (1D) o incluso cero dimensionales (0D), como se muestra en la **Figura 5**.³⁶

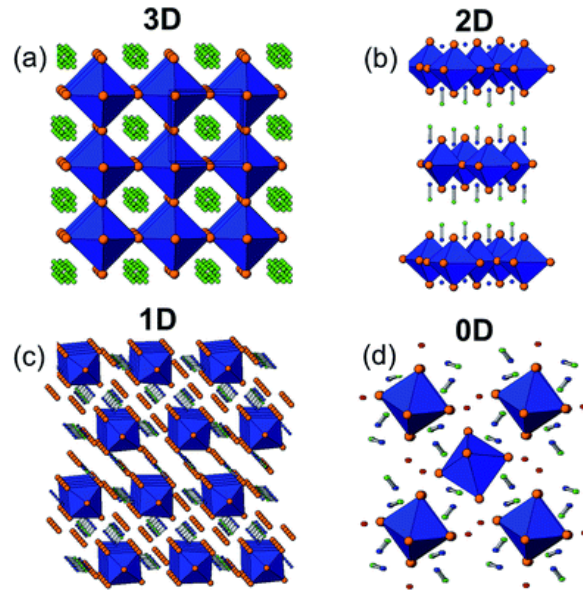


Figura 5. Estructuras cristalinas de (a) $MAPbI_3$, (b) MA_2PbI_4 , (c) $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ y (d) $MA_4PbI_6 \cdot 2H_2O$, correspondientes a las redes 3D, 2D, 1D y 0D.³⁶

Como ejemplo, en el grupo de estructuras $APbX_3$, cada octaedro $[PbX_6]^{4-}$ se conecta con seis vecinos en el halógeno, formando una red 3D, mientras que el ion orgánico A se ubica la cavidad octaédrica de la celda unitaria. Por otro lado, en una perovskita bidimensional (2D), como MA_2PbI_4 , cada octaedro $[PbI_6]^{4-}$ comparte vértices con cuatro vecinos, formando una red 2D inorgánica entre la que se intercala entre dos capas del ion orgánico MA (**Figura 5b**). Para el caso unidimensional (1D) (por ejemplo, $(NH_2C(I)=NH_2)_3PbI_5$), cada octaedro se conecta en dos esquinas opuestas con su vecino formando cadenas.^{37,38} En general, las perovskitas de baja dimensionalidad tienen carácter excitónico, es decir presentan un acoplamiento electrón-hueco al ser irradiadas con un fotón,³⁹ y pueden ser altamente luminiscentes, por lo que pueden emplearse en una amplia gama de aplicaciones como las que se muestran en la **Figura 6**.⁴⁰⁻⁴²

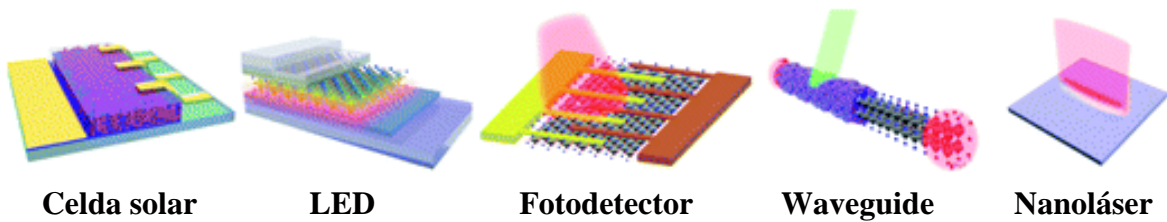


Figura 6. Diversas aplicaciones de las perovskitas de halogenuro metálicas de baja dimensión.⁴³

Las perovskitas de baja dimensionalidad surgen como una alternativa para resolver la problemática que presentan las perovskitas tridimensionales (3D) debido a la generación de defectos y límites de grano en películas a base de estos materiales, ya que reduce la calidad de la perovskita y afecta las propiedades del material.⁴⁴⁻⁴⁶ La inestabilidad ambiental (humedad, oxígeno y UV) es otro de los inconvenientes que presentan las perovskitas de haluro con arreglos 3D.⁴⁷⁻⁴⁹ Recientemente, las perovskitas de baja dimensionalidad de haluros metálicos han comenzado a recibir una mayor atención, principalmente por sus propiedades ópticas y electrónicas optimizables para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos con rendimientos cada vez más prometedores y mejor estabilidad.^{50,51}

2.2.1.1.1 Perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas 2D

Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas 2D, a diferencia de los compuestos AMX_3 que tienen restricciones estructurales bastante rígidas, pueden incorporar cationes orgánicos más grandes que los presentes en una red 3D generando un conjunto de compuestos con fórmula general $(RNH_3)_2A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ ($n =$ número entero), donde RNH_3 es un catión alifático o aromático con un grupo amonio que actúa como separador entre las capas de perovskita mientras que los cationes A y M junto con los aniones X forman octaedros que adoptan un arreglo laminar dentro del marco de una perovskita.^{37,52}

La estructura de las perovskitas 2D puede modelarse fácilmente a través del ajuste de la proporción de capas inorgánicas en la perovskita⁵³ y la conformación del catión orgánico espaciador, considerando principalmente la longitud de la cadena alifática⁵⁴ y el número de grupos catiónicos terminales, usualmente grupos amonio.^{55,56} En caso de que la molécula orgánica presente dos grupos amonio terminales la fórmula general del subgrupo de compuestos es $(NH_3RNH_3)A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ y la estructura presenta monocapas de moléculas orgánicas espaciadoras, caso contrario al de un catión orgánico monovalente que forma bicapas de moléculas orgánicas entre los octaedros inorgánicos tal como se muestra en la **Figura 7**.⁵⁷

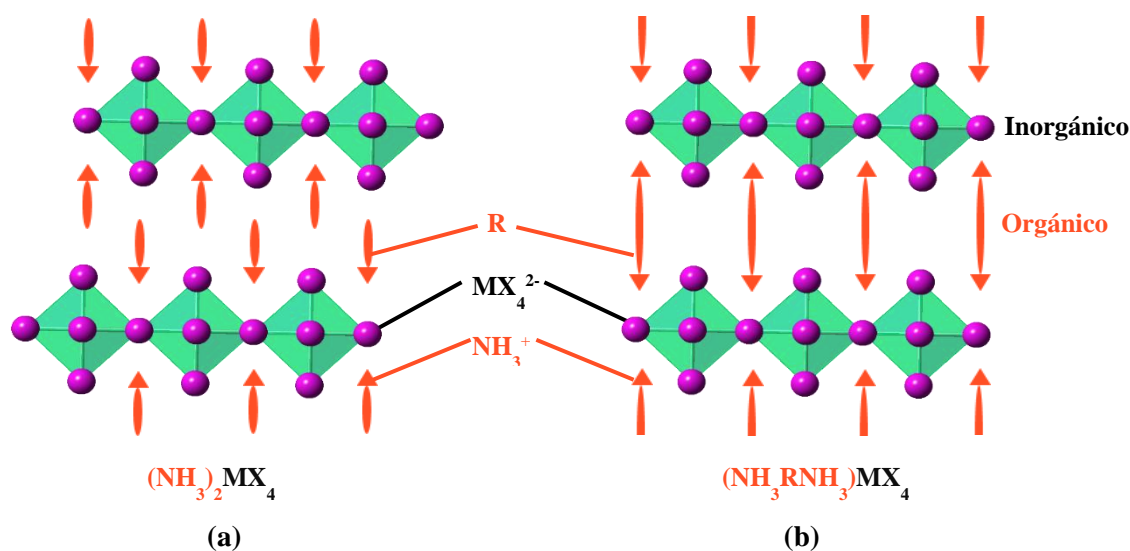


Figura 7. Esquema de perovskitas de haluro 2D con cationes orgánicas (a) monovalentes (RNH_3^+) o (b) divalentes ($^+\text{NH}_3\text{RNH}_3^+$).⁵⁷

Las láminas de componentes inorgánicos que conforman una estructura 2D se clasifican de los cortes específicos a lo largo de los planos cristalográficos $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ en una arquitectura 3D como se muestra en la **Figura 8**, donde n, m y q representan el espesor o número de capas inorgánicas.^{10,14,44} Las perovskitas con orientación $\langle 100 \rangle$ son las más comunes y se obtienen mediante la eliminación ordenada del componente M en las láminas inorgánicas a lo largo de los planos $\langle 100 \rangle$ en la estructura AMX_3 y la superficie externa de las capas inorgánicas contiene un halogenuro de cada octaedro MX_6 (una esquina octaédrica).³⁷ Mientras que en los sistemas con orientación $\langle 110 \rangle$ la superficie externa de las capas inorgánicas se compone de dos halogenuros por cada octaedro (una arista del octaedro) y en la orientación $\langle 111 \rangle$, tres halogenuros por cada octaedro forman dicha superficie (una cara del octaedro).^{57,59}

La buena estabilidad de los híbridos y su tendencia a autoensamblarse partiendo de distintas fases (sólida, líquida o vapor), deriva de las interacciones químicas presentes en estos sistemas que van desde interacciones relativamente débiles como fuerzas de van der Waals⁶⁰ entre los componentes orgánicos, hasta la formación de enlaces de hidrógeno entre los aniones de la capa inorgánica y elementos de la fase orgánica espaciadora así como interacciones iónicas y covalentes más fuertes dentro de las láminas de octaedros inorgánicos.

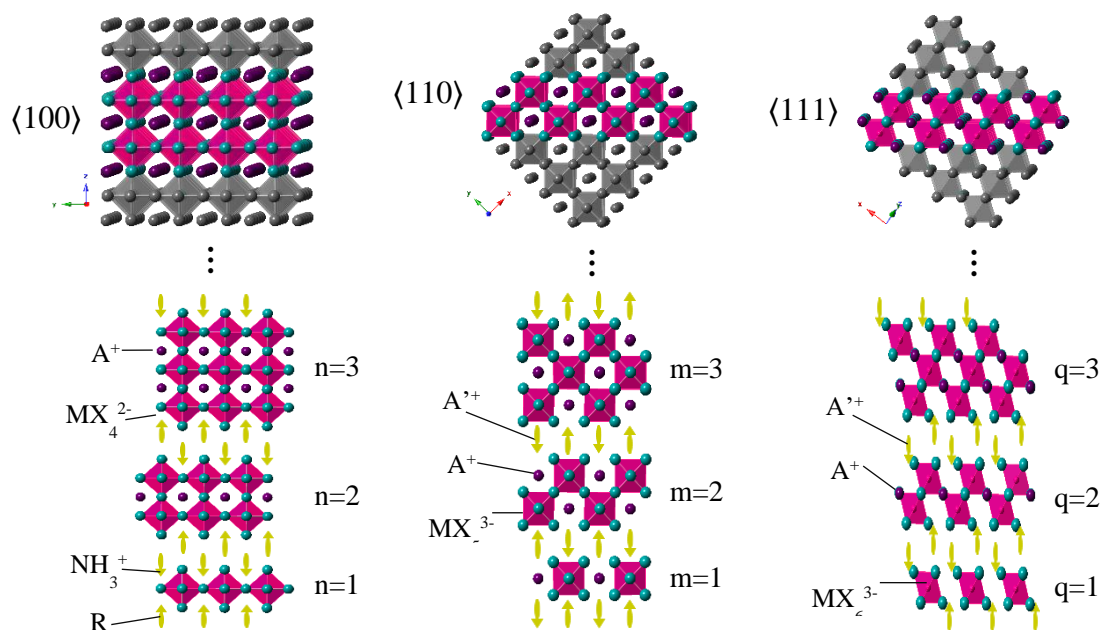


Figura 8. Representación esquemática de los tipos de perovskitas 2D $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ con distintas proporciones de capas inorgánicas (n , m y q) y su interacción con cationes orgánicos espaciadores monovalentes.³⁷

En las perovskitas 2D, los enlaces de hidrógeno adoptan dos distintas configuraciones derivadas de la posición en la que se encuentre el halógeno en la red laminar inorgánica (puente o terminal) al formar la interacción N-H \cdots X. La configuración de halógeno puente se obtiene a partir de la interacción del grupo amonio con dos halógenos puente y uno terminal mientras que en la configuración de halógeno terminal la interacción es con dos halógenos terminales y uno puente como se muestra en la **Figura 9**.^{57,61}

Por otra parte, si bien en las perovskitas bidimensionales no existe un criterio que delimite la posible longitud del catión orgánico⁵⁴, su ancho está restringido por el área formada por cuatro octaedros vecinos que comparten esquinas.⁴³ Cuando las moléculas orgánicas sobrepasan el límite proporcionado por el marco inorgánico, no es posible ajustar el número de cationes debido al impedimento estérico que se produce con las moléculas orgánicas adyacentes.⁶¹ En cambio, sí son demasiado estrechas, se produce un ajuste en la arquitectura que permite que las moléculas orgánicas se inclinen.⁵⁶ En cualquiera de los dos casos es importante ajustar el número de cationes orgánicos para que el arreglo estructural cumpla con cualquiera de las dos estequiometrias

$(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n-1}\text{MX}_{3n+1} / (\text{NH}_3\text{RNH}_3)\text{A}_{n-1}\text{MX}_{3n+1}$ y exista una neutralidad de la carga, de lo contrario con frecuencia la estructura no es estable.

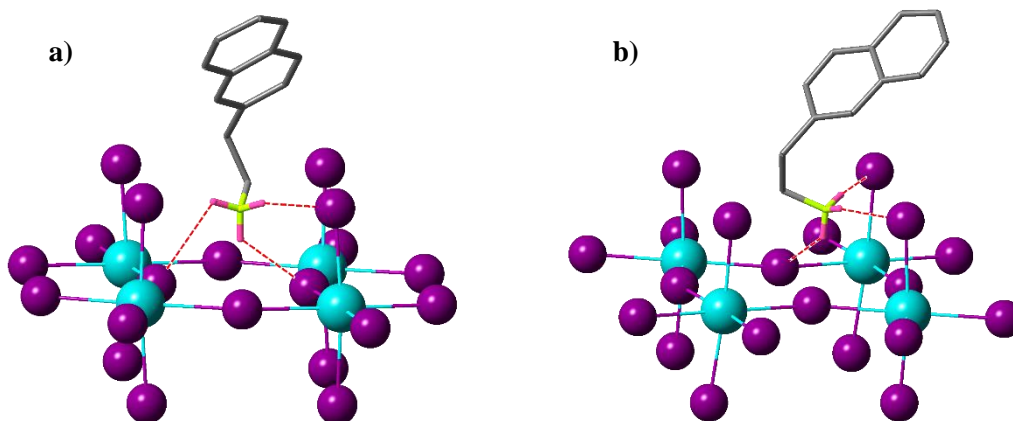


Figura 9. Estructura cristalina de la perovskita $(\text{NEA})_2\text{PbBr}_4$ ($\text{NEA} = 2\text{-(2-naftil)-etanamonio}$) mostrando las configuraciones de halogenuro puente **a)** y halogenuro terminal **b)** presentes en la dicha perovskita. En azul se muestran los átomos de Pb, en morado Br, gris C, verde N y rosa H.

Los hidrógenos unidos a carbono no se muestran por fines de claridad. Los datos cristalográficos fueron tomados de la referencia [69].

2.2.1.1.2 Propiedades ópticas y electrónicas de perovskitas 2D

La gran variedad de aplicaciones que pueden presentar los compuestos perovskita se debe en gran parte al carácter semiconductor que presentan y a sus propiedades físicas que son ajustables mediante su composición química.^{4,62-64}

En comparación con los compuestos 3D las perovskitas bidimensionales se caracterizan por presentar bandgaps con valores relativamente más grandes (~ 2.3 eV).⁶⁵ La introducción de cationes orgánicos que actúan como separadores aislantes entre las capas inorgánicas producen un efecto de confinamiento cuántico, en el que se considera a las capas inorgánicas de octaedros como pozos cuánticos y a la separación de cationes orgánicos como una barrera de potencial, como se observa en la **Figura 10**. Sin embargo, es importante notar que tanto el ancho de la barrera y la energía de las capas de pozo se pueden ajustar fácilmente cambiando la longitud de los cationes orgánicos, la composición y el número de láminas de perovskita entre cada capa orgánica.^{55,66}

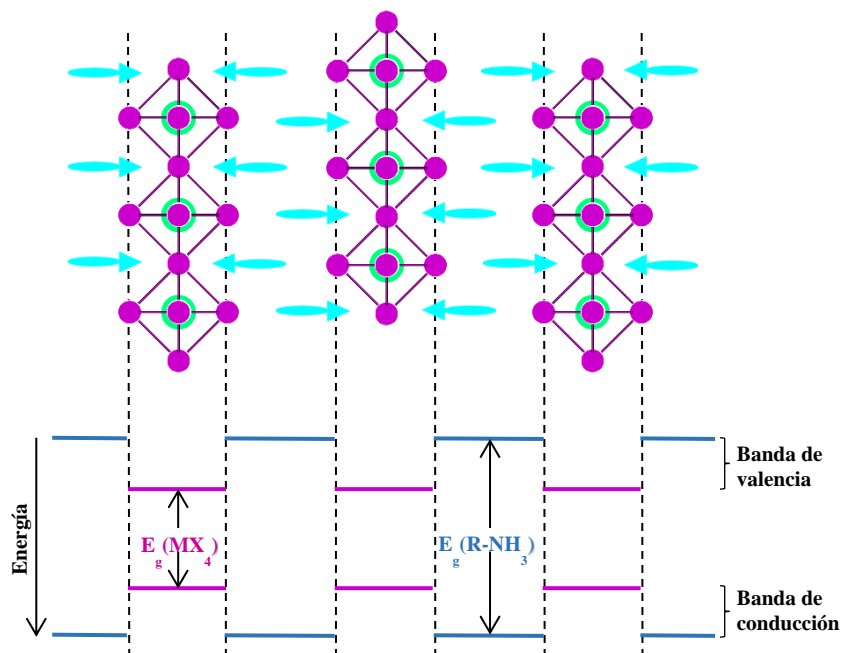


Figura 10. Diagrama de bandas de energía asociado a la estructura de una perovskita 2D con orientación $\langle 100 \rangle$, en el que la capa inorgánica tiene un bandgap menor al de la capa de cationes orgánicos.

Cuando se introducen cationes orgánicos con bandgaps (o separaciones HOMO-LUMO) muy grandes, las perovskitas híbridas 2D presentan excitones estables a temperatura ambiente que están asociados a las capas semiconductoras inorgánicas, el desplazamiento del pico transitorio observado en un espectro de absorción está en función del tamaño atómico del halógeno presente en la perovskita.^{67,68} La energía de unión de los excitones se debe a las constantes dieléctricas de las capas orgánicas e inorgánicas, la elección de una capa de barrera con una constante dieléctrica más pequeña provoca un incremento mayor en la energía de enlace de los excitones en el pozo.^{69,70}

El carácter excitónico de estos materiales, asociado al confinamiento electrónico, da como resultado una fotoluminiscencia con longitud de onda sintonizable, ideal para aplicaciones de diodos emisores de luz (LED).⁷¹⁻⁷⁴ Además, muchas perovskitas 2D en capas se caracterizan por presentar emisión de luz de banda ancha, lo que los hace adecuados para la emisión de luz blanca.⁷⁵

En general, las emisiones de banda ancha en los materiales de perovskitas híbridas se asocian con distorsiones estructurales, lo que da lugar a excitones auto atrapados debido a un fuerte acoplamiento de electrones y fonones después de la fotoexcitación (**Figura 11**).⁷⁶ La sustitución

parcial o total de halógenos ajusta el color del ancho de fotoluminiscencia, permitiendo luz blanca en tonalidades "fría" y "cálida".⁷⁷ A medida que aumentan los aniones electronegativos, se produce un cambio en las características de absorción óptica en los materiales.⁷⁸

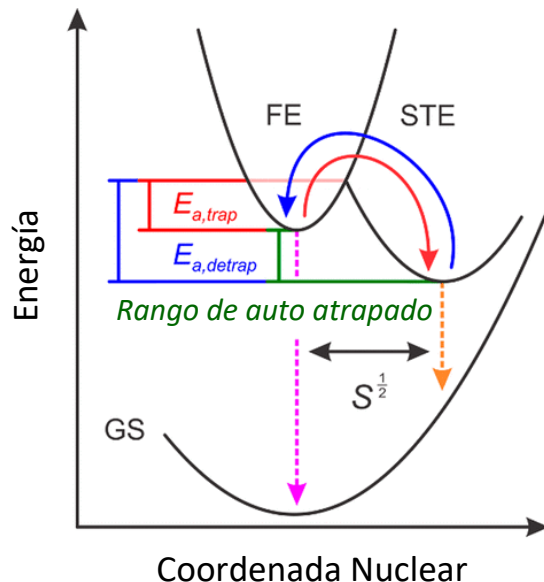


Figura 11. Diagrama de coordenadas nucleares para el excitón autoatrapado (azul) y el desprendimiento (rojo) en una perovskita 2D (GS = estado fundamental, FE = estado del excitón libre, STE = estado del excitón auto atrapado, $E_{a,trap}$ = energía de activación de auto-atrapamiento, $E_{a,detrap}$ = energía de activación para la extracción, $S^{\frac{1}{2}}$ = parámetro Huang-Rhys). Las flechas rosa y naranja representan la fotoluminiscencia de FE y STE, respectivamente.⁷⁹

El efecto de los cationes orgánicos sobre el modo de conectividad con los octaedros $[PbBr_6]^{4-}$, determinan los huecos de las bandas ópticas de los materiales en un orden creciente que muestra la tendencia “compartir esquina < compartir borde < compartir cara”. Por ejemplo, los cationes diamonio asimétricos basados en esqueletos de piperazinio y piperidinio, interactúan fuertemente con la red aniónica de una perovskita aniónica, para formar estructuras 1D a 3D y todas ellas presentan emisión de banda ancha con distintas características (**Figura 12**).⁸⁰

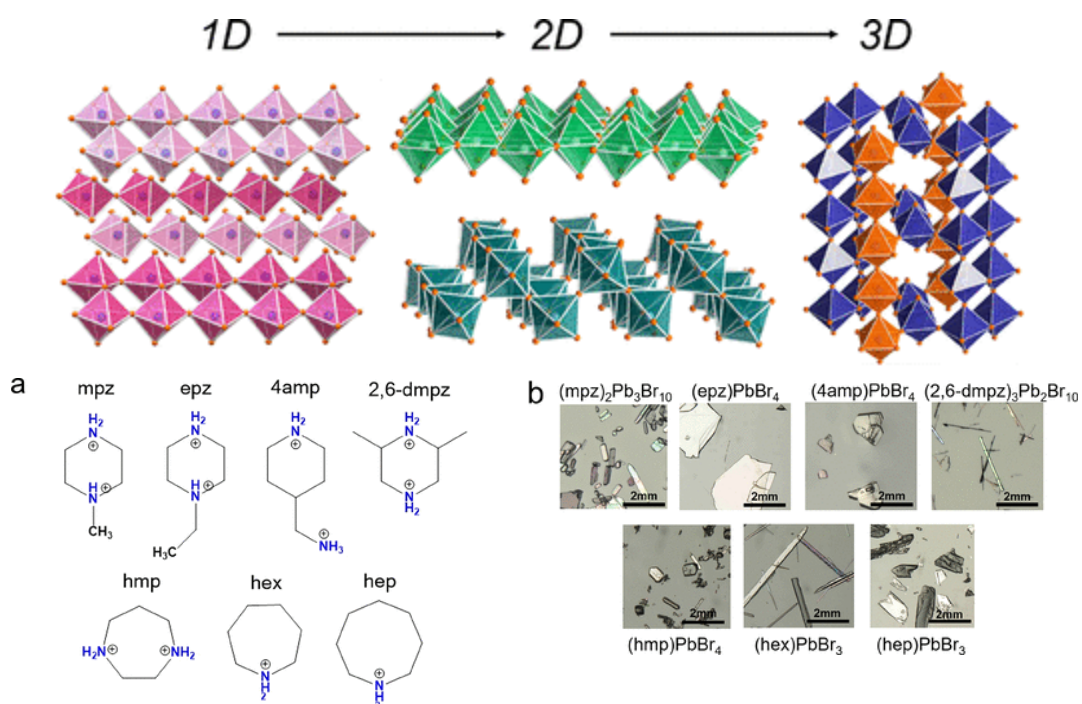


Figura 12. Perovskitas con cationes diamonio asimétricos basados en esqueletos de piperazinio y piperidinio que van de estructuras 1D a 3D.⁸⁰

2.2.2 Perovskitas híbridas quirales

El descubrimiento reciente de que la quiralidad puede ser transferida de moléculas orgánicas quirales a semiconductores inorgánicos,⁸¹ ha abierto la posibilidad de crear nuevos semiconductores quirales.⁸²

En el caso de las perovskitas híbridas de halogenuros, los primeros reportes mostraron que los nanocristales de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ¹¹ y CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I)⁸³ con superficie modificada con moléculas orgánicas quirales presentan efectos de luminiscencia polarizada circularmente (CPL). Dados estos hechos, el desarrollo de las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas como materiales fotovoltaicos emergentes es un gran avance con respecto al desarrollo de una nueva clase de semiconductores quirales.^{84,85}

En la actualidad son muy pocas las perovskitas híbridas quirales, específicamente podemos encontrar solo nanopartículas, pero se ha comprobado que efectivamente pueden presentar efectos de SHG y emisión de luz blanca.⁸²

Capítulo 3

Hipótesis

El uso de los cationes R-, S- y RS- β -metilfeniletilamino (MFEA) inducirá la cristalización de perovskitas híbridas bidimensionales en sistemas no centro-simétricos lo que a su vez modulará las propiedades ópticas de dichos materiales.

Capítulo 4

Objetivos

2.1 Objetivo general

- Desarrollar una ruta de síntesis para la obtención de perovskitas de halogenuros híbridas 2D quirales y estudiar sus propiedades ópticas.

4.2 Objetivos particulares

- Encontrar las condiciones óptimas de síntesis para la obtención de perovskitas de halogenuros híbridas 2D con los cationes β -metilfeniletilamino con configuraciones R, S y su mezcla racémica.
- Caracterizar la perovskita híbrida obtenida empleando las técnicas de espectroscopía infrarroja, espectroscopía de UV-Vis en sólido, difracción de rayos X de monocristal y de polvos, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y fotoluminiscencia en sólido.
- En caso de que los materiales sean luminiscentes, medir la eficiencia cuántica de fotoluminiscencia (PLQEs) en estado sólido de las perovskitas híbridas bidimensionales obtenidas y determinar las coordenadas CIE para los compuestos.
- Corroborar la presencia de actividad óptica mediante Dicroísmo Circular.
- Medir la eficiencia de generación de segundo armónico (SHG) de los materiales obtenidos.

Capítulo 5

Resultados y discusión

La síntesis de los materiales obtenidos en el presente trabajo, al igual que su caracterización y sus propiedades ópticas son descritas a continuación.

5.1 Síntesis de las perovskitas híbridas [(RS,R o S)- β -MFEA]₂PbBr₄

Para la síntesis de las perovskitas híbridas bidimensionales (2D) se empleó el método de autoensamblaje en disolución en medio ácido de PbBr₂ y los enantiómeros R-, S- y la mezcla racémica (RS-) de la amina β -metilfenetilamina (β -MFEA) (ver *sección experimental 7.3*). Las perovskitas obtenidas [(RS)- β -MFEA]₂PbBr₄, [(R)- β -MFEA]₂PbBr₄ y [(S)- β -MFEA]₂PbBr₄ a las cuales denominaremos a partir de este momento como (**1-RS**), (**1-R**) y (**1-S**) para facilitar la lectura del escrito; se obtuvieron en forma de sólidos incoloros cristalinos con rendimientos que van del 83 al 89 % y puntos de fusión de 206 °C, 204 °C y 206 °C para **1-RS**, **1-R** y **1-S** respectivamente.

5.2 Caracterización estructural de [(RS, R o S)- β -MFEA]₂PbBr₄

5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Para corroborar la integración del catión orgánico se empleó la espectroscopía de IR, en la cual, los tres espectros obtenidos muestran la presencia de bandas correspondientes a grupos arilo (ν_{C-H} : $\tilde{\nu} = 3024$ (m) cm^{-1}) monosustituídos (ν_{C-H} : $\tilde{\nu} = 746$ (mf), 696 (mf) cm^{-1}) con una cadena alquílica ramificada formada por grupos metilo, metileno y metino (ν_{C-H} : $\tilde{\nu} = 2970 - 2910$ (m) cm^{-1}). Usualmente las bandas correspondientes a grupos amonio RNH_3^+ aparecen en un rango de 3200 – 2400, pero en este caso no es posible diferenciarlas debido a que se sobreponen con las bandas correspondientes al arilo monosustituído (*Figura 13*). Los espectros de **1-RS**, **1-R** y **1-S** no presentan un desplazamiento diferencial significativo entre sus bandas de absorción, pero muestran una deformación por compresión asimétrica. Por otro lado no se observó la presencia de enlaces Pb-Br ($\tilde{\nu}_{\text{Pb-Br}} \sim 400$ cm^{-1}) debido a la falta de resolución del equipo.

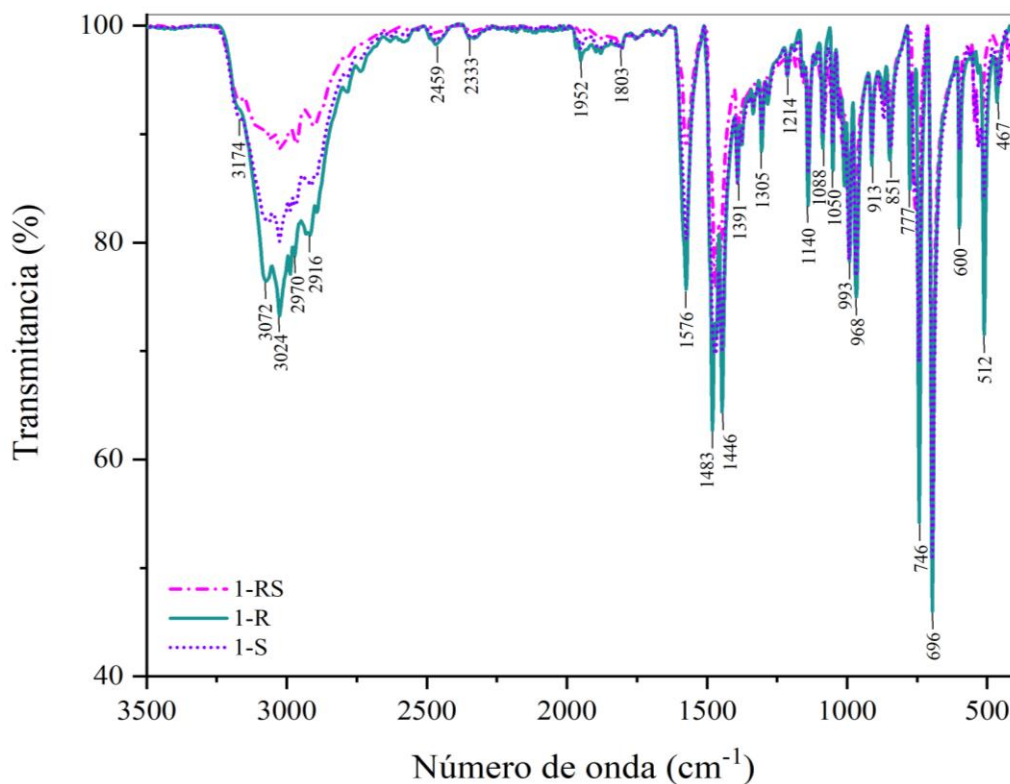


Figura 13. Espectros de IR de **1-RS** ---, **1-R** — y **1-S** en estado sólido.

5.2.2 Difracción de Rayos X de polvos

Con el fin de obtener información más detallada sobre las características estructurales de las perovskitas obtenidas, los polvos cristalinos de **1-RS**, **1-R** y **1-S** se analizaron mediante DRX-P. En la **Figura 14** se aprecia que las tres perovskitas son isoestructurales y que tienen una orientación preferencial de crecimiento hacia los planos (0 2 ℓ 0) (ℓ es un número entero), pero de igual manera se observan otras reflexiones de planos con menor intensidad. Sin embargo el patrón de difracción de **1-S** presenta un desdoblamiento de los picos siendo más notorios los de los planos (0 4 0) y (0 6 0), por lo que se supuso la presencia de una segunda fase y la única forma de confirmarlo fue obteniendo cristales adecuados para medir DRX-Monocristal.

Así que cristales incoloros fueron obtenidos a partir de la recristalización del sólido cristalino obtenido en la reacción (*ver sección experimental*), en CH₃CN y HCl por evaporación lenta y claramente se confirmó la presencia de dos fases para **1-S**: **a)** placas y **b)** agujas (**Figura 15iii**).

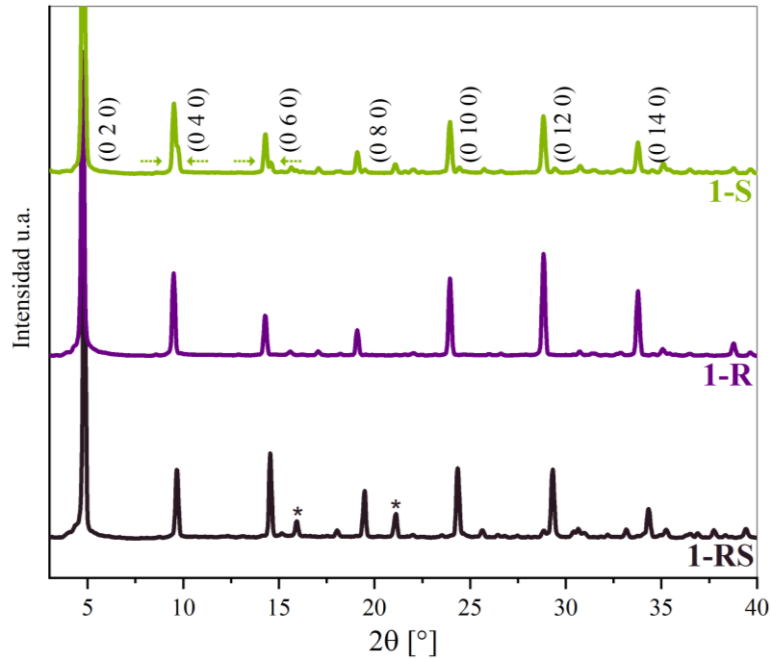


Figura 14. Patrones de DRX-Polvos normalizados para *1-RS*, *1-R* y *1-S*. (* planos cristalográficos de menor intensidad)

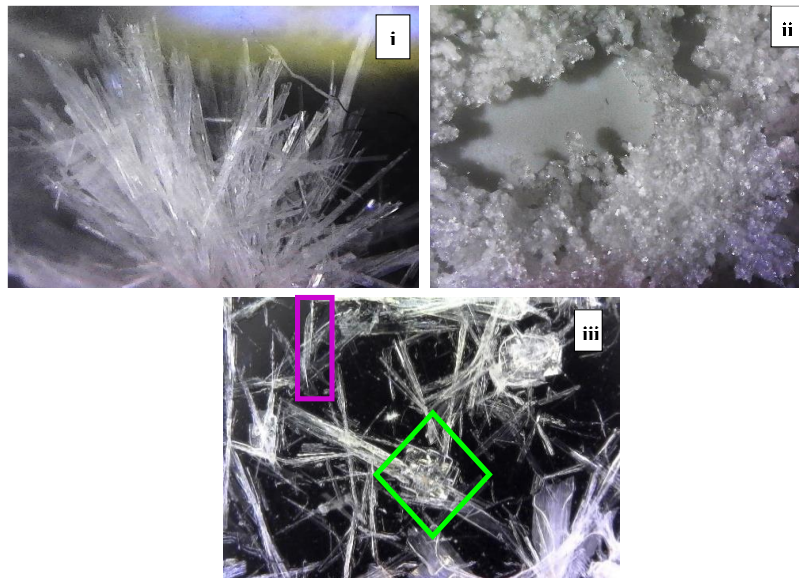


Figura 15. Cristales incoloros de las perovskitas (i) *1-RS*, (ii) *1-R* y (iii) *1-Sa* placas \diamond y *1-Sb* agujas \square .

5.2.3 Difracción de Rayos X de Monocristal

La difracción de rayos X para monocristal mostró que las cuatro estructuras **1-RS**, **1-R**, **1-Sa** y **1-Sb** cristalizan en el sistema cristalino ortorrómbico. Debido a la incorporación de los cationes enantioméricos puros R- β -MFEA y S- β -MFEA a diferencia de **1-RS** en donde se empleó una mezcla racémica de la misma amina que cristaliza en el grupo espacial *Pbca* cuyo grupo puntual es centro-simétrico, **1-R**, **1-Sa** y **1-Sb** cristalizan en los grupos espaciales $P2_12_12$ y $P2_12_12_1$ (*Tabla 1*), con grupo puntual 222 no centro-simétrico clasificados como grupos Sohncke, característicos de estructuras cristalinas quirales.

Tabla 1. Análisis comparativo estructural de 1-RS, 1-R y 1-S.

Estructura	1-RS	1-R	1-S	
			(a) agujas	(b) placas
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12$
Simetría	Centro-Simétrico	No Centro-Simétrico Polar	No Centro-Simétrico Polar	No Centro-Simétrico Polar
a, Å	8.0291(10)	5.6828(2)	8.0548(3)	5.6921(10)
b, Å	33.3990(5)	36.9869(16)	33.4337(12)	36.9751(8)
c, Å	36.3814(5)	5.6490(3)	36.1639(13)	5.6532(10)
α, °	90	90	90	90
β, °	90	90	90	90
γ, °	90	90	90	90

Todas las estructuras cristalinas obtenidas muestran una disposición periódica bidimensional (2D) de las capas inorgánicas formadas por los octaedros de PbBr_6 con esquinas compartidas y una distancia de separación entre las capas inorgánicas de 18.082 a 18.493 Å en donde se encuentran las capas orgánicas $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_3$ (*Figura 16*), dando como resultado perovskitas 2D derivadas de los planos cristalográficos (100) de la estructura de perovskita tridimensional.⁵⁷

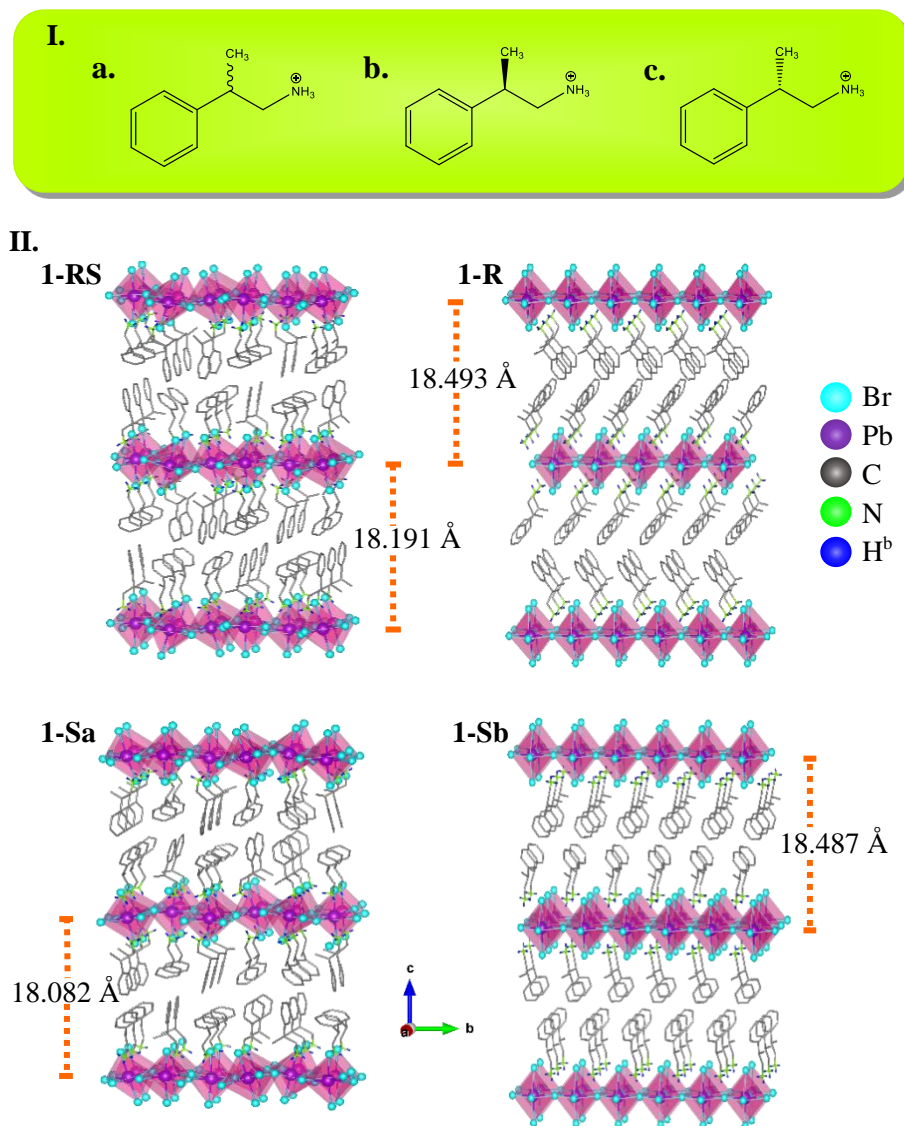


Figura 16. I. Cationes orgánicos **a.** β -metilfeniletilamonio, **b.** (*R*)- β -metilfeniletilamonio y **b.** (*S*)- β -metilfeniletilamonio. **II.** Estructura cristalina de las perovskitas **1-RS**, **1-R**, **1-Sa**, agujas y **1-Sb**, placas orientadas en el plano (100). ^bLos H enlazados a C fueron omitidos para la claridad de la estructura.

La unidad asimétrica de **1-RS** contiene dos moléculas del enantiómero R- y dos moléculas del enantiómero S- junto con dos cationes $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ unidos mediante puentes de halogenuro ($\text{Pb}-\mu\text{-Br}-\text{Pb}$), en el caso de **1-R** encontramos una molécula del enantiómero R- y un $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ extendidos a lo largo del plano *ab* formando una capa inorgánica. Por otro lado la unidad asimétrica de **1-Sa** presenta un gran desorden ya que se conforma de ocho moléculas del enantiómero S- y

cuatro $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ unidos por puentes de halogenuro (Pb– μ –Br–Pb) en una misma capa inorgánica mientras que en **1-Sb**, al igual que en **1-R**, solo encontramos una molécula del enantiómero S- y $[\text{PbBr}_4]^{2-}$.

Los octaedros PbBr_6 formados en las estructuras **1-RS**, **1-R**, **1-Sa** y **1-Sb** presentan distorsiones debido a la diferencia entre las longitudes del enlace Pb–Br entre Br axiales y ecuatoriales (*Anexo 9.1, Tablas 6 – 9*). Las longitudes de enlace Pb–Br varían en un rango de 2.922 – 3.106 Å. Para cuantificar el grado de distorsión de la longitud de enlace en los octaedros se empleó la siguiente ecuación^{86,87} $\Delta d = \left(\frac{1}{n}\right) \sum \left[\frac{d_n - d}{d}\right]^2$, donde d corresponde a la distancia promedio del enlace Pb–Br, n es el número de enlaces que conforman el poliedro y d_n son los enlaces individuales Pb–Br. Las estructuras **1-RS** y **1-Sa** son las que presentan un mayor grado de distorsión con valores de 2.408×10^{-4} y 2.226×10^{-4} (Tabla 2, Figura 17), en comparación con **1-R** y **1-Sb**, este fenómeno ha sido observado en muchos otros materiales de la misma familia, por ejemplo, la perovskita α -(DMEN) PbBr_4 (DMEN = 2-(dimetilamino)etilamonio)⁸⁸ presenta emisión de luz blanca, la cual por medio de diversos estudios se ha asociado con la alta distorsión que presentan sus octaedros inorgánicos y que contribuyen a efectos de confinamiento cuántico.⁷⁹

Tabla 2. Distorsiones de las longitudes de enlace en los octaedros “ PbBr_6 ” presentes en cada estructura.

Estructura	Δd_{Pb01}	Δd_{Pb02}	Δd_{Pb03}	Δd_{Pb04}	Promedio Δd_{Pb}
1-RS	1.578×10^{-4}	3.239×10^{-4}	–	–	2.408×10^{-4}
1-R	3.039×10^{-6}	–	–	–	3.039×10^{-6}
1-Sa	1.628×10^{-4}	4.210×10^{-4}	3.176×10^{-5}	2.748×10^{-4}	2.226×10^{-4}
1-Sb	2.883×10^{-6}	–	–	–	2.883×10^{-6}

Los ángulos de enlace cis y trans Br-Pb-Br también presentan diferencias a los valores ideales de 90 ° y 180 ° (*Anexo 9.1, Tablas 10 – 12*). La distorsión del octaedro también se puede describir a través de la varianza de sus ángulos de enlace, mediante la ecuación $\sigma^2 = \sum_{i=1}^{12} \frac{(\theta_i - 90)^2}{11}$, donde θ_i

son los ángulos cis Br–Pb–Br individuales.⁸⁹ Aquí vemos que a diferencia de la distorsión de la elongación de enlaces **1-R** y **1-Sb** tienen una mayor elongación cuadrática (*Tabla 3*). Por otro lado, los ángulos formados por los halógenos puente en **1-RS** son cuatro, los extremos de los valores son 154.90(3) ° de Pb01–Br03–Pb01 y 142.26(3) ° Pb02–Br04–Pb02 142.26(3) °, en **1-R** hay ocho ángulos con un valor promedio de 143.67(5) °, **1-Sa** presenta valores en un rango muy similar al de **1-RS** con un límite superior dos unidades mayor a 154.90(3) ° y un límite inferior con el mismo valor de 142 ° y **1-Sb** con un único valor de 144.72 ° para Pb01–Br1–Pb01.

Tabla 3. Elongación cuadrática de los ángulos de enlace Br–Pb–Br en octaedros “PbBr₆”.

Estructura	$\sigma^2_{\text{Pb01}} (\text{°}^2)$	$\sigma^2_{\text{Pb02}} (\text{°}^2)$	$\sigma^2_{\text{Pb03}} (\text{°}^2)$	$\sigma^2_{\text{Pb04}} (\text{°}^2)$	Promedio $\sigma^2_{\text{Pb}} (\text{°}^2)$
1-RS	17.92	20.69	–	–	19.30
1-R	22.67	–	–	–	22.67
1-Sa	15.91	14.78	20.23	26.37	19.32
1-Sb	22.26	–	–	–	22.26

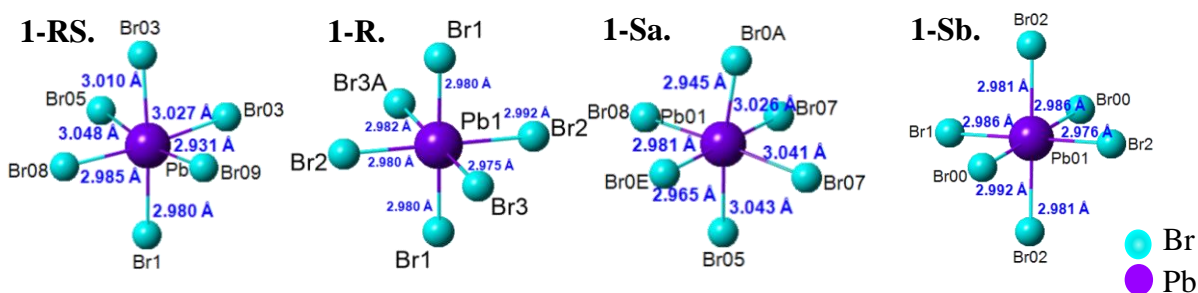


Figura 17. Distorsiones octaédricas de PbBr₆ en **1-RS**, **1-R**, **1-Sa** y **1-Sb**.

La doble capa orgánica constituida por el catión β-metilfenilamonio cubre las placas formadas de octaedros PbBr₆ a través de la formación de enlaces de hidrógeno mediante enlaces N–H⋯Br con configuraciones de halógeno puente y halógeno terminal con distancias de 2.483 Å a 2.789 Å (*Figura 18*) y de acuerdo a sus parámetros, mostrados en el *Anexo 9.1 (Tabla 15)*, los podemos clasificar como enlaces de hidrógeno débiles.⁹⁰

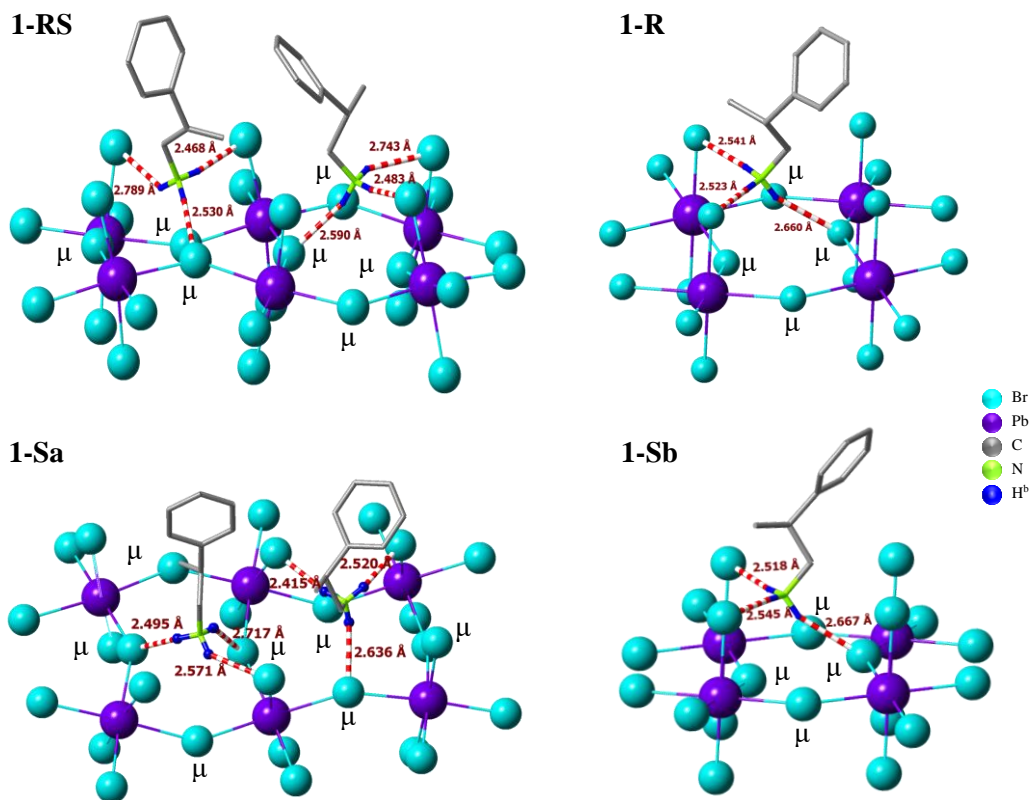


Figura 18. Formación de los enlaces de hidrógeno N–H...Br entre cationes orgánicos y la capa inorgánica en las estructuras **1-RS**, **1-R**, **1-Sa** y **1-Sb**. Los puentes de halógeno se expresan mediante μ .^b Los H enlazados a C fueron omitidos para la claridad de la estructura.

Una vez confirmada la estructura mediante DRX-Monocristal se realizó el cálculo de los patrones de difracción para compararlos con los datos experimentales como se muestra en la **Figura 19**. Los picos de las reflexiones más intensas coinciden con los planos (0 2 l 0) y las señales correspondientes a la estructura **1-Sa** pudieron diferenciarse de **1-Sb** debido la pequeña diferencia entre los desplazamientos de los picos, específicamente con el plano (0 4 0) donde hay dos señales con desplazamientos en 14.29 ° y 14.59 °. Al compararlas con los patrones calculados se encontró que la primera señal corresponde a **1-Sb** y la segunda a **1-Sa**.

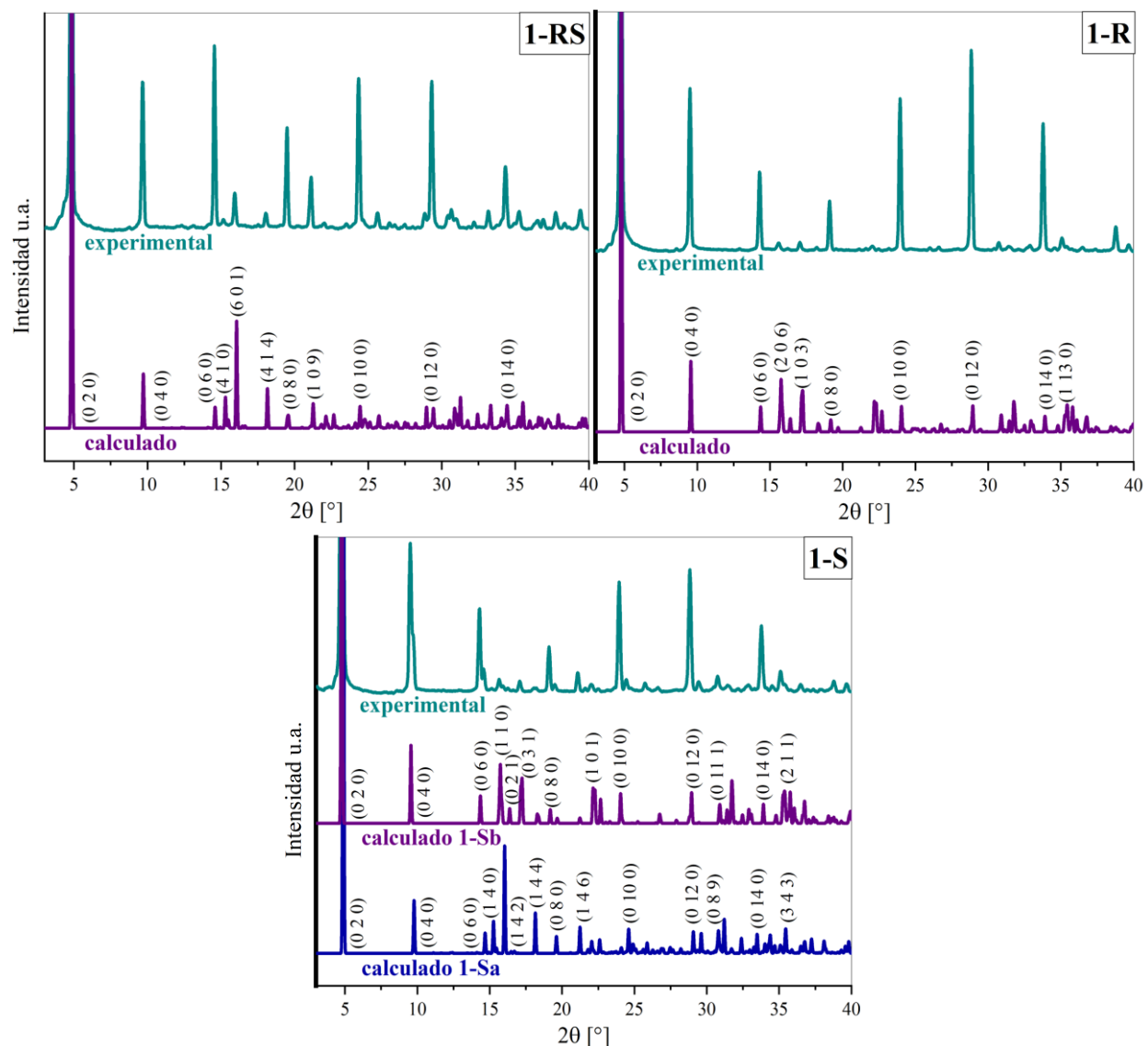


Figura 19. Patrones de DRX-P calculado y experimental para **1-RS**, **1-R** y **1-S**.

5.3 Propiedades térmicas

Las perovskitas fueron sometidas a análisis térmicos por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, con el fin de evaluar su estabilidad térmica para posibles aplicaciones y los resultados son los siguientes.

5.3.1 Análisis térmico por termogravimetría

El análisis térmico por termogravimetría (TGA) para **1-RS** muestra una descomposición multietapa a partir de ~ 204 °C que coincide con su punto de fusión, comportamiento que es

análogo al que presentan **1-R** y **1-S** (*Anexo 9.2, Figura 31*). Los resultados obtenidos sugieren que el proceso de descomposición es similar al que presenta la perovskita tridimensional $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, el cual es descrito por A. Latini y colaboradores,⁹¹ ya que las primeras pérdidas de peso en las perovskitas son aproximadamente $2\text{RNH}_2 + 2\text{HBr}$ como se muestra en la **Tabla 4** y **Figura 20**. Lo anterior es evidencia adicional de la formación de las estructuras deseadas.

Tabla 4. Esquema de descomposición térmica con % de pérdida de masa en la perovskita $[\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$

$$[\text{C}_9\text{N}_{14}\text{N}^+]_2\text{PbBr}_4 \rightleftharpoons 2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} + 2\text{HBr} + \text{PbBr}_2$$

PM (g/mol)	799.25	270.42	161.82	367.01
Masa (%)	100.00	33.83	20.25	45.92

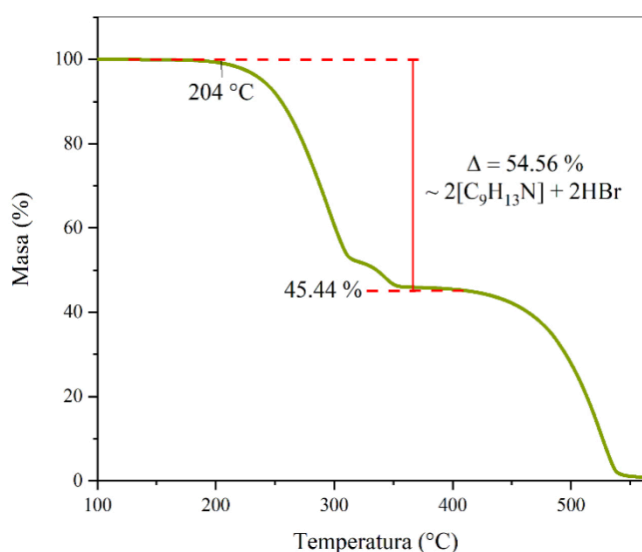


Figura 20. Análisis termogravimétrico de **1-RS** con pérdidas de masa de 54.56 % $\sim 2\text{RNH}_2 + 2\text{HBr}$ y 45.44 % $\sim \text{PbBr}_2$.

5.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

De manera similar el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para **1-RS** (*Anexo 9.3, Figura 32*) muestra únicamente dos temperaturas de cristalización una alrededor de 190°C y otra a 208°C, a diferencia de **1-R** y **1-S** que presentan un cambio de fase a $\sim 79\text{ °C}$ y 72 °C respectivamente (*Anexo 9.3, Figura 33*). Para conocer el tipo de cambio de fase se realizaron

nuevamente los análisis de DSC con rampa de calentamiento y enfriamiento (*Figura 21*), encontrando que los materiales **1-R** y **1-S** presentan cambios de fase irreversibles.

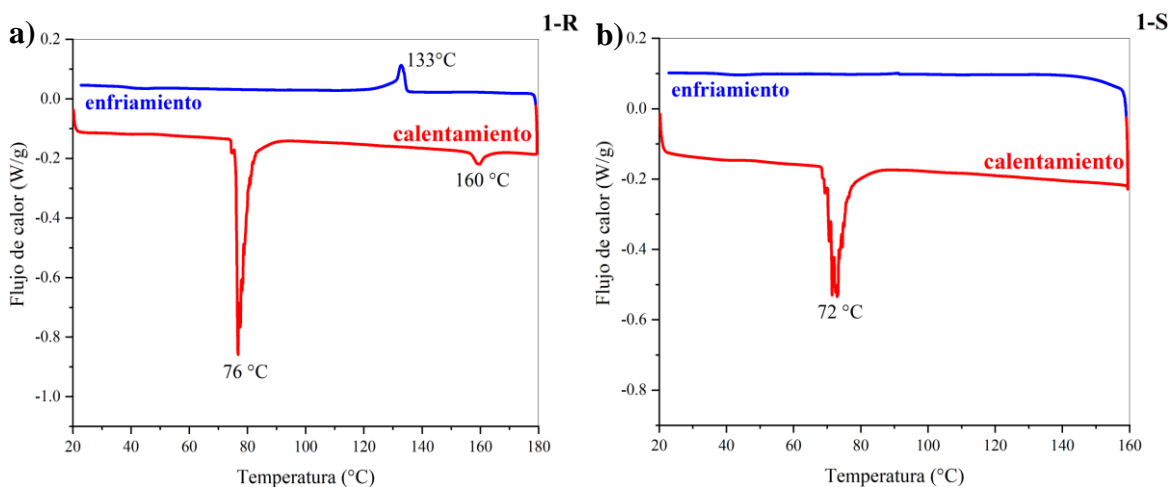


Figura 21. Termogramas de DSC con rampa de calentamiento y enfriamiento de **a)** 20 – 180 °C para **1-R** y **b)** 20 – 160 °C para **1-S**.

Debido a que para **1-S**, los estudios previos de DRX en polvos y monocristal muestran la presencia de las fases identificadas como agujas y placas. Una vez determinada la temperatura de transición de fase irreversible se realizó un tratamiento térmico a la muestra aproximadamente a 90 °C (arriba de la transición de fase) para comparar los patrones de difracción entre las muestras y así determinar la fase mayoritaria. Como ya se había determinado cuales desplazamientos corresponden **1-Sa** y **1-Sb** (*Figura 19*), la muestra calentada mostro una disminución del pico asignado a **1-Sb** (*Figura 22*), incrementándose la fase **1-Sa** como fase pura.

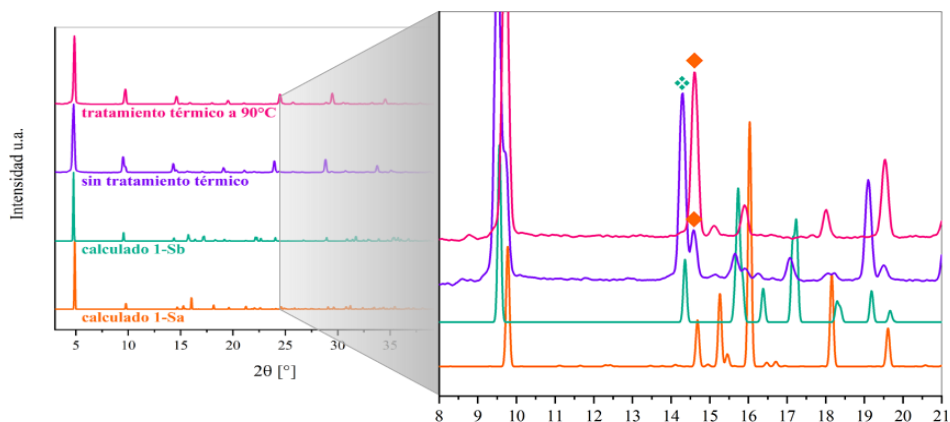


Figura 22. Comparación entre los patrones de difracción calculados **1-Sa** y **1-Sb** con los experimentales sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 90 °C.

5.4 Propiedades Ópticas

5.4.1 Absorbancia

Los espectros de absorción de los materiales **1-RS**, **1-R** y **1-S**, al igual que otras perovskitas híbridas bidimensionales,^{76,92} tienen carácter excitónico con señales a 390 nm como se muestra en la *Figura 23*.

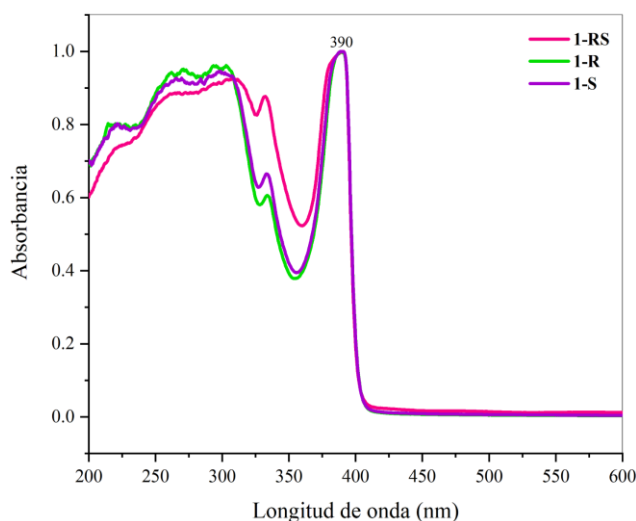


Figura 23. Espectros de absorción de las películas de las perovskitas 1-RS, 1-R y 1-S medidos empleando una esfera de integración para eliminar la dispersión.

Este comportamiento se asocia a las estructuras de pozo cuántico que presentan las perovskitas híbridas debido a la introducción de cationes orgánicos con una gran brecha de energía HOMO-LUMO y láminas inorgánicas semiconductoras.⁶ Dicho fenómeno es capaz de presentarse a temperatura ambiente, debido a la fuerte energía de unión que presentan los excitones provocada por la bidimensionalidad de la estructura y el carácter dieléctrico provocado por interacción capas inorgánicas y orgánicas,⁹³ lo que dificulta el cálculo del band gap ya que se requieren mediciones a bajas temperaturas. Sin embargo, se estima que las tres estructuras presentan un valor aproximado de 3.37 eV.

Dado que estos excitones están asociados con el ancho de banda del marco inorgánico, las posiciones espectrales de las transiciones son características del halogenuro presente en la perovskita.⁶⁶ Además de las transiciones en los espectros de absorción, la gran energía de enlace del excitón y la fuerza del oscilador conducen a una fuerte fotoluminiscencia⁷ y efectos ópticos no lineales.⁹⁴

5.4.2 Fotoluminiscencia

Como se menciona en la *Secc. 5.2.3*, las emisiones de banda ancha en materiales como perovskitas híbridas bidimensionales suelen estar asociados con distorsiones estructurales^{59,86}, que dan lugar a excitones auto-atrapados (self-trapped excitons, STEs) debido a un fuerte acoplamiento electrón-fonón después de la fotoexcitación como los observados en los espectros de absorción anteriores.

Por esta razón las muestras fueron irradiadas con un haz de luz con longitud de onda de 315 nm, para verificar la presencia de fenómenos de emisión. Las tres perovskitas presentaron emisiones de banda ancha en la región del espectro de luz visible (380 – 750 nm) con emisión de luz blanca. En los espectros de emisión mostrados en la *Figura 24I* se observa que la perovskita **1-RS** presenta un pico agudo de emisión con un máximo en 464 nm pegado a un pico ancho con un máximo en 515 nm y FWHM = 133, mientras que **1-R** y **1-S** exhiben un comportamiento muy similar con picos parecidos a los de **1-RS** con máximos en 480 nm y 532 nm con FWHM = 164 y 160. Sus coordenadas cromáticas CIE (*Figura 24II*) revelan valores muy cercanos a las coordenadas ideales de luz blanca (0.33, 0.33) empleada para iluminación de interiores, para **1-R** (0.30, 0.35) y **1-S** (0.31, 0.37). Por otro lado **1-RS** (0.26, 0.32) presenta una emisión de luz blanca con tonalidad fría debido a la mayor intensidad del pico a 464 nm.

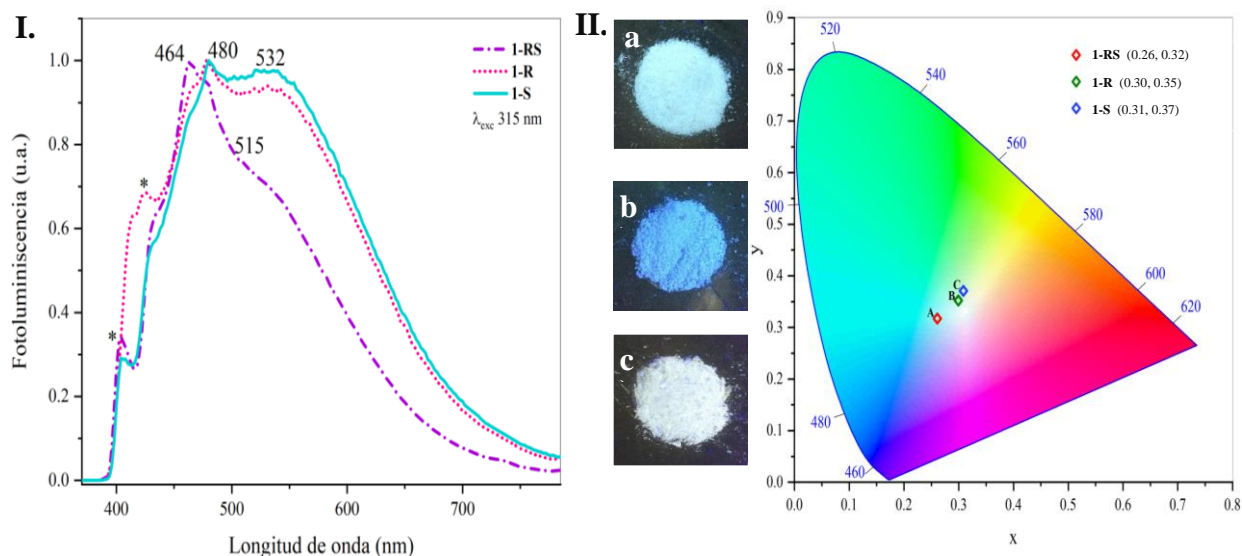


Figura 24. I.-Emisiones de banda ancha de las perovskitas híbridas 2D al ser irradiadas con una longitud de onda de 315 nm. *Picos ocasionados por el ruido del equipo. II.- Emisión fotoluminiscente de las perovskitas híbridas 2D (a) 1-RS, (b) 1-R y (c) 1-S al ser irradiadas con una lámpara UV y sus respectivas coordenadas CIE.

Para la medición del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (por sus siglas en inglés, PLQY) de la perovskita **1-RS**, la muestra fue irradiada con fuentes de luz con distintas longitudes de onda tal y como se muestra en el *Anexo 9.4 Figura 34*, encontrando que la mayor intensidad de emisión es producida por una fuente de excitación de 360 nm. Los valores de PLQY obtenidos para el cristal de la perovskita fueron de 6.0, 6.1 y 5.7 % para tres mediciones en días diferentes, excitando a 360 nm. En la siguiente tabla se enlistan los parámetros característicos de algunas de las perovskitas híbridas bidimensionales que presentan emisión de luz blanca y se comparan con los presentados en este trabajo. De esta información destaca un valor de FWHM más pequeño a los reportados para **1-RS** y su PLQY se encuentra tres unidades por debajo de (EDBE)PbBr₄, la perovskita de haluro bidimensional con el valor más alto de PLQY de emisión de luz blanca reportada hasta el momento. En general **1-R** y **1-S** manifiestan un comportamiento muy similar al de los demás materiales que se caracterizan por la alta pureza de color que presentan, eso los hace ideales para la fabricación de diodos emisores de luz (LED) de bajo costo.⁹⁵

Tabla 5. Cuadro comparativo del ancho a media altura (FWHM) de las bandas de emisión, rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY), índices de reproducción cromática (CRI), temperatura de color correlacionada (CCT) y coordenadas de cromaticidad CIE de las perovskitas híbridas bidimensionales con emisiones de banda ancha presentadas en este trabajo y las reportadas en la literatura.

Compuesto (Tipo)	FWHM	CIE (X,Y)	CRI	CCT (K)	PLQY (%)	Ref.
1-RS (100)	133	(0.26, 0.32)	–	10364	6.1	–
1-R (100)	164	(0.30, 0.35)	–	7011	–	–
1-S (100)	160	(0.31, 0.37)	–	6443	–	–
(N-MEDA)PbBr ₄ (110)	165	(0.36, 0.41)	82	4669	0.5	78
(N-MEDA)Br _{3.5} Cl _{0.5} (110)	–	(0.31, 0.36)	85	5602	–	78
(N-MEDA)Br _{2.8} Cl _{1.2} (110)	–	–	–	–	1.5	78
(EDBE)PbBr ₄ (100)	215	(0.33, 0.33)	84	3990	9	96
(EDBE)PbCl ₄ (110)	208	(0.33, 0.39)	81	5909	2	96
(CyH) ₂ PbBr ₄	–	–	–	–	–	97
(FEA) ₂ PbCl ₄	–	(0.37, 0.42)	84	4426	<1	98

(AEA)PbBr ₄	–	(0.29, 0.34)	87	–	–	99
α-(DMEN)PbBr ₄	183	(0.28, 0.36)	73	7843	–	88
EA ₄ Pb ₃ Cl ₁₀	151	(0.27, 0.39)	66	7720	–	86
EA ₄ Pb ₃ Br _{0.5} Cl _{9.5}	228	(0.30, 0.35)	83	7132	–	86
EA ₄ Pb ₃ Br ₂ Cl ₈	187	(0.30, 0.38)	75	6564	–	86
(N3API)PbCl ₄ (110)	–	(0.36, 0.37)	93	4203	<1	100
(FEA) ₂ PbBr ₃ Cl ₁	–	(0.22, 0.21) (0.30, 0.34)	–	– 7000	16.9 polv. 8.9 crist.	101
(2meptH ₂)PbBr ₄	–	–	91	–	3.37	92
(epz)PbBr ₄ (110)	–	(0.44, 0.44)	84	3324	0.97	80
(4amp)PbCl ₄ (110)	–	(0.31, 0.39)	76	6275	0.54	80
(mpz) ₂ Pb ₃ Br ₁₀	–	(0.38, 0.42)	86	4242	0.33	80

5.4.3 Dicroísmo Circular

De acuerdo a estudios reportados las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas se pueden transformar en semiconductores quirales ópticamente activos,¹⁰² este fenómeno usualmente es descrito a través del dicroísmo circular, una técnica de espectroscopía de absorción electrónica. El dicroísmo circular se basa en el cambio de la configuración electrónica molecular de un estado fundamental a un estado excitado, debido a la absorción de radiación electromagnética polarizada nos permite saber si un compuesto es ópticamente activo.

Para la medición del experimento se prepararon disoluciones en DMF de las perovskitas **1-R** y **1-S** con concentraciones [0.5 M] y se depositaron películas sobre sustratos de cuarzo, mediante la técnica de spin coating a 3500 rpm durante 30 s, obteniendo patrones como los que se muestran en la **Figura 25**. Donde apreciamos la misma tendencia vista en los patrones de polvos solo que en este caso las láminas inorgánicas muestran un crecimiento orientado de tal forma que los planos cristalográficos (0 2ℓ 0) se orientan de manera paralela al sustrato, lo que va acorde a lo esperado para las perovskitas 2D.⁶

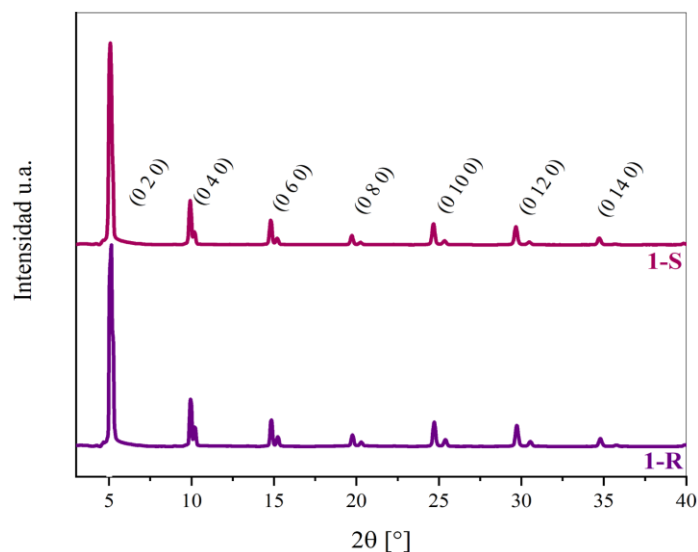


Figura 25. Patrones de DRX de las películas delgadas de las perovskitas **1-R** y **1-S**.

En los espectros de CD obtenidos de las películas delgadas para **1-R** y **1-S** (**Figura 26**) se aprecian distintas señales con desplazamientos aproximados en 280, 330, 362 y 400 nm con signos opuestos para cada enantiómero R- y S-. Cabe destacar que esta última señal se asocia al excitón del material y a diferencia de los espectros de absorción en donde se localiza a 390 nm (**Figura 23**) aquí se nota ligeramente desplazada a mayor longitud de onda. Al igual que otros materiales quirales podemos ver que los espectros cruzan la línea cero en el borde de la banda del excitón,^{103,104} este fenómeno se produce debido al efecto Cotton, que es producido por la división de los niveles de energía de los estados electrónicos en el semiconductor bajo la influencia de las moléculas quirales. Así confirmamos que las perovskitas **1-R** y **1-S** son ópticamente activas gracias a la incorporación de cationes orgánicos quirales.

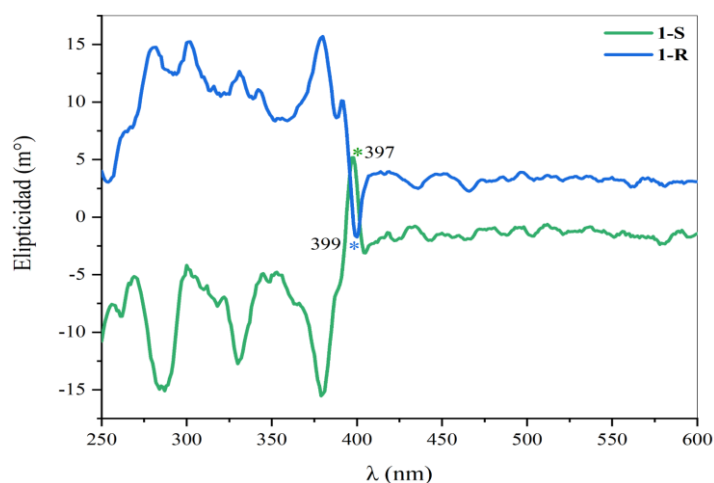


Figura 26. Espectros de DC de las perovskitas **1-R** y **1-S**.

5.4.4 Generación de Segundo Armónico

Debido a que las perovskitas **1-R** y **1-S** cristalizaron en grupos puntuales no centro simétricos se realizaron experimentos para comprobar la presencia de efectos de NLO, específicamente, Generación de Segundo Armónico (SHG, por sus siglas en inglés) de igual forma se midió **1-RS** esperando que por cristalizar en un grupo puntual centrosimétrico este no presentara dicho efecto. Sin embargo en una medición rápida y cualitativa, la cual solo se requiere de 50 mg de muestra, los resultados exponen que las tres perovskitas son activas a SHG con intensidades de 0.9, 0.7 y 1.1 veces la de $\alpha\text{-SiO}_2$ (material empleado como referencia de la intensidad de SHG) para **1-RS**, **1-R** y **1-S** respectivamente. La intensidad de SHG de las tres muestras disminuyó a casi cero en un segundo de radiación láser, probablemente debido al daño del láser en estas muestras en este experimento. La intensidad de SHG es aproximada ya que la intensidad depende en gran medida del tamaño de partícula de la muestra.

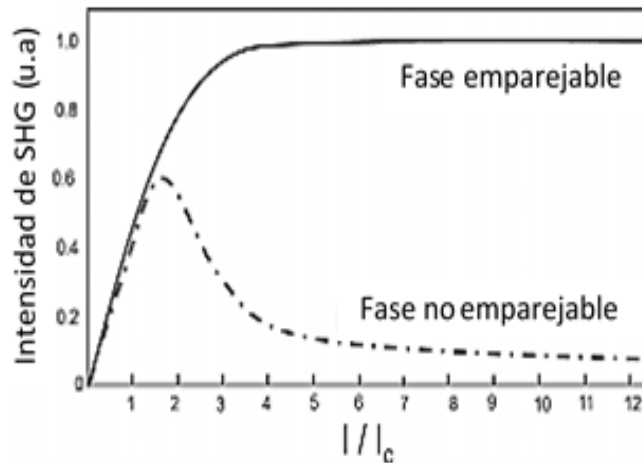


Figura 27. Representación esquemática de la evolución de la intensidad de SHG con el tamaño del cristal (normalizado) para materiales de fase emparejable (línea sólida) y materiales de fase no emparejable (línea punteada).¹⁰⁵

Por lo tanto se realizó una segunda medición únicamente para **1-RS**, ya que es una técnica costosa y se requiere gran cantidad de muestra (1 g). La técnica empleada descrita por *Min Ok et. Al.*¹⁸, mide SHG en función del tamaño de partícula y tiene dos ventajas: primero, la eficiencia de SHG se determina con mayor precisión; segundo, se puede determinar la coincidencia de fase tipo I, el cual se produce cuando la velocidad de fase de la radiación fundamental (1064 nm) es igual al segundo armónico (532 nm). Si se produce una coincidencia de fase de tipo I, la eficiencia de los

SHG aumenta con el tamaño de partícula y la meseta en un valor máximo. Si no se produce una coincidencia de fase, la eficiencia de los SHG alcanza un valor máximo y luego disminuye a medida que aumenta el tamaño de las partículas como se aprecia en la *Figura 27*.¹⁰⁵

Para la medición más precisa se tamizaron cristales de **1-RS** en distintos intervalos de tamaño de partícula (<20, 20-45, 45-63, 63-75, 75-90, 90-125 μm). Las comparaciones relevantes con los materiales de SHG conocidos se hicieron moliendo y tamizando $\alpha\text{-SiO}_2$ cristalino en los mismos rangos de tamaño de partícula. La intensidad de SHG se registró con respecto a diferentes rangos de partículas bajo la radiación de un láser con una longitud de onda fundamental de 1064 nm.

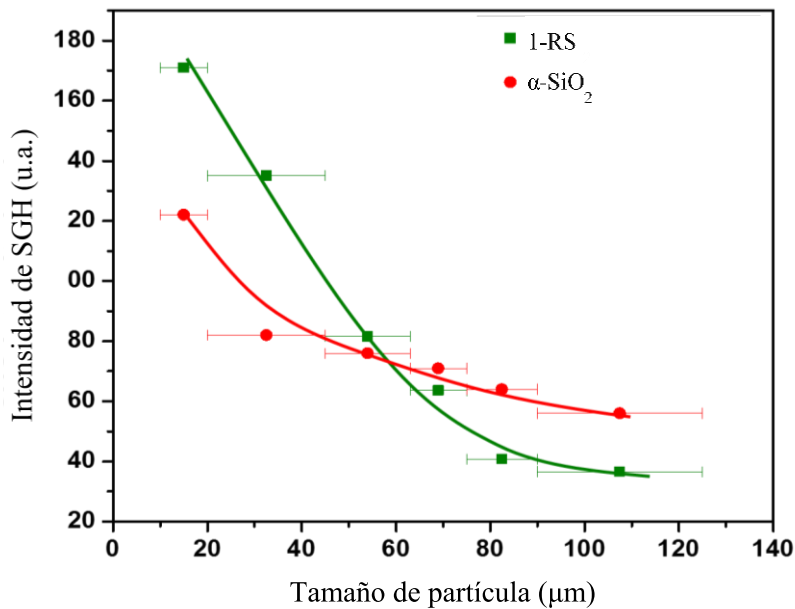


Figura 28. Medición de SHG para 1-RS en función del tamaño de partícula.

Con base a la medición, se obtuvo que la eficiencia de SHG de **1-RS** es aproximadamente 1.4 veces mayor que la de $\alpha\text{-SiO}_2$ que comparada con la eficiencia de otros materiales como $\text{BaTiO}_3(400 \times \text{SiO}_2)$ y $\text{LiNbO}_3(600 \times \text{SiO}_2)$ ¹⁸ es muy pequeña. Por otro lado, como se observa en la *Figura 28* su intensidad de SHG aumenta drásticamente con la disminución del tamaño de la partícula por lo que es no emparejable por fases, lo que significa que las fases de la onda fundamental (el fotón incidente con frecuencia ω) y la onda del segundo armónico (con frecuencia 2ω) no corresponden debido a que el segundo armónico y la onda fundamental se propagan a diferentes velocidades de fase, correspondientes al índice de refracción y las direcciones de la onda

de segundo armónico y la onda fundamental.¹⁰⁵ Aunque otros efectos NLO de segundo orden no suelen presentarse únicamente en estructuras con grupos puntuales no centrosimétricos estos pueden ocurrir en la superficie de un material centrosimétrico debido a la operación de simetría de rotoinversión en la interfaz de dos materiales diferentes,¹⁰⁶ siendo esta una explicación de lo que sucede en **1-RS**, ya que cristaliza en un grupo centrosimétrico.

Capítulo 6

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron tres nuevas perovskitas híbridas 2D quirales haciendo uso del catión orgánico β -MFEA y sus enantiómeros R y S, obteniendo los compuestos $[\text{RS-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-RS**), $[\text{R-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-R**) y $[\text{S-}\beta\text{-MFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (**1-S**) con rendimientos que van del 83 al 89 % y puntos de fusión alrededor de 203 °C. Todas las perovskitas se caracterizaron por las técnicas de IR, DRX de polvos y monocristal, TGA, DSC, UV-vis y fotoluminiscencia.

Todas las perovskitas híbridas obtenidas son del tipo $\langle 100 \rangle$. La incorporación de cationes orgánicos con configuración R- o S- puros permitieron la obtención de estructuras no centrosimétricas, mientras que la mezcla racémica favorece la cristalización de sistemas centrosimétricos. En el caso de la perovskita **1-S** que presenta dos fases: agujas y placas, al calentar la muestra a 90°C, el patrón de difracción de polvos muestra la presencia de la fase pura de agujas.

Al igual que otras perovskitas híbridas de halogenuro 2D con emisión de banda ancha, los tres materiales emiten luz blanca. La perovskita **1-RS** presenta un PLQY con un valor de 6 % que es considerablemente bueno ya que solo una perovskitas reportada presentan valores más altos (9 %).

La incorporación de los cationes orgánicos quirales con configuración R- y S- dio lugar a perovskitas híbridas que exhiben quiralidad óptica. Así mismo, los efectos de NLO de SHG se pueden presentar en materiales centrosimétricos como **1-RS** con una eficiencia 1.4 veces mayor que la del $\alpha\text{-SiO}_2$, sin embargo es mucho menor a la de LiNbO_3 (eficiencia de SHG 600 x $\alpha\text{-SiO}_2$) debido a que presenta una fase de tipo no emparejable. A pesar de que no fue posible cuantificar los efectos de SHG en **1-R** y **1-S**, los experimentos preliminares muestran eficiencias cercanas a **1-RS**, lo cual infiere que también presentan fases de tipo no emparejable. Por otro lado, aunque la intensidad es relativamente baja, esto representa el primer ejemplo de efectos de SHG en perovskitas de haluro 2D y dada la gran diversidad química de estos materiales; abre las puertas para futuras investigaciones y mejoras.

Capítulo 7

Sección experimental

7.1 Procedimientos generales

Los reactivos se compraron a vendedores comerciales y se usaron tal como se recibieron: bromuro de plomo ($\geq 98\%$), ácido bromhídrico (ACS reagent 98%), β -metilfeniletamina (99 %), (R)-(+)- β -metilfeniletamina (99 %) y S- β -metilfeniletamina (99 %). Los disolventes empleados acetato de etilo, DMF, etér y acetonitrilo eran de grado reactivo o de mayor pureza. Todas las manipulaciones se realizaron en el aire.

7.2 Consideraciones generales de los métodos analíticos utilizados

Los experimentos de espectroscopía de infrarrojo fueron analizados en un espectrómetro Bruker Alpha con módulo de reflexión total atenuada (ATR) con ventana de diamante en el intervalo de $\tilde{\nu}$ 4000 – 400 cm^{-1} , midiendo 32 barridos por muestra con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros obtenidos fueron tratados con ayuda del software OMNIC Specta™ y graficados en el Software OriginPro 2018.

Los datos cristalográficos de monocristal fueron obtenidos en un difractómetro Bruker Apex Duo, equipado con detector de área Apex II CCD y microfuentes INCOATEC $\text{I}\mu\text{S}$ de molibdeno y cobre con monocromadores de espejos. Mientras que para la difracción de rayos X de polvos (DRXP) se emplearon los difractómetros Bruker axS D8 Advance con software Diffrac Plus Release 2000 y un Rigaku modelo ULTIMA IV, con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($=1.54183 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. El rango de colección 2θ fue de 3° a 45° a una velocidad de recolección de datos de $1^\circ/\text{min}$.

La medición termogravimétrica (TGA) implementó un analizador termogravimétrico - TGA Q5000 y un calorímetro diferencial de barrido – DSC Q100, los dos de TA Instruments, con un caudal de N_2 de 25 mL/min y una velocidad de calentamiento de $3^\circ/\text{min}$ desde 25°C a 600°C .

El depósito de películas delgadas se realizó con un *spin coater* marca Laurell modelo WS-650 HZ-23NPP/UD2.

Para medir los espectros de absorbancia en película delgada se ocupó un equipo UV-2600 de Shimadzu con esfera integradora y un sistema de dos lámparas de halógeno y deuterio que abarcan un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 1400 nm.

La medición de fotoluminiscencia se realizó con una fuente de 315 nm y 10 mW de potencia acoplado a un fotodetector. La eficiencia cuántica de fotoluminiscencia se midió en un Espectrofluorómetro FS5 con una lámpara de arco de xenón sin ozono de 150 W CW, monocromadores de diseño Czerny-Turner con rejillas planas para un enfoque preciso en todas las longitudes de onda y luz dispersa mínima, ventana espectral de excitación de 230 a 1000 nm y cubre un rango de emisión de 230 a 870 nm, con un fotomultiplicador R928P y esfera de integración.

Las mediciones de Dicroísmo Circular se realizaron en un Espectrofotómetro de Dicroísmo Circular BioLogic MOS-500 con una lámpara de Xenón con un voltaje de 145.7 Watt y control de temperatura TCU250 BioLogic a 25 °C.

Los experimentos de intensidad de Generación de Segundo Armónico requirieron un sistema compuesto por láser de Nd-YAG (salida de 1064 nm), fotomultiplicador, fuentes de alimentación, óptica y osciloscopio colocados sobre una superficie plana como se indica en la **Figura 29**, el cual es un diagrama modificado del sistema de láser Kurtz-Powder.¹⁸ Para la medición cualitativa se requirieron 50 mg de muestra que son colocados en un tubo de sílice fundida (se puede usar un tubo capilar), mientras que para la obtención de información cuantitativa se requirieron alrededor de 1 g de muestra y el polvo se tamizó en intervalos de tamaños de partículas de <20, 20-45, 45-63, 63-75, 75-90, 90-125 μm .

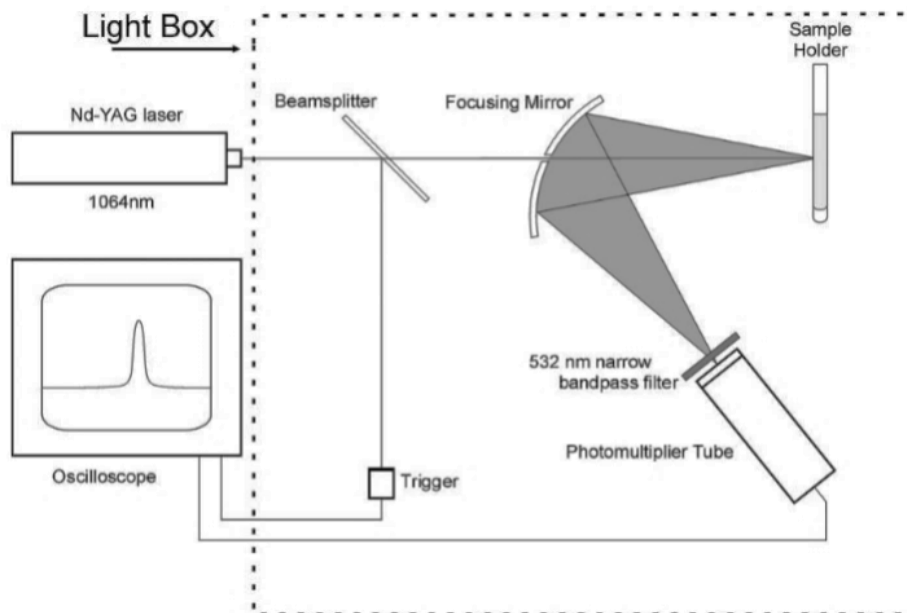


Figura 29. Representación esquemática del sistema modificado de láser Kurtz-Powder.¹⁸

7.3 Síntesis de perovskitas híbridas quirales

En un frasco de 10 mL se colocaron 3 mL de CH_3CN y PbBr_2 (100 mg, 0.272 mmol), una vez enfriada esta disolución se añadieron 200 μL de HBr al 48 %, el precipitado formado se disolvió en un baño ultrasónico. Posteriormente con ayuda de un baño de hielo se volvió a enfriar a disolución y se añadió la β -metilfeniletilamina (80 μL , 0.544 mmol) (**Figura 29**) y la disolución se dejó evaporar lentamente por una noche. Los microcristales obtenidos fueron lavados con AcOEt , filtrados y secados al vacío, obteniendo un polvo cristalino incoloros. El sólido cristalino fue recrystalizado preparando una disolución en CH_3CN y HCl . Después de dos días se obtuvieron cristales incoloros.

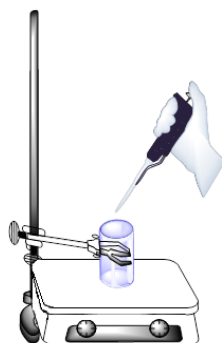


Figura 30. Sistema de agitación empleado en la síntesis.

Se emplearon las mismas cantidades y se siguió un procedimiento igual con los enantiómeros (R)-(+)-β-metilfeniletilamina y (S)-β-metilfeniletilamina.

7.3.1 [(RS)-β-C₆H₅(CH₃)CH₂CH₂NH₃]₂PbBr₄ (1-RS)

Cristales incoloros. Rendimiento: 0.1936 g (89 %). P.f. 206°C. FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3174 (d, Ar-H), 3070 (m, Ar-H), 3027 (f, Ar-H), 2965 (m, CH₃), 2907 (m, CH₂), 2466 (d), 2343 (d), 1883 (d, Ar-C), 1807 (d), 1574 (m), 1472 (f), 1454 (f), 1394 (m), 1307 (m), 1278 (m), 1216 (d), 1138 (d), 1083 (d), 993 (m), 968 (m), 912 (d), 870 (d), 842 (d), 747 (f), 696 (mf), 533 (m), 456 (d).

7.3.2 [(R)-β-C₆H₅(CH₃)CH₂CH₂NH₃]₂PbBr₄ (1-R)

Cristales incoloros. Rendimiento: 0.1885 g (87 %). P.f. 204°C. FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3179 (d, Ar-H), 3072 (m, Ar-H), 3025 (f, Ar-H), 2986 (m, CH₃), 2916 (m, CH₂), 2467 (d), 2328 (d), 1952 (d, Ar-C), 1573 (m), 1481 (f), 1446 (f), 1391 (m), 1305 (m), 1215 (d), 1140 (m), 1086 (d), 1051 (d), 993 (m), 969 (m), 911 (d), 849 (d), 777 (d), 744 (mf), 699 (mf), 601 (m), 510 (m), 469 (d).

7.3.3 [(S)-β-C₆H₅(CH₃)CH₂CH₂NH₃]₂PbBr₄ (1-S)

Cristales incoloros. Rendimiento: 0.1817 g (83 %). P.f. 206°C. FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3171 (d, Ar-H), 3070 (m, Ar-H), 3027 (f, Ar-H), 2970 (m, CH₃), 2914 (m, CH₂), 2466 (d), 2333 (d), 1953 (d, Ar-C), 1804 (d), 1574 (m), 1471 (f), 1447 (f), 1392 (m), 1308 (m), 1139 (m), 1088 (d), 1053 (d), 994 (m), 970 (m), 914 (d), 846 (d), 745 (f), 696 (mf), 601 (m), 512 (m), 458 (d).

7.3.4 Preparación de películas delgadas

Las medidas requeridas de los sustratos de cuarzo fueron de 2.5 x 1.5 cm para la medición de absorbancia mientras que para los experimentos de dicroísmo circular se necesitaron sustratos de cuarzo con medidas de 1 x 2.5 cm. La limpieza de los sustratos consistió en lavados de distintos disolventes (agua destilada y etanol) por 15 min. en el sonicador y posteriormente se sometieron a

un tratamiento de plasma UV por 15 min. para mejorar la adherencia del sustrato con las películas a depositar.

Se prepararon 100 μL de disoluciones 1 M (absorbancia) y 0.5 M (dicroísmo circular) por separado de las respectivas perovskitas **1-RS**, **1-R** y **1-S** en DMF y se depositaron 50 μL (1 M) y 30 μL (0.5 M) por *spin coating* a una velocidad de 3500 rpm por 30 segundos, sobre los sustratos de cuarzo. Al finalizar el depósito, las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 90 °C por 30 min.

Referencias

- (1) Fischer, P.; Hache, F. Nonlinear Optical Spectroscopy of Chiral Molecules. *Chirality* **2005**, *17* (8), 421–437.
- (2) Brittan, S.; Adhyaksa, G. W. P.; Garnett, E. C. The Expanding World of Hybrid Perovskites: Materials Properties and Emerging Applications. *MRS Commun.* **2015**, *5* (01), 7–26.
- (3) Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Graetzel, M.; White, T. J. Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5628.
- (4) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 9019–9038.
- (5) Deschler, F.; Price, M.; Pathak, S.; Klintberg, L. E.; Jarausch, D.-D.; Högler, R.; Hüttner, S.; Leijtens, T.; Stranks, S. D.; Snaith, H. J.; et al. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (8), 1421–1426.
- (6) Gan, L.; Li, J.; Fang, Z.; He, H.; Ye, Z. Effects of Organic Cation Length on Exciton Recombination in Two-Dimensional Layered Lead Iodide Hybrid Perovskite Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (20), 5177–5183.
- (7) Kumar, S.; Jagielski, J.; Yakunin, S.; Rice, P.; Chiu, Y.; Wang, M.; Nedelcu, G.; Kim, Y.; Lin, S.; Santos, E. J. G.; et al. Efficient Blue Electroluminescence Using Quantum-Confined Two-Dimensional Perovskites. *ACS Nano* **2016**, *10* (10), 9720–9729.
- (8) Pedesseau, L.; Jancu, J.-M.; Rolland, A.; Deleporte, E.; Katan, C.; Even, J. Electronic Properties of 2D and 3D Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Optoelectronic and Photovoltaic Applications. *Opt. Quantum Electron.* **2014**, *46* (10), 1225–1232.
- (9) Fujiwara, H.; Kato, M.; Tamakoshi, M.; Miyadera, T.; Chikamatsu, M. Optical Characteristics and Operational Principles of Hybrid Perovskite Solar Cells. *Phys. Status Solidi.* **2018**, *215* (12), 1700730.
- (10) Wolfram, T.; Ellialtıoglu, S. *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*; Cambridge University Press: New York, **2006**.
- (11) Georgieva, Z. N.; Bloom, B. P.; Ghosh, S.; Waldeck, D. H. Imprinting Chirality onto the Electronic States of Colloidal Perovskite Nanoplatelets. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (23), 1800097.
- (12) Allakhverdiev, K.; Salayev, E. Layered Semiconductors for High Power Laser (NLO) Applications. In *Proceedings of SPIE*; Allakhverdiev, K. R., Ed.; **2013**; Vol. 8677, p 867718.
- (13) Chen, M.-M.; Xue, H.-G.; Guo, S.-P. Multinary Metal Chalcogenides with Tetrahedral Structures for Second-Order Nonlinear Optical, Photocatalytic, and Photovoltaic Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *368*, 115–133.

- (14) Yang, X.; Lin, X.; Zhao, Y. S.; Yan, D. Recent Advances in Micro-/Nanostructured Metal-Organic Frameworks towards Photonic and Electronic Applications. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (25), 6484–6493.
- (15) Suresh, S.; Dakshnamoorthy, A. Nanomaterials for Nonlinear Optical (NLO) Applications : A Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2012**, *30* (3), 243–253.
- (16) Autere, A.; Jussila, H.; Dai, Y.; Wang, Y.; Lipsanen, H.; Sun, Z. Nonlinear Optics with 2D Layered Materials. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (24), 1705963.
- (17) Halasyamani, P. S.; Zhang, W. Viewpoint: Inorganic Materials for UV and Deep-UV Nonlinear-Optical Applications. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (20), 12077–12085.
- (18) Ok, K. M.; Chi, E. O.; Halasyamani, P. S. Bulk Characterization Methods for Non-Centrosymmetric Materials: Second-Harmonic Generation, Piezoelectricity, Pyroelectricity, and Ferroelectricity. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (8), 710–717.
- (19) Galasso, F. S. *STRUCTURE, PROPERTIES AND PREPARATION OF PEROVSKITE-TYPE COMPOUNDS*, First Edit.; Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford: Hungary, **1969**.
- (20) Tilley, R. J. D. *PEROVSKITE Structure-Property Relationships*; WILEY, **2016**.
- (21) Feng, J.; Xiao, B. Crystal Structures, Optical Properties, and Effective Mass Tensors of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I and Br) Phases Predicted from HSE06. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (7), 1278–1282.
- (22) Zhu, J.; Chen, J. *Perovskites: Structure, Properties and Uses*; Borowski, M., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: New York, **2010**.
- (23) Luo, Y.; Aharon, S.; Stuckelberger, M.; Magaña, E.; Lai, B.; Bertoni, M. I.; Etgar, L.; Fenning, D. P. The Relationship between Chemical Flexibility and Nanoscale Charge Collection in Hybrid Halide Perovskites. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (18), 1706995.
- (24) Cho, J.; Park, J. H.; Kim, J. K.; Schubert, E. F. White Light-Emitting Diodes: History, Progress, and Future. *Laser Photon. Rev.* **2017**, *11* (2), 1600147.
- (25) Li, L.; Shang, X.; Wang, S.; Dong, N.; Ji, C.; Chen, X.; Zhao, S.; Wang, J.; Sun, Z.; Hong, M.; et al. Bilayered Hybrid Perovskite Ferroelectric with Giant Two-Photon Absorption. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (22), 6806–6809.
- (26) Mitzi, D. B.; Wang, S.; Feild, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M. Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing <110>-Oriented Perovskite Sheets. *Science* (80). **1995**, *267* (5203), 1473–1476.
- (27) Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, Ein Pb(II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, *33* (12), 1443–1445.
- (28) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051.
- (29) Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A.

- Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2584–2590.
- (30) Wang, S.; Guloy, A.; Mitzi, D. B.; Feild, C. A. Synthesis and Characterization of $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_3\text{MI}_5$ (M = Sn, Pb): Stereochemical Activity in Divalent Tin and Lead Halides Containing Single (110) Perovskite Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5297–5302.
- (31) Ono, L. K.; Juarez-Perez, E. J.; Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (36), 30197–30246.
- (32) Walsh, A. Principles of Chemical Bonding and Band Gap Engineering in Hybrid Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5755–5760.
- (33) Ahmad, W.; Khan, J.; Niu, G.; Tang, J. Inorganic CsPbI_3 Perovskite-Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device. *Sol. RRL* **2017**, *1* (7), 1700048.
- (34) Swarnkar, A.; Marshall, A. R.; Sanehira, E. M.; Chernomordik, B. D.; Moore, D. T.; Christians, J. A.; Chakrabarti, T.; Luther, J. M. Quantum Dot-Induced Phase Stabilization of -CsPbI_3 Perovskite for High-Efficiency Photovoltaics. *Science* (80). **2016**, *354* (6308), 92–95.
- (35) Lai, M.; Kong, Q.; Bischak, C. G.; Yu, Y.; Dou, L.; Eaton, S. W.; Ginsberg, N. S.; Yang, P. Structural, Optical, and Electrical Properties of Phase-Controlled Cesium Lead Iodide Nanowires. *Nano Res.* **2017**, *10* (4), 1107–1114.
- (36) Sum, T. C.; Mathews, N. Advancements in Perovskite Solar Cells: Photophysics behind the Photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2518–2534.
- (37) Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4558–4596.
- (38) Veldhuis, S. A.; Boix, P. P.; Yantara, N.; Li, M.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Perovskite Materials for Light-Emitting Diodes and Lasers. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (32), 6804–6834.
- (39) Dimmock, J. O. Chapter 7: Introduction to the Theory of Exciton States in Semiconductors. In *Semiconductors and Semimetals*; Elsevier, 1967; pp 259–319.
- (40) Zhang, J.; Yang, X.; Deng, H.; Qiao, K.; Farooq, U.; Ishaq, M.; Yi, F.; Liu, H.; Tang, J.; Song, H. Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications. *Nano-Micro Lett.* **2017**, *9* (3), 36.
- (41) Xu, W.; McLeod, J. A.; Yang, Y.; Wang, Y.; Wu, Z.; Bai, S.; Yuan, Z.; Song, T.; Wang, Y.; Si, J.; et al. Iodomethane-Mediated Organometal Halide Perovskite with Record Photoluminescence Lifetime. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (35), 23181–23189.
- (42) Wangyang, P.; Gong, C.; Rao, G.; Hu, K.; Wang, X.; Yan, C.; Dai, L.; Wu, C.; Xiong, J. Recent Advances in Halide Perovskite Photodetectors Based on Different Dimensional Materials. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (11), 1701302.
- (43) Zhang, Y.; Liu, J.; Wang, Z.; Xue, Y.; Ou, Q.; Polavarapu, L.; Zheng, J.; Qi, X.; Bao, Q. Synthesis, Properties, and Optical Applications of Low-Dimensional Perovskites. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (94), 13637–13655.

- (44) Wenger, B.; Nayak, P. K.; Wen, X.; Kesava, S. V.; Noel, N. K.; Snaith, H. J. Consolidation of the Optoelectronic Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Single Crystals. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 590.
- (45) Manser, J. S.; Saidaminov, M. I.; Christians, J. A.; Bakr, O. M.; Kamat, P. V. Making and Breaking of Lead Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (2), 330–338.
- (46) Zhang, Y.-Y.; Chen, S.; Xu, P.; Xiang, H.; Gong, X.-G.; Walsh, A.; Wei, S.-H. Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Chinese Phys. Lett.* **2018**, *35* (3), 036104.
- (47) Shirayama, M.; Kato, M.; Miyadera, T.; Sugita, T.; Fujiseki, T.; Hara, S.; Kadowaki, H.; Murata, D.; Chikamatsu, M.; Fujiwara, H. Degradation Mechanism of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Materials upon Exposure to Humid Air. *J. Appl. Phys.* **2016**, *119* (11), 115501.
- (48) Manshor, N. A.; Wali, Q.; Wong, K. K.; Muzakir, S. K.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Jose, R. Humidity versus Photo-Stability of Metal Halide Perovskite Films in a Polymer Matrix. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (31), 21629–21639.
- (49) Zhu, Z.; Hadjiev, V. G.; Rong, Y.; Guo, R.; Cao, B.; Tang, Z.; Qin, F.; Li, Y.; Wang, Y.; Hao, F.; et al. Interaction of Organic Cation with Water Molecule in Perovskite MAPbI_3 : From Dynamic Orientational Disorder to Hydrogen Bonding. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7385–7393.
- (50) Misra, R. K.; Cohen, B.-E.; Iagher, L.; Etgar, L. Low-Dimensional Organic-Inorganic Halide Perovskite: Structure, Properties, and Applications. *ChemSusChem* **2017**, *10* (19), 3712–3721.
- (51) Liao, Y.; Liu, H.; Zhou, W.; Yang, D.; Shang, Y.; Shi, Z.; Li, B.; Jiang, X.; Zhang, L.; Quan, L. N.; et al. Highly Oriented Low-Dimensional Tin Halide Perovskites with Enhanced Stability and Photovoltaic Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (19), 6693–6699.
- (52) Chou, S. S.; Swartzentruber, B. S.; Janish, M. T.; Meyer, K. C.; Biedermann, L. B.; Okur, S.; Burckel, D. B.; Carter, C. B.; Kaehr, B. Laser Direct Write Synthesis of Lead Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (19), 3736–3741.
- (53) Tu, Q.; Spanopoulos, I.; Hao, S.; Wolverson, C.; Kanatzidis, M. G.; Shekhawat, G. S.; Dravid, V. P. Out-of-Plane Mechanical Properties of 2D Hybrid Organic–Inorganic Perovskites by Nanoindentation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (26), 22167–22173.
- (54) Abdel-Aal, S. K.; Kocher-Oberlehner, G.; Ionov, A.; Mozhchil, R. N. Effect of Organic Chain Length on Structure, Electronic Composition, Lattice Potential Energy, and Optical Properties of 2D Hybrid Perovskites $[(\text{NH}_3)(\text{CH}_2)_n(\text{NH}_3)]\text{CuCl}_4$, $n = 2-9$. *Appl. Phys. A* **2017**, *123* (8), 531.
- (55) Li, Y.; Zheng, G.; Lin, C.; Lin, J. New Organic – Inorganic Perovskite Materials with Different Optical Properties Modulated by Different Inorganic Sheets & DESIGN 2008. **2008**, *2*, 2–8.
- (56) Quarti, C.; Marchal, N.; Beljonne, D. Tuning the Optoelectronic Properties of Two-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors with Alkyl Chain Spacers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (12), 3416–3424.

- (57) Mitzi, D. B. Templating and Structural Engineering in Organic–inorganic Perovskites. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *1*, 1–12.
- (58) Stoumpos, C. C.; Mao, L.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. Structure-Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 56–73.
- (59) Li, Y. Y.; Lin, C. K.; Zheng, G. L.; Cheng, Z. Y.; You, H.; Wang, W. D.; Lin, J. Novel (110)-Oriented Organic–Inorganic Perovskite Compound Stabilized by N-(3-Aminopropyl)Imidazole with Improved Optical Properties. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (15), 3463–3469.
- (60) Guo, Y.; Saidi, W. A.; Wang, Q. 2D Halide Perovskite-Based van Der Waals Heterostructures: Contact Evaluation and Performance Modulation. *2D Mater.* **2017**, *4* (3), 035009.
- (61) Du, K. Z.; Tu, Q.; Zhang, X.; Han, Q.; Liu, J.; Zauscher, S.; Mitzi, D. B. Two-Dimensional Lead(II) Halide-Based Hybrid Perovskites Templated by Acene Alkylamines: Crystal Structures, Optical Properties, and Piezoelectricity. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9291–9302.
- (62) Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-Inorganic Electronics. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45* (1), 29–45.
- (63) Sessolo, M.; Gil-Escrig, L.; Longo, G.; Bolink, H. J. Perovskite Luminescent Materials. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374* (4), 52.
- (64) Jeon, T.; Kim, S. J.; Yoon, J.; Byun, J.; Hong, H. R.; Lee, T.-W.; Kim, J.-S.; Shin, B.; Kim, S. O. Hybrid Perovskites: Effective Crystal Growth for Optoelectronic Applications. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (19), 1602596.
- (65) Huang, W.; Liu, Y.; Yue, S.; Zhu, L.; Jin, P.; Wu, Q.; Zhang, Y.; Qu, S.; Wang, Z.; Chen, Y. Optical Bandgap Energy of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Studied by Photoconductivity and Reflectance Spectroscopy. *Sci. China Technol. Sci.* **2018**, *61* (6), 886–892.
- (66) Cheng, Z.; Lin, J. Layered Organic–inorganic Hybrid Perovskites: Structure, Optical Properties, Film Preparation, Patterning and Templating Engineering. *CrystEngComm* **2010**, *12* (10), 2646.
- (67) Even, J.; Pedesseau, L.; Katan, C. Analysis of Multivalley and Multibandgap Absorption and Enhancement of Free Carriers Related to Exciton Screening in Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (22), 11566–11572.
- (68) Zhang, Q.; Chu, L.; Zhou, F.; Ji, W.; Eda, G. Excitonic Properties of Chemically Synthesized 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanosheets. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (18), 1704055.
- (69) Shang, Q.; Zhang, S.; Liu, Z.; Chen, J.; Yang, P.; Li, C.; Li, W.; Zhang, Y.; Xiong, Q.; Liu, X.; et al. Surface Plasmon Enhanced Strong Exciton–Photon Coupling in Hybrid Inorganic–Organic Perovskite Nanowires. *Nano Lett.* **2018**, *18* (6), 3335–3343.
- (70) Filippetti, A.; Mattoni, A. Hybrid Perovskites for Photovoltaics: Insights from First Principles. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (12), 125203.
- (71) Yang, S.; Niu, W.; Wang, A.-L.; Fan, Z.; Chen, B.; Tan, C.; Lu, Q.; Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanosheets with Bright, Tunable

- Photoluminescence and High Stability. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (15), 4252–4255.
- (72) Braly, I. L.; DeQuilettes, D. W.; Pazos-Outón, L. M.; Burke, S.; Ziffer, M. E.; Ginger, D. S.; Hillhouse, H. W. Hybrid Perovskite Films Approaching the Radiative Limit with over 90% Photoluminescence Quantum Efficiency. *Nat. Photonics* **2018**, *12* (6), 355–361.
- (73) Cortecchia, D.; Neutzner, S.; Srimath Kandada, A. R.; Mosconi, E.; Meggiolaro, D.; De Angelis, F.; Soci, C.; Petrozza, A. Broadband Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: The Role of Structural Deformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 39–42.
- (74) Kim, Y.-H.; Cho, H.; Heo, J. H.; Kim, T.-S.; Myoung, N.; Lee, C.-L.; Im, S. H.; Lee, T.-W. Multicolored Organic/Inorganic Hybrid Perovskite Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1248–1254.
- (75) Albero, J.; García, H. Luminescence Control in Hybrid Perovskites and Their Applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (17), 4098–4110.
- (76) Hu, T.; Smith, M. D.; Dohner, E. R.; Sher, M.-J.; Wu, X.; Trinh, M. T.; Fisher, A.; Corbett, J.; Zhu, X.-Y.; Karunadasa, H. I.; et al. Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (12), 2258–2263.
- (77) Bidikoudi, M.; Fresta, E.; Costa, R. D. White Perovskite Based Lighting Devices. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (59), 8150–8169.
- (78) Dohner, E. R.; Hoke, E. T.; Karunadasa, H. I. Self-Assembly of Broadband White-Light Emitters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1718–1721.
- (79) Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (3), 619–627.
- (80) Mao, L.; Guo, P.; Kepenekian, M.; Hadar, I.; Katan, C.; Even, J.; Schaller, R. D.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 13078–13088 .
- (81) Milton, F. P.; Govan, J.; Mukhina, M. V.; Gun'ko, Y. K. The Chiral Nano-World: Chiroptically Active Quantum Nanostructures. *Nanoscale Horizons* **2016**, *1* (1), 14–26.
- (82) Yuan, C.; Li, X.; Semin, S.; Feng, Y.; Rasing, T.; Xu, J. Chiral Lead Halide Perovskite Nanowires for Second-Order Nonlinear Optics. *Nano Lett.* **2018**, *18* (9), 5411–5417.
- (83) Shi, Y.; Duan, P.; Huo, S.; Li, Y.; Liu, M. Endowing Perovskite Nanocrystals with Circularly Polarized Luminescence. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (12), 1–7.
- (84) He, T.; Li, J.; Li, X.; Ren, C.; Luo, Y.; Zhao, F.; Chen, R.; Lin, X.; Zhang, J. Spectroscopic Studies of Chiral Perovskite Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (15), 151102.
- (85) Qin, F.; Shi, W.; Ideue, T.; Yoshida, M.; Zak, A.; Tenne, R.; Kikitsu, T.; Inoue, D.; Hashizume, D.; Iwasa, Y. Superconductivity in a Chiral Nanotube. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14465.
- (86) Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; Traore, B.; Katan, C.; Even, J.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. Tunable White-Light Emission in Single-Cation-Templated Three-Layered 2D Perovskites $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_{3/4}\text{Pb}_3\text{Br}_{10-x}\text{Cl}_x$. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11956–11963.

- (87) Sripathy, K.; MacQueen, R. W.; Peterson, J. R.; Cheng, Y. Y.; Dvořák, M.; McCamey, D. R.; Treat, N. D.; Stingelin, N.; Schmidt, T. W. Highly Efficient Photochemical Upconversion in a Quasi-Solid Organogel. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (3), 616–622.
- (88) Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. White-Light Emission and Structural Distortion in New Corrugated Two-Dimensional Lead Bromide Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5210–5215.
- (89) Robinson, K.; Gibbs, G. V.; Ribbe, P. H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. *Science* (80). **1971**, *172*, 567–570.
- (90) Gautam R. Desiraju, T. S. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*; Oxford University Press: USA, **2001**.
- (91) Latini, A.; Gigli, G.; Ciccioli, A. Sustainable Energy & Fuels of Methylammonium Lead Iodide Perovskite, Contradictory Experimental Results. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *00*, 1–7.
- (92) Wang, S.; Yao, Y.; Kong, J.; Zhao, S.; Sun, Z.; Wu, Z.; Li, L.; Luo, J. Highly Efficient White-Light Emission in a Polar Two-Dimensional Hybrid Perovskite. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (32), 4053–4056.
- (93) Yin, H.; Jin, L.; Qian, Y.; Li, X.; Wu, Y.; Bowen, M. S.; Kaan, D.; He, C.; Wozniak, D. I.; Xu, B.; et al. Excitonic and Confinement Effects of 2D Layered (C₁₀H₂₁NH₃)₂PbBr₄ Single Crystals. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (4), 1476–1482.
- (94) Boitier, F.; Diab, H.; Lanty, G.; Jemli, K.; Lédée, F.; Garrot, D.; Deleporte, E.; Lauret, J. S. Exciton Dynamics and Non-Linearities in Two-Dimensional Hybrid Organic Perovskites. *J. Appl. Phys.* **2016**, *119* (064301), 1–6.
- (95) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic–inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (1), 15007.
- (96) Dohner, E. R.; Jaffe, A.; Bradshaw, L. R.; Karunadasa, H. I. Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13154–13157.
- (97) Yangui, A.; Garrot, D.; Lauret, J. S.; Lusson, A.; Bouchez, G.; Deleporte, E.; Pillet, S.; Bendeif, E. E.; Castro, M.; Triki, S.; et al. Optical Investigation of Broadband White-Light Emission in Self-Assembled Organic–Inorganic Perovskite (C₆H₁₁NH₃)₂PbBr₄. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (41), 23638–23647.
- (98) Thirumal, K.; Chong, W. K.; Xie, W.; Ganguly, R.; Muduli, S. K.; Sherburne, M.; Asta, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C.; Soo, H. Sen; et al. Morphology-Independent Stable White-Light Emission from Self-Assembled Two-Dimensional Perovskites Driven by Strong Exciton-Phonon Coupling to the Organic Framework. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (9), 3947–3953.
- (99) Smith, M. D.; Jaffe, A.; Dohner, E. R.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. Structural Origins of Broadband Emission from Layered Pb–Br Hybrid Perovskites. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (6), 4497–4504.
- (100) Wu, Z.; Ji, C.; Sun, Z.; Wang, S.; Zhao, S.; Zhang, W.; Li, L.; Luo, J. Broadband White-Light Emission with a High Color Rendering Index in a Two-Dimensional Organic–

inorganic Hybrid Perovskite. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (5), 1171–1175.

- (101) Yang, S.; Lin, Z.; Wang, J.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yang, E.; Zhang, J.; Ling, Q. High Color Rendering Index White-Light Emission from UV-Driven LEDs Based on Single Luminescent Materials: Two-Dimensional Perovskites $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_x\text{Cl}_{4-x}$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (18), 15980–15987.
- (102) Ahn, J.; Lee, E.; Tan, J.; Yang, W.; Kim, B.; Moon, J. A New Class of Chiral Semiconductors: Chiral-Organic-Molecule-Incorporating Organic–inorganic Hybrid Perovskites. *Mater. Horiz.* **2017**, *4* (5), 851–856.
- (103) Yang, G.; Kazes, M.; Oron, D. Chiral 2D Colloidal Semiconductor Quantum Wells. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *1802012*, 1–9.
- (104) Moshe, A. Ben; Teitelboim, A.; Oron, D.; Markovich, G. Probing the Interaction of Quantum Dots with Chiral Capping Molecules Using Circular Dichroism Spectroscopy. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7467–7473.
- (105) Simon, F.; Clevers, S.; Dupray, V.; Coquerel, G. Relevance of the Second Harmonic Generation to Characterize Crystalline Samples. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (6), 971–983.
- (106) Maki, J. J.; Kauranen, M.; Persoons, A. Surface Second-Harmonic Generation from Chiral Materials. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (3), 1425–1434.

Anexos

9.1 Información cristalográfica

Tabla 6. Longitudes del enlace Pb-Br en 1-RS.

1-RS						
Enlace	Pb01-Br09	Pb01-Br1	Pb01-Br08	Pb01-Br03	Pb01-Br03	Pb01-Br05
Longitud (Å)	2.930 (4)	2.979 (4)	2.984 (3)	3.010 (4)	3.026 (3)	3.048 (5)
Enlace	Pb02-Br06	Pb02-Br04	Pb02-Br04	Pb02-Br0A	Pb02-Br1	Pb02-Br08
Longitud (Å)	2.924 (4)	2.977 (4)	2.983 (4)	3.023 (4)	3.023 (4)	3.023 (4)

Tabla 7. Longitudes del enlace Pb-Br en 1-R.

1-R						
Enlace	Pb1-Br1	Pb1-Br1	Pb1-Br2	Pb2-Br2	Pb1-Br3	Pb1-Br3A
Longitud (Å)	2.981 (19)	2.981 (19)	2.982 (16)	2.975 (14)	2.992 (4)	2.980 (4)

Tabla 8. Longitudes del enlace Pb-Br en 1-Sa.

1-Sa						
Enlace	Pb01-Br0A	Pb01-Br0E	Pb01-Br08	Pb01-Br07	Pb01-Br07	Pb01-Br05
Longitud (Å)	2.944 (17)	2.965 (3)	2.980 (18)	3.025 (18)	3.040 (17)	3.042 (17)
Enlace	Pb02-Br0C	Pb02-Br0B	Pb02-Br0J	Pb02-Br09	Pb02-Br0G	Pb02-Br0F
Longitud (Å)	2.922 (2)	2.954 (18)	2.997 (2)	2.997 (18)	3.058 (18)	3.106 (19)
Enlace	Pb03-Br0D	Pb03-Br0F	Pb03-Br0G	Pb03-Br0H	Pb03-Br06	Pb03-Br06
Longitud (Å)	2.954 (17)	2.985 (18)	2.989 (18)	2.990 (17)	3.000 (18)	3.007 (17)
Enlace	Pb04-Br0I	Pb04-Br0B	Pb04-Br00	Pb04-Br0K	Pb04-Br0E	Pb04-Br08
Longitud (Å)	2.924 (17)	2.980 (18)	2.990 (19)	2.998 (2)	3.044 (19)	3.082 (19)

Tabla 9. Longitudes del enlace Pb-Br en 1-Sb.

1-Sb						
Enlace	Pb01-Br2	Pb01-Br1	Pb01-Br00	Pb01-Br00	Pb01-Br02	Pb01-Br02
Longitud (Å)	2.976 (4)	2.986 (4)	2.992 (9)	2.986 (9)	2.981 (8)	2.981 (8)

Tabla 10. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en *1-RS* y *1-R*.

Estructura	1-RS		1-R			
Ángulos (°)	Br03–Pb01–Br05	82.58(2)	Br04–Pb02–Br06	88.14(2)	Br1–Pb1–Br2	96.33(8)
	Br03–Pb01–Br09	88.71(2)	Br04–Pb02–Br0A	98.88(2)	Br1–Pb1–Br3A	94.12(4)
	Br03–Pb01–Br1	95.80(2)	Br04–Pb02–Br1	95.02(2)	Br1–Pb1–Br2	83.64(8)
	Br03–Pb01–Br03	87.30(2)	Br04–Pb02–Br04	89.44(2)	Br1–Pb1–Br3	85.86(4)
	Br05–Pb01–Br1	92.92(2)	Br06–Pb02–Br08	85.91(2)	Br1–Pb1–Br2	83.07(8)
	Br05–Pb01–Br03	85.93(2)	Br06–Pb02–Br1	97.66(2)	Br1–Pb1–Br3A	85.68(4)
	Br05–Pb01–Br08	91.32(2)	Br06–Pb02–Br04	88.36(2)	Br1–Pb1–Br2	96.96(8)
	Br09–Pb01–Br1	93.21(2)	Br08–Pb02–Br0A	86.98(2)	Br1–Pb1–Br3	94.32(4)
	Br09–Pb01–Br03	88.40(2)	Br08–Pb02–Br1	86.70(2)	Br3–Pb1–Br2	90.04(11)
	Br09–Pb01–Br08	97.12(2)	Br08–Pb02–Br04	89.46(2)	Br3–Pb1–Br2	90.03(11)
	Br1–Pb01–Br08	87.03(2)	Br0A–Pb02–Br1	86.42(2)	Br3A–Pb1–Br2	89.54(12)
	Br03–Pb01–Br08	89.72(2)	Br0A–Pb02–Br04	87.07(2)	Br3A–Pb1–Br2	90.39(12)
	Br03–Pb01–Br08	173.38(3)	Br04–Pb02–Br08	173.97(3)	Br1–Pb1–Br1	179.37(10)
	Br05–Pb01–Br09	169.81(3)	Br06–Pb02–Br0A	171.58(3)	Br2–Pb1–Br2	179.92(6)
	Br1–Pb01–Br03	176.53(3)	Br1–Pb02–Br04	172.61(3)	Br3–Pb1–Br3A	179.57(13)

Tabla 11. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en *1-Sa*.

Estructura	1-Sa			
Ángulos (°)	Br05–Pb01–Br07	85.46(4)	Br09–Pb02–Br0C	87.82(5)
	Br05–Pb01–Br08	90.82(5)	Br09–Pb02–Br0F	89.54(5)
	Br05–Pb01–Br07	83.22(4)	Br09–Pb02–Br0J	88.11(6)
	Br05–Pb01–Br0E	92.27(5)	Br09–Pb02–Br0B	89.36(5)
	Br07–Pb01–Br08	88.58(5)	Br0C–Pb02–Br0F	85.61(5)
	Br07–Pb01–Br0A	91.44(5)	Br0C–Pb02–Br0G	94.65(5)
	Br07–Pb01–Br07	86.47(4)	Br0C–Pb02–Br0B	88.24(5)
	Br08–Pb01–Br0A	96.21(5)	Br0F–Pb02–Br0G	85.47(5)
	Br08–Pb01–Br0E	88.19(5)	Br0F–Pb02–Br0J	88.88(6)
	Br0A–Pb01–Br07	89.50(5)	Br0G–Pb02–Br0J	88.92(6)
	Br0A–Pb01–Br0E	91.22(5)	Br0G–Pb02–Br0B	95.90(5)
	Br07–Pb01–Br0E	96.52(5)	Br0J–Pb02–Br0B	97.20(6)
	Br05–Pb01–Br0A	172.24(5)	Br0F–Pb02–Br0B	173.79(5)
	Br07–Pb01–Br0E	176.02(5)	Br0C–Pb02–Br0J	173.17(6)
	Br08–Pb01–Br07	172.54(5)	Br09–Pb02–Br0G	174.24(5)

Ángulos (°)	Br06–Pb03–Br0D	87.15(5)	Br08–Pb04–Br0B	90.70(5)
	Br06–Pb03–Br0H	83.47(4)	Br08–Pb04–Br0E	86.97(5)
	Br06–Pb03–Br06	87.80(4)	Br08–Pb04–Br0I	87.59(5)
	Br06–Pb03–Br0G	96.00(5)	Br08–Pb04–Br0K	85.48(6)
	Br0D–Pb03–Br0F	98.51(5)	Br09–Pb04–Br0B	89.62(5)
	Br0D–Pb03–Br06	86.17(5)	Br09–Pb04–Br0E	93.47(5)
	Br0D–Pb03–Br0G	94.46(5)	Br09–Pb04–Br0I	87.39(5)
	Br0F–Pb03–Br0H	90.41(5)	Br09–Pb04–Br0K	99.55(6)
	Br0F–Pb03–Br06	88.27(5)	Br0B–Pb04–Br0I	88.60(5)
	Br0F–Pb03–Br0G	87.91(5)	Br0B–Pb04–Br0K	86.38(6)
	Br0H–Pb03–Br06	87.10(4)	Br0E–Pb04–Br0I	100.04(5)
	Br0H–Pb03–Br0G	92.86(5)	Br0E–Pb04–Br0K	84.71(6)
	Br06–Pb03–Br0G	176.17(5)	Br0I–Pb04–Br0K	171.39(6)
	Br06–Pb03–Br0F	172.88(5)	Br08–Pb04–Br09	174.96(5)
	Br0D–Pb03–Br0H	168.66(5)	Br0B–Pb04–Br0E	170.93(6)

Tabla 12. Ángulos de enlace Br–Pb–Br en *1-Sb*.

Estructura	1-Sb	
Ángulos (°)	Br02–Pb1–Br00	96.21(2)
	Br02–Pb1–Br2	85.87(1)
	Br02–Pb1–Br00	83.78(2)
	Br02–Pb1–Br1	94.11(9)
	Br02–Pb1–Br00	83.09(2)
	Br02–Pb1–Br2	94.34(9)
	Br02–Pb1–Br00	96.92(2)
	Br02–Pb1–Br1	85.67(9)
	Br1–Pb1–Br00	89.66(3)
	Br1–Pb1–Br00	90.31(3)
	Br2–Pb1–Br00	89.70(3)
	Br2–Pb1–Br00	90.33(3)
	Br02–Pb1–Br02	179.27(3)
	Br1–Pb1–Br2	179.35(3)
	Br00–Pb1–Br00	179.96(1)

Tabla 13. Datos cristalográficos de las perovskitas híbridas quirales 1-RS y 1-R.

	1-RS	1-R
Formula	$\text{Br}_{32}\text{Pb}_8, 12(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}), 4(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})$	$\text{Br}_4\text{Pb}, 2(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N})$
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c a	$P 2_1 2_1 2$
$\lambda, \text{Å}$	1.54059	1.54178
$a, \text{Å}$	8.02910(10)	5.6828(2)
$b, \text{Å}$	33.3990(5)	36.9869(16)
$c, \text{Å}$	36.3814(5)	5.6490(3)
α, deg	90	90
β, deg	90	90
γ, deg	90	90
Volumen Å³	9756.18	1187.36 (9)
Z	2	2
R	3.67	1.43
$\rho_{\text{calcd}}, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.175	2.236

Tabla 14. Datos cristalográficos de las perovskitas híbridas quirales 1-Sa y 1-Sb.

	1-S	
	a	b
Formula	$0.13(\text{Br}_{32}\text{Pb}_8), 2(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N})$	$\text{Br}_4\text{Pb}, 2(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N})$
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 2_1 2_1 2$
$\lambda, \text{Å}$	1.54059	1.54059
$a, \text{Å}$	8.0548(3)	5.69210(10)
$b, \text{Å}$	33.4337(12)	36.9751(8)
$c, \text{Å}$	36.1639(13)	5.65320(10)
α, deg	90	90
β, deg	90	90
γ, deg	90	90
Volumen Å³	9739	1189.81
Z	16	2
R	4.19	1.43
$\rho_{\text{calcd}}, \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.180	2.231

Tabla 15. Detalles de interacciones N–H···Br.

D–H···A	d(D–H) /Å	d(H···A) /Å	d(D···A) /Å	<(DHA) /°
N(1)–H(1A)···Br(1)#3	0.91	2.52	3.426(19)	171.9
N(1)–H(1B)···Br(2)#7	0.91	2.66	3.516(17)	157.0
N(1)–H(1B)···Br(2)#2	0.91	2.97	3.417(16)	112.0
N(1)–H(1B)···Br(3A^b)#7	0.91	2.77	3.417(18)	129.2
N(1)–H(1C)···Br(1)	0.91	2.54	3.449(19)	175.7

Transformaciones de simetría: #1 x-1,y,z #2 -x+1,-y+1,z-1 #3 x,y,z-1 #4 -x+1,-y+1,z
#5 x,y,z+1 #6 x+1,y,z #7 x-1,y,z-1

9.2 Espectros de TGA

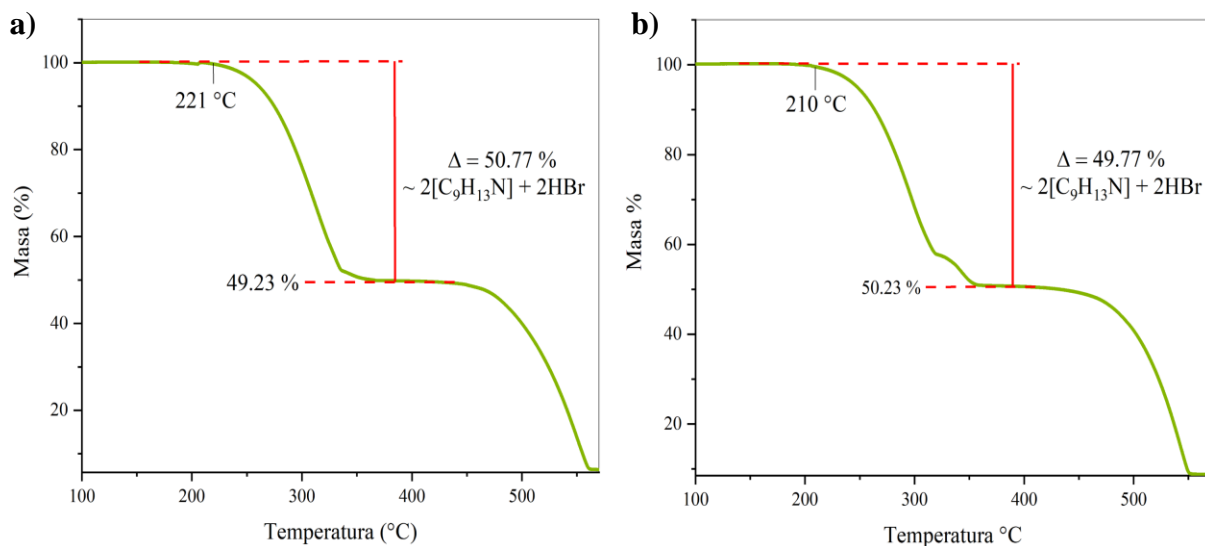


Figura 31. Termogramas de TGA de **a) 1-R** y **b) 1-S**.

9.3 Espectros de DSC

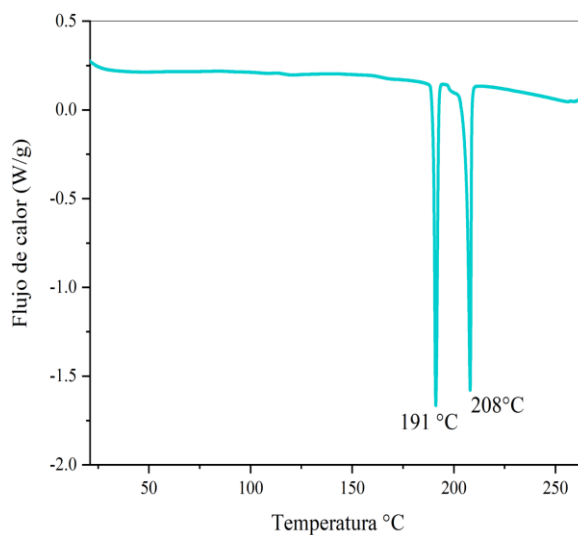


Figura 32. Termogramas de DSC de 1-RS.

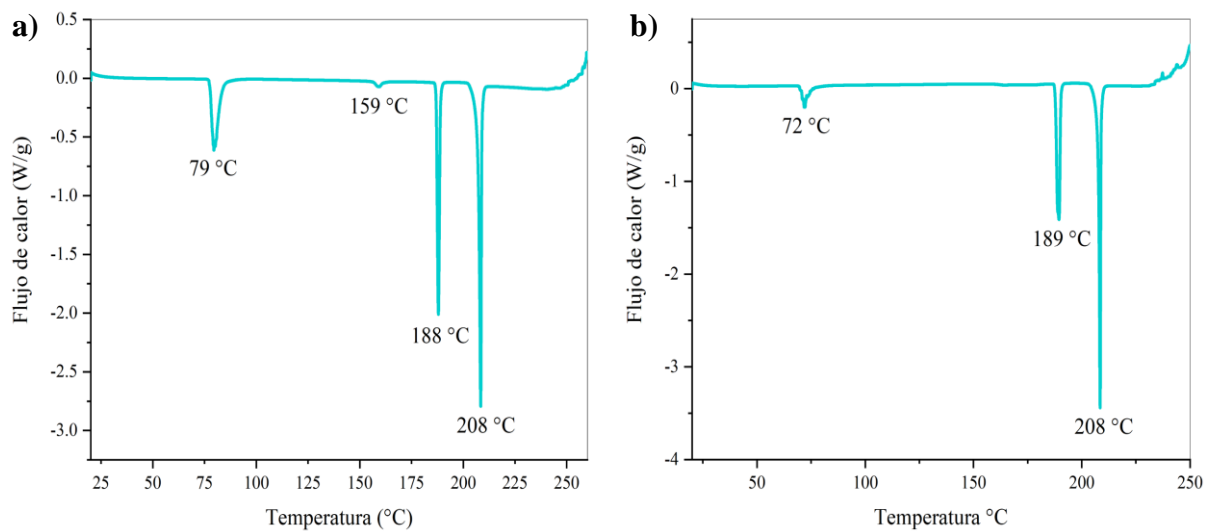


Figura 33. Termogramas de DSC de a) 1-R y b) 1-S.

9.4 PLQY

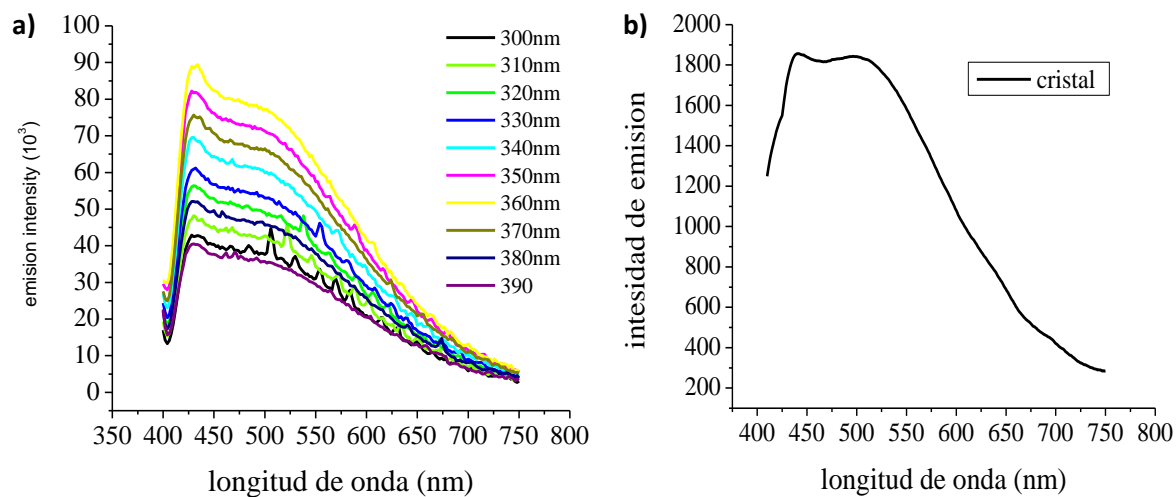


Figura 34. *a) Espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación. b) Espectro de fotoluminiscencia con esfera integradora excitando a 360 nm de los cristales de 1-RS.*

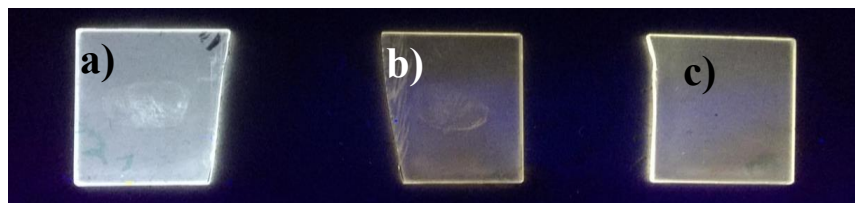


Figura 35. *Emisión de las perovskitas de haluro híbridas 2D en películas delgadas (a)1-RS, (b) 1-R y (c) 1-S al ser irradiadas con una lámpara UV.*