



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ÓPTICAS DE PEROVSKITAS BIDIMENSIONALES DE HALUROS
MIXTOS BASADAS EN FENETILAMINAS *p*-SUSTITUIDAS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico JULIO ANDRÉS MORÁN MUÑOZ

DR. DIEGO SOLÍS IBARRA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ÓPTICAS DE PEROVSKITAS BIDIMENSIONALES DE HALUROS
MIXTOS BASADAS EN FENETILAMINAS *p*-SUSTITUIDAS

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico JULIO ANDRÉS MORÁN MUÑOZ



Ciudad de México, Agosto 2020

Jurado

Presidenta	Dra. María del Pilar Carreón Castro	ICN-UNAM
Vocal	Dr. Giuseppe Pirruccio	IF-UNAM
Vocal	Dr. Edmundo Guzmán Percástegui	CCIQS-UAEM-UNAM
Vocal	Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz	IIM-UNAM
Secretario	Dr. Alfonso Ramón García Márquez	FQ-UNAM

He aquí el camino que desde la infancia nos conduce a la liberación: tratamos de penetrar en el fundamento de las cosas o detrás de las cosas [...]. Por ello nos complace romper lo que encontramos a mano, gustamos de escudriñar los rincones prohibidos, explorar todo lo que se oculta a nuestras miradas, ensayamos nuestras fuerzas en todo.

Y descubierto al fin el secreto, nos sentimos seguros de Nosotros

Max Stirner

El único y su propiedad

Agradecimientos

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría y para la realización de este proyecto, con el número de CVU 917017, así como por el apoyo financiero para el presente trabajo y para el grupo de investigación mediante el proyecto CONACYT CB-A1-S-8729.

A la UNAM, por el financiamiento mediante el proyecto DGAPA-PAPIIT IN216020.

A la Universidad, que, mediante el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, la Facultad de Química, el Instituto de Investigaciones en Materiales, que junto con sus investigadores y técnicos me ofrecieron conocimientos, inspiración y apoyo a lo largo de mis estudios de maestría.

A los investigadores y técnicos académicos que apoyaron la realización de la presente investigación: M. en C. Adriana Tejeda del Laboratorio de Difracción de Rayos X del IIM-UNAM por la capacitación y apoyo prestado para la técnica de DRX-P, Dr. Vojtech Jancik del IQ UNAM y CCIQS-UNAM/UAEM por la realización de los experimentos de DRX-C, Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales del Laboratorio de Análisis Térmicos del IIM-UNAM por la realización de los análisis de TGA y DSC., Dr. David Díaz de la FQ-UNAM y a su equipo por la capacitación y el acceso a la realización de experimentos de fotoluminiscencia y a Horiba Scientific y Edinburgh Instruments por la obtención de PLQY y mediciones de tr-PL.

A los miembros del jurado: Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dr. Giuseppe Pirruccio, Dr. Edmundo Guzmán Percástegui, Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz y Dr. Alfonso Ramón García Márquez por los comentarios y pláticas que ayudaron a nutrir el presente escrito y mi propio entendimiento.

Indudablemente, al Dr. Diego Solís Ibarra, por admitirme en su grupo de investigación, aportando su tiempo, recursos, atención, sugerencias y preguntas que mantuvieron este proyecto siempre andando hasta convertirse en este escrito. Gracias.

Dedicatorias

Para mis padres, mi hermano y a mi familia extendida (tíos, primos, abuelos) por escucharme y acompañarme aun cuando los temas se han vuelto progresivamente menos entendibles o aptos para conversación.

Para mis amigos. Los de toda la vida: Analhí Guadarrama, J. Luis Haro, Daniel Razo, Luis Motolinía, Oswin Calderón, Ricardo García, Belén Mendoza, Mariana Rodríguez y Karen Lozano; y los que hice en la Universidad que podría considerar para toda la vida (espero), que desde entonces han estado presentes: Javier Canales, Brian Garrido, Alberto García y Aline Serrano.

Para los nuevos amigos que hice en el laboratorio E-008, especialmente Norma Mendiola, Jessica Vázquez, Diego Morett, Raúl Torres, Germán Rodríguez, Denisse Barreiro, Dulce Zugasti y Carina Pareja, así como a Karla Trujillo, Diana Reyes, Priscila Román, Paulina Carmona y Brenda Vargas, con quienes encontré un grupo que siempre me motivó a mantenerme aprendiendo y me ayudó a redescubrir mi interés por adquirir y compartir el conocimiento, no sólo de los temas involucrados en esta tesis.

Final y especialmente al Dr. Diego Solís Ibarra, a quien nuevamente agradezco por la guía, interés, conocimientos y apoyo a lo largo de todo este proyecto.

Abreviaturas y acrónimos

(hkl)	Índices de Miller de planos de difracción
0D	Adimensional o puntual
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ACN	Acetonitrilo
BrFEA/BrFEA ⁺	4-bromofenetilamina/catión 4-bromofenetilamonio
BZA/BZA ⁺	Bencilamina/catión bencilamonio
CIE 1931	Espacio de color y diagrama de cromaticidad de la <i>Comission Internationale de l'Eclairage</i>
CPS	Intensidad de fotoluminiscencia en cuentas por segundo (<i>Counts per second</i>)
DJ	Fase tipo perovskita Dion-Jacobson
DMF	Dimetilformamida
DRX-C	Difracción de Rayos X de monocristal
DRX-P	Difracción de Rayos X de polvos
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>Differential Sweep Calorimetry</i>)
E (eV)	Energía en electrón-Volt
EAA	Excitón autoatrapado
E_b	Energía de unión de excitón (<i>Exciton binding energy</i>)
E_{d-tr}	Energía de <i>detrapping</i> (desatrapamiento) de excitón
E_g	Energía de brecha prohibida (<i>Band-gap</i>)

EL	Excitón libre
E_{tr}	Energía de atrapamiento de excitón
eV	Energía en <i>electrón-Volt</i>
FEA/FEA ⁺	Fenetilamina/catión fenetilamonio
HOIP	Perovskita híbrida orgánico-inorgánica (<i>Hybrid organic-inorganic perovskite</i>)
HOMO/LUMO	<i>Highest occupied/Lowest unoccupied molecular orbital</i>
HPLC	Disolvente con grado de pureza apto para cromatografía de líquidos de alta eficacia
K α	Rayos X característicos, según elemento
LED	Diodo Emisor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
MA/MA ⁺	Metilamina/catión metilamonio
MAPI	Perovskita triyodoplumbato de metilamonio
MeOH	Metanol
mmol	Milimol
nm	Longitud de onda en nanómetros
OLED	Diodo Emisor de Luz Orgánico (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
PL	Fotoluminiscencia (<i>Photoluminescence</i>)
PL-Em	Emisión de fotoluminiscencia
PL-Ex	Excitación de fotoluminiscencia
PL-ExEm	Matriz excitación-emisión de fotoluminiscencia
PLQY	Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (<i>Photoluminescence Quantum Yield</i>)
RA	Disolvente con grado de pureza de Reactivo Analítico

RGB LED	Diodo Emisor de Luz tricolor rojo, verde, azul (<i>Red-Green-Blue Light Emitting Diode</i>)
RP	Fase tipo perovskita Ruddlesden-Popper
t	Factor de Tolerancia de Goldschmidt
TGA	Análisis Termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
tr-PL	Fotoluminiscencia en función del tiempo (<i>Time-Resolved Photoluminescence</i>)
u.a.	Unidades Arbitrarias
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visible
λ	Longitud de onda
μ	Factor octaédrico
τ	Tiempo de vida de fotoluminiscencia
2θ	Ángulo de difracción de Bragg

Índice

Lista de figuras.....	xvi
Lista de tablas.....	xx
Resumen.....	2
Capítulo 1 Introducción.....	4
Capítulo 2 Antecedentes	10
2.1 La estructura tipo perovskita AMX_3 , perovskitas de halogenuros e híbridas.....	10
2.2 Perovskitas de baja dimensionalidad	14
Perovskitas 2D <100>: Ruddlesden-Popper y Dion Jacobson	16
2.3 Propiedades y aplicaciones de las perovskitas 2D	17
Absorción y Excitones	17
Luminiscencia.....	18
Efectos y consideraciones morfológicas, estructurales y electrónicas.....	19
Capítulo 3 Hipótesis y Objetivos	22
Hipótesis.....	22
Objetivos.....	22
Objetivos Particulares	23
Capítulo 4 Resultados y Discusión	24

4.1 Síntesis y caracterización de $[RFEA]_2PbX_4$	24
Síntesis y caracterización de familia $[BrFEA]_2PbX_4$	25
4.2 Síntesis y caracterización de serie $[BrFEA]_2PbX_YX'_{Y-4}$	38
Caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos.....	39
Análisis termogravimétricos.....	43
Fotoluminiscencia.....	45
Capítulo 5 Conclusiones	64
Capítulo 6 Sección Experimental	66
Reactivos y disolventes.....	66
Síntesis de los materiales.....	66
Síntesis de familias $[RFEA]_2PbX_4$	66
Síntesis de serie $[BrFEA]_2PbBr_YCl_{4-Y}$	69
Caracterización de los materiales.....	71
Capítulo 7 Anexos	74
7.1 Tablas	74
7.2 Figuras	75
Referencias.....	82

Lista de figuras

<i>Figura 1-1: Evolución de eficiencia de diferentes fuentes de iluminación y proyección hacia 2030</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2-1: Arreglo 2 x 2 x 2 de celdas de perovskita ABX₃</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2-2: Diagrama de orbitales moleculares teorizado para perovskitas AMX₃</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2-3: Estructura cristalina de CH₃NH₃PbI₃ y desorden del fragmento orgánico</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2-4: Planos de corte {100}, {110} y {111} sobre perovskitas 3D y los análogos 2D resultantes</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2-5: Estructura tipo K₂NiF₄ (izquierda) y perovskita Ruddlesden-Popper [iBA]₂PbI₄ (iBA = isobutilamina), (derecha)</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2-6: Esquema energético de un “pozo cuántico” en perovskitas laminares</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2-7: Efecto de adición de tiocianato de amonio en la orientación de la perovskita cuasi 2D [FEA]₂(CH₃NH₃)₄Pb₅I₁₆ (n = 5) sobre sustratos ITO/PEDOT:PSS</i>	<i>20</i>
<i>Figura 4-1: Método general de síntesis de perovskitas híbridas asistida por ácido</i>	<i>24</i>
<i>Figura 4-2: Método general de síntesis de perovskitas híbridas mediante coprecipitación ..</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4-3: Patrones de difracción de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄ y ampliación de los primeros planos de difracción</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4-4: Patrones de difracción de haluros de amonio [BrFEA]X y perovskitas [BrFEA]₂PbX₄ obtenidas por síntesis asistida por ácido y por coprecipitación</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4-5: Vista sobre b y sobre a de estructuras cristalinas de [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄ obtenidas mediante DRX-C</i>	<i>29</i>
<i>Figura 4-6: Plano (100) de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄: halógenos ecuatoriales y axiales y mediciones de las unidades octaédricas. Fracción orgánica omitida por claridad</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4-7: Enlaces N-H···X del catión [BrFEA] e inserción en las cavidades pseudocúbicas de las láminas inorgánicas. Izquierda: [BrFEA]₂PbCl₄, derecha [BrFEA]₂PbBr₄</i>	<i>31</i>

<i>Figura 4-8: Acomodo del catión BrFEA en las cavidades de las capas inorgánicas e interacción C-Br...π entre cationes sucesivos. Izquierda: [BrFEA]₂PbCl₄, derecha [BrFEA]₂PbBr₄.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4-9: Comparación de difractogramas calculados (con índices de Miller para difracciones seleccionadas) contra los obtenidos experimentalmente para [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4-10: Análisis DSC y TGA de compuestos basados en BrFEA (halohidratos BrFEAX y perovskitas [BrFEA]₂PbX₄).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4-11: a) Espectros de emisión-excitación normalizados de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄, b) Intensidades relativas y área integrada</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4-12: Síntesis por coprecipitación de serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4-13: Fotoluminiscencia bajo luz UV de perovskitas selectas [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ} en suspensión</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4-14: Patrones de difracción de Rayos X de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ} con índices de Miller en Y=0.0 y 4.0, según datos de DRX-C</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4-15: Evolución de parámetros de celda calculados de serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4-16: Análisis termogravimétricos de la serie de compuestos [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4-17: Emisión bajo luz UV de 365 nm de la serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ} y de los compuestos [FEA]₂PbBr_γCl_{4-γ} y [FMA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4-18: a) Gráfico de Tauc con E_g estimada y b) tendencia lineal de E_g con el valor de Y</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4-19: Espectros de emisión y excitación de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}...</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4-20: Espectros de emisión corregidos y áreas a integrar de serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4-21: Resultados de integración de las curvas de emisión corregidas, con PLQY estimado y valores medidos directamente (círculos rojos)</i>	<i>52</i>

<i>Figura 4-22: Diagrama CIE 1931 con coordenadas de color para los compuestos de la serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4-23: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} (Y=0.0, 0.5 y 1.0).....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4-24: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} (Y=1.5, 2.0 y 2.5).....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4-25: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} (Y=3.0, 3.5y 4.0).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4-26: Espectros de emisión bajo excitación a 370 nm y tiempos de vida de fotoluminiscencia de compuestos selectos a dos longitudes de onda de emisión, marcadas en sus respectivos espectros.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4-27: Diagramas energéticos propuestos para la emisión de los compuestos de la serie sintetizada [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}. A) Emisión predominantemente por excitones autoatrapados, B) Emisión simultánea por excitones libres y autoatrapados y C) Emisión dominada por recombinación de excitones libres.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4-28: Evolución del color en el sistema CIE 1931 en función de la energía de excitación irradiada sobre [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} (Y=0.0, 0.5, 1.0 y 1.5).....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 6-1: Esquema del arreglo óptico para las mediciones de fotoluminiscencia en equipo Fluoromax-4.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 7-1: Patrones de difracción de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} y evolución de la celda en función de Y (ampliaciones): b) expansión de planos (111) y (311), c) contracción del plano (800) y expansión de (511), d) expansión de planos (020) y (002).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 7-2: Espectros de absorbancia de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 7-3: Espectros de excitación de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 7-4: Espectros de emisión normalizados de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 7-5: Espectros de emisión “incompletos” de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}, ampliación para Y = 0.0, 0.5 y 1.0.....</i>	<i>77</i>

<i>Figura 7-6: Experimentos de time-resolved PL para [BrFEA]₂PbBrCl₃</i>	<i>78</i>
<i>Figura 7-7: Experimentos de time-resolved PL para [BrFEA]₂PbBr_{1.5}Cl_{2.5}.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 7-8: Experimentos de time-resolved PL para [BrFEA]₂PbBr_{2.5}Cl_{1.5}.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 7-9: Evolución del color en el sistema CIE 1931 en función de la energía de excitación irradiada sobre [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ} (γ=2.0 a 4.0)</i>	<i>80</i>

Lista de tablas

<i>Tabla 4-1: Parámetros geométricos de las unidades octaédricas de [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4-2: Resumen de resultados de TGA para serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4-3: Propiedades ópticas de la serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4-4: Tiempos de vida de fotoluminiscencia de compuestos selectos</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 6-1: Síntesis asistida por ácido para los compuestos [RFEA]₂PbX₄.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 6-2: Síntesis de haluros de amonio [BrFEA]X, rendimientos calculados por masa de producto contra masa de materia prima líquida.</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 6-3: Síntesis de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄ por coprecipitación.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 6-4: Síntesis de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla 7-1: Datos cristalográficos de los compuestos [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄.....</i>	<i>74</i>

Resumen

Las perovskitas híbridas son un material emergente de gran interés para la comunidad científica debido a la plétora de propiedades optoelectrónicas que pueden exhibir gracias a su diversidad estructural y composicional, la cual es accesible mediante síntesis y procesamiento de bajo costo.

En esta tesis se planteó la exploración del efecto de la estructura cristalina de los materiales tipo perovskita en sus propiedades fotoluminiscentes mediante interacciones supramoleculares al interior de la estructura y la sustitución progresiva de haluros.

Para lograr lo anterior, se seleccionó un fragmento orgánico R capaz de formar interacciones supramoleculares como enlace de hidrógeno o de halógeno, $\pi \cdots \pi$ y/o $C-H \cdots \pi$, mediante la síntesis de dos familias de perovskitas R_2PbX_4 y la obtención de sus estructuras cristalinas para confirmar la fase tipo perovskita y el acomodo interno de los fragmentos R , así como las capacidades luminiscentes según el halógeno X .

Una vez seleccionado el fragmento R y dos halógenos X , se sintetizó una serie de nueve perovskitas $R_2Pb(X,X')_4$, observando tendencias estructurales y luminiscentes en función de la mezcla de halógenos, pasando de obtener emisión amarilla hasta violeta, pasando por luz blanca, por lo que de esta serie de compuestos se podrían elegir emisores para diferentes aplicaciones optoelectrónicas como LEDs.

Capítulo 1

Introducción

En el planeta existe una necesidad persistente e ineludible de energía y el efecto ambiental que tiene su producción es bien conocido, por lo que las fuentes de energías renovables (eólica, mareomotriz, biomasa, solar, etc.) han emergido como alternativas limpias en la producción energética. [1-3] Desde que inició el presente milenio, se ha observado un cambio sin precedentes en la investigación y progreso de estas nuevas fuentes, sin embargo, el gas natural, el carbón y el petróleo continúan acaparando el ~85 % de la cuota del mercado energético, lo cual implica una producción del ~60 % de los gases de efecto invernadero que ponen en riesgo a los ecosistemas y la propia vida humana. [4]

Un problema ligado a la producción energética es su consumo, siendo la iluminación artificial uno de los sectores que requieren una buena fracción de la energía producida, la cual consume entre un sexto y un quinto de la producción energética global. [4-6] Un ejemplo de este consumo eléctrico es Estados Unidos, el cual en 2010 consumió 690 TWh en energía eléctrica para iluminación, equivalente al 20% de su producción total, o lo que es lo mismo, la producción energética anual de Italia y Francia combinadas; en este último país, el hogar promedio tiene un promedio de 28.3 lámparas, las cuales consumen alrededor de 350 kWh anualmente. [5,6]

Desde la antigüedad, el fuego fue una herramienta invaluable en este aspecto y para la preparación de alimentos. Afortunadamente, el comportamiento descrito en el ejemplo anterior no ha aumentado en el mundo, sino disminuido por la progresiva penetración y aceptación pública de fuentes de iluminación, que con mayor investigación y desarrollo han sido cada vez más eficientes [*Figura 1-1*]. [7] Sin embargo, aunque las tecnologías clásicas de iluminación como las lámparas incandescentes o halógenas han llegado a su madurez, la eficiencia y calidad de la luz emitida dista de ser la mejor. [6]

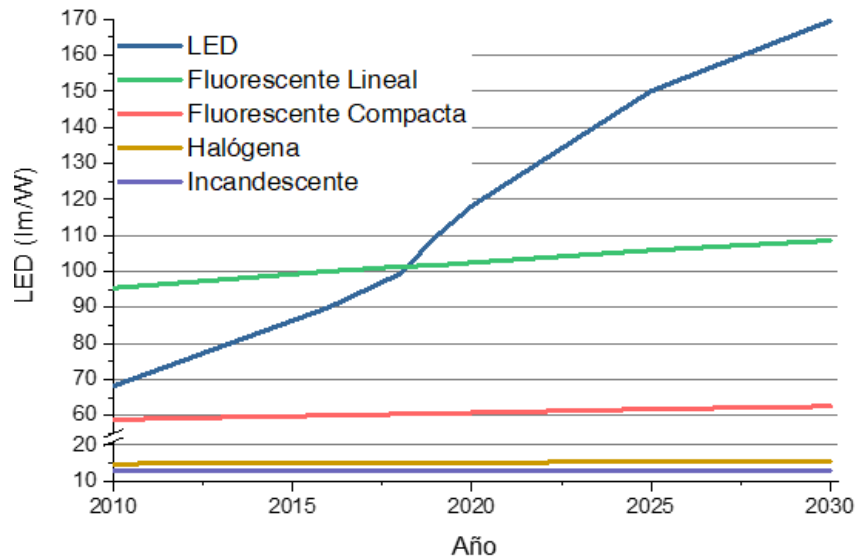


Figura 1-1: Evolución de eficiencia de diferentes fuentes de iluminación y proyección hacia 2030 [7]

La lámpara incandescente fue inventada en 1809 por Sir Humphrey Davy, quien hizo pasar corriente eléctrica a través de un filamento de platino observando luminiscencia, las lámparas incandescentes fueron progresivamente desarrolladas usando el mismo principio, pero cambiando la atmósfera en que se encendía el filamento o el material de éste hasta que en 1879, Edison y Joseph Swan lograron solucionar el problema de la oxidación del filamento diseñando una bomba de vacío de mercurio con la que lograron evacuar el oxígeno en los bulbos que contenían un filamento de carbón, logrando la primera lámpara incandescente práctica. [8] Haciendo progresivas mejoras en la elección de filamentos, se mejoró su eficiencia, sin embargo, una gran parte de la energía suministrada aún era perdida en forma de calor (de ahí su nombre). Aun así, se siguieron produciendo por muchos años debido a su facilidad de producción. Hoy en día, estas lámparas han sido prohibidas en muchos países en favor de tecnologías más eficientes, en el caso de México, esta prohibición es vigente desde 2014. [9]

Para aumentar su vida útil, hacia 1970 se implementó la adición de pequeñas cantidades de gases de bromo o yodo en los bulbos incandescentes de filamento de tungsteno, dando lugar a las lámparas de halógeno (incandescentes también), los cuales permiten que el metal evaporado en la cámara pueda ser depositado nuevamente en el filamento, aumentando la temperatura de trabajo del dispositivo, su eficiencia y su vida útil, aunque

sólo esta última característica las hizo destacar sobre las lámparas incandescentes tradicionales, pues la eficiencia tiene una superioridad marginal. [7,10,11] Al igual que las lámparas incandescentes, hoy en día se encuentra en proceso la prohibición de las lámparas halógenas.

Un reemplazo tuvo que ser diseñado para estas tecnologías que tenían un alto consumo energético: las lámparas fluorescentes (lineales y compactas). Hacia 1980, la compañía Phillips logró producir en masa una lámpara consistente en vapor de mercurio encapsulado en un tubo recubierto de un material llamado *fósforo* (no necesariamente el elemento) [12,13], el cual está sellado y conectado en sus extremos a los electrodos que proveen carga al vapor una vez que se haya calentado lo suficiente. Una vez excitados los átomos de mercurio en el tubo, éstos emiten el exceso de energía como luz UV que a su vez excita al fósforo del recubrimiento y, según su composición, emite diferentes colores de luz, sin embargo, presentan un riesgo latente por la presencia de mercurio, aunque se sigue buscando la reducción de la presencia de este metal tóxico en las lámparas, que además de dificultar su desecho o reciclaje, requiere un controlador que suministre el voltaje necesario para la excitación del vapor de metal, llamado balastro, el cual puede alcanzar temperaturas de hasta 250 °C, lo cual también implica una pérdida de energía. [14-16]

Finalmente, las lámparas o luminarias LED (por sus siglas en inglés: *Light Emitting Diode*) han sido una tecnología ampliamente investigada y de mayor eficiencia que todas las anteriores. [17] A pesar de su reciente auge, los LEDs han sido investigados desde hace más de un siglo. En 1907, Round hizo pasar pequeños voltajes por un cristal de carburo de silicio y observó que se producía luz que no era originada por el calentamiento del material (años después se describió el fenómeno como la inyección de acarreadores de carga), Oleg Lossew continuó de manera independiente este trabajo y tras su muerte en 1942, Kurt Lehovec postuló un mecanismo de emisión de luz en los cristales de SiC en el cual la superficie de los cristales es de tipo *N* (conductora de electrones), mientras que el bulto era de tipo *P* (conductora de huecos), en la interfaz superficie-bulto se teorizó la recombinación de electrón y hueco con la emisión de un fotón. [18,19]

Desde entonces, se encontraron y desarrollaron nuevos materiales para la emisión de luz, como GaAsP y GaAs (emisores rojo e infrarrojo, respectivamente) y la aleación cuaternaria emisiva entre rojo y verde $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ o $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}N$, por mencionar algunos. Sin embargo, la emisión azul resultó ser un desafío, pues era necesaria para que al combinarla con LED rojos y verdes pudiera producirse luz que cubriera el espectro visible y en principio poder producir cualquier color, incluido el blanco. En 1982 fue publicado por Maruska (de la Radio Corporation of America: RCA) un trabajo sobre la emisión azul de GaN, la cual resultó inútil para el desarrollo de los televisores que la compañía tenía planeados, por lo que su proyecto fue cancelado. En 1989, Isamu Akasaki investigó este mismo material (GaN), encontrando conductividad de tipo *p*, produciendo un LED azul-UV. Este descubrimiento fue reconocido más tarde - junto con Hiroshi Amano y Shuji Nakamura- con el Premio Nobel de Física 2014 “por la invención de diodos emisores de luz eficientes y la apertura a fuentes de luz brillantes y ahorradoras”. [19-21]

Sin embargo, esta aproximación de combinar tres emisores en un dispositivo híbrido (denominado RGB LED) para la producción de luz blanca presenta una desventaja: la combinación de tres fuentes de luz diferentes implica el desgaste irregular de cada una de las fuentes, produciendo desbalance en el color de la luz producida al agotarse su vida útil; además esto conllevaría un incremento en el costo de la producción de tres materiales y arreglos por dispositivo. [22] Es por esto por lo que el uso de fósforos similares a los usados en las lámparas fluorescentes en el encapsulamiento de los LED azules es una alternativa para la producción de dicha luz blanca, así como el descubrimiento de materiales únicos que sean capaces de producir dicha emisión. [19,23-27]

Junto con el diseño de los dispositivos, es imperativa la búsqueda de materiales que permitan mejorar las tecnologías actuales. Para lo anterior son necesarios materiales que cumplan diferentes requisitos, entre los cuales destacan la estabilidad, procesabilidad, eficiencia (vista como la cantidad de luz que se emite en función de la excitación), color y accesibilidad. [26]

Además de estas condiciones operativas, los materiales inorgánicos mencionados anteriormente requieren procesos de minería costosos y contaminantes, que en el caso de Ga es necesario realizar procesos adicionales de purificación para que el metal pueda ser implementado en las aleaciones sin comprometer su desempeño; es por esto que recientemente se han explorado los OLED (*Organic Light Emitting Diode*) [23,28,29], pues mientras que los dispositivos basados en compuestos inorgánicos III-V (arsenuros, sulfuros, nitruros) son ensamblados con técnicas lentas de alto consumo energético como la deposición de vapores metálicos y epitaxia, los compuestos orgánicos pueden ser utilizados en solución o evaporados con mucha mayor facilidad. [30]

Las perovskitas son una clase de materiales emergentes para este tipo de aplicaciones [31,32], pues se ha encontrado que son materiales de fácil obtención mediante métodos en solución, con estructura cristalina y electrónica modulable. [33-36] Y aunque parezca contraintuitiva la dicotomía de estos materiales como captadores y emisores de luz, es gracias a su amplia variabilidad estructural, accesible mediante procesos sintéticos simples (como la precipitación de soluciones de precursores, el *spin coating* o evaporación a menores temperaturas) que se puede acceder a diferentes aplicaciones, tanto fotovoltaicas como emisivas (centrándose el presente proyecto en esta última). [33,37-41] A pesar de esto, hoy en día es extremadamente difícil predecir el tipo de emisión que presentará un cierto material. En particular, el efecto en la estructura electrónica de las interacciones débiles entre las capas orgánicas e inorgánicas que constituyen a las perovskitas híbridas ha sido muy poco estudiado.

Aunque la aplicación de las variantes 2D en celdas solares se encuentra en su infancia, se han alcanzado eficiencias de hasta 19 % (comparado con 25% de perovskitas 3D). Otras posibles aplicaciones que, dadas su propiedades optoelectrónicas resultan muy atractivas, son dispositivos espintrónicos, fotodetectores y por supuesto, LEDs. [42-44] En este marco, el presente trabajo pretende desarrollar un mejor entendimiento sobre la relación composición-estructura-propiedad y en particular, el efecto de las interacciones débiles, como el enlace de hidrógeno, en las propiedades de emisión de luz de perovskitas híbridas basadas en cationes fenetilamina *p*-sustituidos.

Capítulo 2

Antecedentes

Como se mencionó en el capítulo introductorio, las perovskitas son una clase de material de investigación reciente por su aplicabilidad en diferentes tecnologías, y esta variabilidad tiene origen en la diversidad estructural que le confiere a estos materiales un amplio portafolio de propiedades a modificar.

Una de las ventajas principales de estos materiales, es que son fácilmente procesables en solución, por lo que son baratos y accesibles en comparación con sus competidores inorgánicos.^[45] Por ello es por lo que en este capítulo se discutirá el origen, la estructura y los efectos de esta en sus propiedades.

2.1 La estructura tipo perovskita AMX_3 , perovskitas de halogenuros e híbridas

El mineral titanato de calcio ($CaTiO_3$), descubierto en Rusia hacia 1839 y nombrado perovskita en honor a Lev Perovski, es una estructura de fórmula general AMX_3 en una celda cúbica primitiva, con los cationes divalentes A en los vértices del cubo, un catión de estado de oxidación IV (B) en el centro de éste y aniones de X^{2-} en cada cara del cubo, formando una unidad octaédrica que encapsula al catión B , estas unidades $[BX_6]^{4-}$ se conectan entre sí mediante sus respectivos vértices y forman cavidades cuboctaédricas en las cuales se alojan los cationes A [*Figura 2-1*]^[46,47]; esta estructura es común a diversos óxidos, nitruros, sulfuros y halogenuros que compartan esta fórmula y son denominadas 3D debido a que son materiales extendidos con propagación a lo largo de los tres ejes cristalográficos.^[31,48,49]

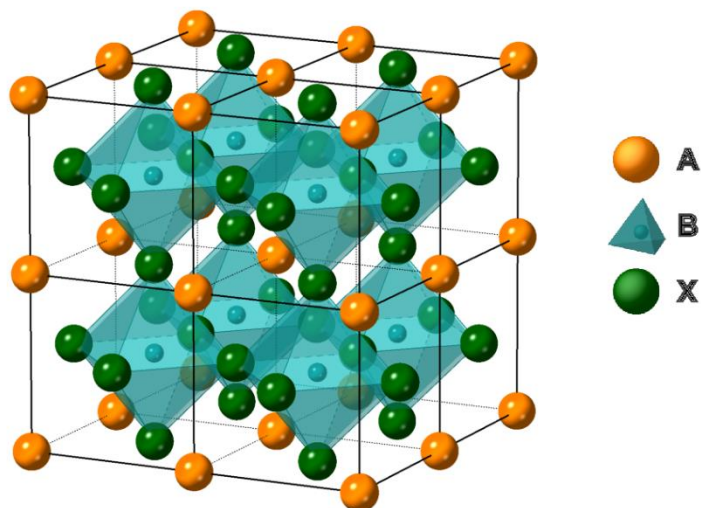


Figura 2-1: Arreglo 2 x 2 x 2 de celdas de perovskita ABX_3

Aunque existen muchos tipos de perovskitas, en este trabajo nos enfocaremos a las denominadas perovskitas de haluros. Una perovskita de haluro es aquella donde el anión X es un halogenuro (F^- , Cl^- , Br^- , I^-). Dada la carga del anión halogenuro, el catión central, B , será un metal divalente (por ejemplo, Pb^{2+} , Sn^{2+} y Ge^{2+}) y A , un catión monovalente. [48] Es importante notar que no cualquier combinación AMX_3 produce un material con estructura de tipo perovskita, por lo que existe un parámetro empírico para determinar si un material con esta composición puede cristalizar en la estructura tipo perovskita de acuerdo con los radios iónicos (r_n) de cada uno de los componentes del material, el *factor de tolerancia de Goldschmidt*:

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

En una perovskita cúbica ideal, $t = 1$, sin embargo, existen estructuras de menor simetría originadas por la distorsión de la unidad octaédrica para favorecer el acomodo del catión A , por lo que valores $0.75 \leq t \leq 1$ son válidos. [38,50-53] Como es posible encontrar compuestos con estructura tipo perovskita fuera del rango comúnmente aceptado, se propuso cubrir esta limitación mediante la introducción de un nuevo parámetro geométrico que describiese la geometría octaédrica de la estructura, llamado *factor octaédrico*:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X}$$

El rango estimado recopilando datos de 186 perovskitas AMX_3 por Li *et. al.* está entre 0.442 y 0.895; pero al igual que t , μ no es un parámetro que por sí solo pueda dictaminar la formación de una perovskita, aunque es muy útil en la predicción teórica de nuevas estructuras. [54,55]

Entre los cationes A que se han reportado en materiales AMX_3 se encuentran Cs^+ y Rb^+ , con los cuales se han reportado haloplumbatos desde 1893, pero cuya estructura de tipo perovskita no fue confirmada sino hasta 1958. [56-58] Además, mediante la sustitución progresiva de cloruros por bromuros y posteriormente por yoduros en los sitios X para obtener una serie de compuestos $CsPb(Cl,Br)_3$ y $CsPb(Br,I)_3$, se encontró que la energía de brecha prohibida (*band-gap*, E_g) era modulable y con ello también el color de la luz emitida, todo mediante procesos en solución. [59] Considerando al plomo como el metal más común en estos materiales, puede describirse este cambio en las propiedades electrónicas como producto del cambio en las energías de la banda de valencia, predominantemente conformada por la mezcla de orbitales np^6 de los halógenos X y los ns^2 del metal central B , siendo “ n ” el número cuántico principal; mientras que la banda de conducción tiene un carácter definido por los orbitales de antienlace formados por

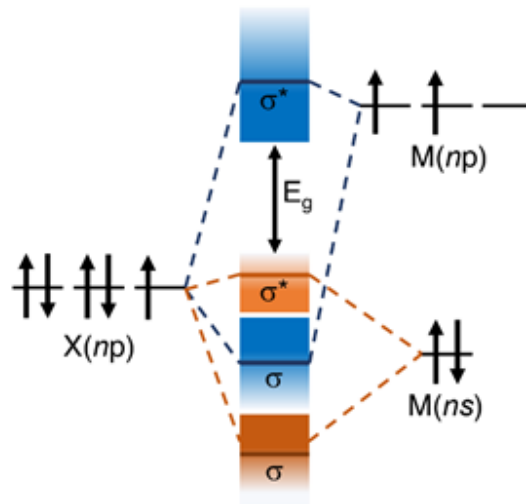


Figura 2-2: Diagrama de orbitales moleculares teorizado para perovskitas AMX_3 [61]

los orbitales np del metal y los mismos np^6 del halógeno [Figura 2-2] [60-63], al ser esta brecha poco limitada por los cationes A , es posible ver fenómenos de emisión usando otros metales, como Cu^{2+} , aun así, el proceso de síntesis es de gran relevancia en las propiedades y estructura finales. [64]

Por lo mencionado anteriormente, mediante la introducción de diferentes cationes A , por su tamaño pueden inducirse distorsiones que afecten las energías de cada orbital de enlace o de antienlace aunque no participen directamente en éstos, afectando la simetría de la estructura cristalina, y con ello E_g [63,65], y estos cationes no son exclusivamente Cs^+ o Rb^+ (K^+ también ha sido usado pero con menor éxito y frecuencia), pues entre las perovskitas ha surgido una nueva clase de materiales al integrar cationes orgánicos pequeños que cumplan con los parámetros del factor de tolerancia de Goldschmidt, como metilamonio, isopropilamonio, formamidinio o guanidinio (MA^+ , IPA^+ , FA^+ , GUA^+ , respectivamente): las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, denominadas comúnmente en la literatura como *HOIPs*, siendo MAPbI_3 (también conocido como “MAPI”) el material arquetípico de esta clase y el primero en ser reportado en 1978, posteriormente implementado en una celda solar en 2009 [Figura 2-3]. Estas estructuras, a diferencia de sus contrapartes inorgánicas, presentan una mayor labilidad ante los cambios de temperatura pudiendo exhibir diferentes fases cristalinas

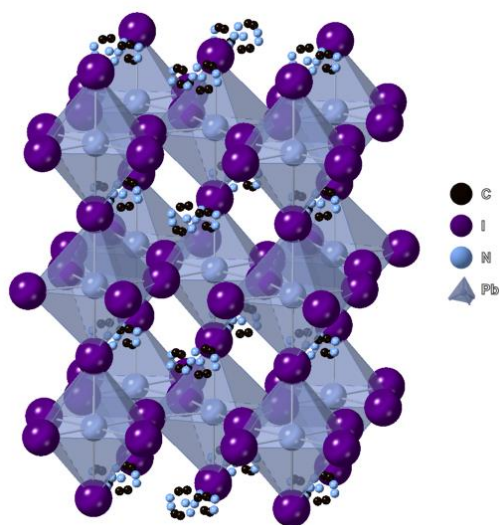


Figura 2-3: Estructura cristalina de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y desorden del fragmento orgánico

dependiendo de las condiciones en las que sean sintetizadas o expuestas, así como desorden o reorientaciones de los cationes A al interior de las cavidades entre octaedros. [40,66–69]

La forma en que los cationes orgánicos se incluyen en los sitios A es mediante enlaces de hidrógeno entre una terminación amonio $N^+-H\cdots X$, por lo que esencialmente es el único requisito para que un fragmento orgánico pueda ser candidato para formar una perovskita híbrida. Una vez que el fragmento supera el tamaño de A admitido por el factor de tolerancia de Goldschmidt, el material resultante pertenece a una subcategoría de las perovskitas híbridas, conocidas como de baja dimensionalidad. [31,37,48,49,70] El presente trabajo se centrará en las bidimensionales, también conocidas como laminares.

2.2 Perovskitas de baja dimensionalidad

Con el fin de sobrepasar algunos de los inconvenientes de las perovskitas 3D inorgánicas e híbridas, como la sensibilidad al aire y humedad, se ha probado la implementación de cationes largos en las posiciones A que pudieran conferir una capacidad hidrofóbica a los materiales resultantes. [42,44]

Es posible limitar la conectividad omnidireccional de las unidades inorgánicas mediante la incorporación de fragmentos orgánicos voluminosos y mediante variaciones estequiométricas de los precursores, produciendo fragmentos inorgánicos laminares (2D), lineales (1D) o incluso puntuales (0D). [71–73]

Cuando un catión en el sitio A es demasiado grande para ocupar la cavidad generada entre los octaedros de una perovskita cúbica (superando los parámetros del factor de tolerancia de Goldschmidt), éstos pueden separarse a lo largo de planos cristalográficos $\{100\}$, $\{110\}$ o $\{111\}$ como si se tratase de un corte, eliminando los átomos comprendidos en dicho corte (respetando la coordinación octaédrica de los sitios metálicos) [Figura 2-4], produciendo una nueva clasificación según la orientación resultante $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$. Estos nuevos materiales poseen una fórmula general $A_m A'_{n-1} B_n X_{3n+1}$; siendo A'

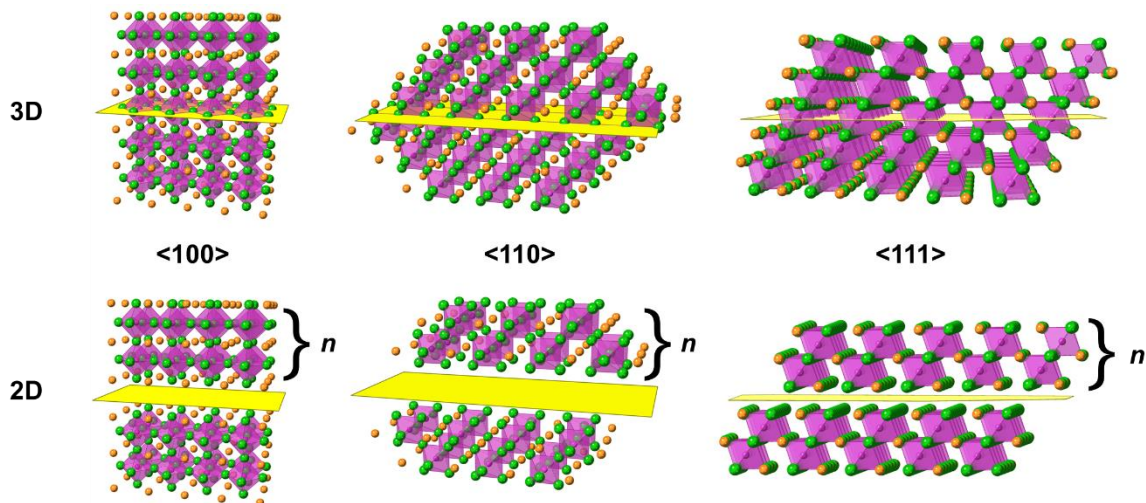


Figura 2-4: Planos de corte $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$ sobre perovskitas 3D y los análogos 2D resultantes el catión de radio compatible con las cavidades cuboctaédricas del bloque inorgánico (comúnmente los de las estructuras 3D originales) y A el catión voluminoso que induce la separación, mientras que el número de “láminas” de octaedros interconectados $[MX_6]$ en el bloque inorgánico entre capas orgánicas de A es un nuevo parámetro (n). Este valor n es controlado mediante la proporción estequiométrica de los precursores del material, mientras que m depende de la conectividad del fragmento orgánico con la estructura, ya que pueden ser monovalentes ($m = 2$) o divalentes ($m = 1$). [43,48,74–76]

Por otra parte, al sintetizar materiales con valores de n mayor a 3, la obtención de perovskitas laminares con un valor n único ha mostrado ser un desafío constante en el diseño de estos materiales, pues comúnmente se observan mezclas que llegan a funcionar como “embudos” energéticos, redirigiendo la energía absorbida por compuestos con valores de n mayores hacia partículas de menor cantidad de láminas inorgánicas. [37,43,77]

Una situación para considerar sobre el valor n en estas perovskitas 2D es el efecto en su capacidad de absorción de luz y, por ende, en el *band-gap* de los materiales, pues al aumentar el número de láminas comprendidas en el bloque inorgánico éste se asemejará a la estructura 3D de la cual se originó. Por ende, al incrementar el valor de n , las propiedades ópticas y electrónicas se acercarán asintóticamente a las propiedades de la

perovskita 3D ($n = \infty$). Esto tiene origen en una capacidad de confinamiento cuántico y dieléctrico por la separación de las regiones inorgánicas semiconductoras y las orgánicas que funcionan como un dieléctrico. Esta idea fue originalmente propuesta por Mitzi, pero ampliada por diversos estudios que establecen una relación entre los *band-gaps* y las posiciones de los niveles energéticos en ambas fracciones. [31,72,78–81]

Perovskitas 2D <100>: Ruddlesden-Popper y Dion Jacobson

Los materiales tipo perovskita de la familia <100> son las más estudiadas, sin embargo, presentan una subclasificación que merece ser estudiada. Cuando el sitio *A* es un catión monovalente (típicamente unido a las fracciones inorgánicas por terminaciones amonio primarias $R-NH_3^+$), éste se acomodará mediante fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno u otras interacciones débiles (como las $C-H \cdots \pi$ o $\pi \cdots \pi$) con otra molécula que a su vez estará conectada al siguiente bloque inorgánico, manteniéndolas virtualmente inmóviles, a diferencia de los cationes en los sitios *A'*. Esta interconectividad suele producir un desplazamiento entre unidades octaédricas y por su similitud con las estructuras tipo K_2NiF_4 investigadas por Ruddlesden y Popper en los años cincuenta, se les da ese nombre (Ruddlesden-Popper o RP) [Figura 2-5]; fragmentos orgánicos comúnmente empleados en esta familia de materiales incluyen aminas alifáticas como la butilamina y octilamina, así como aromáticas, tales como la fenetilamina (obtenida por primera vez por Nurimikko), bencilamina o naftilamina [50,82–86]

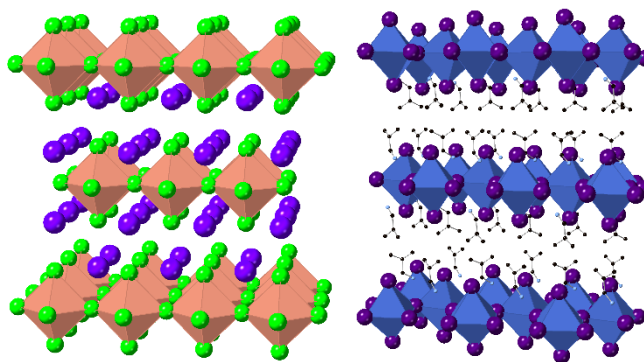


Figura 2-5: Estructura tipo K_2NiF_4 (izquierda) y perovskita Ruddlesden-Popper $[iBA]_2PbI_4$ (iBA = isobutilamina), (derecha). [127]

Por otra parte, cuando este catión separador es divalente, los bloques inorgánicos muestran un alineamiento eclipsado, produciendo las llamadas perovskitas tipo Dion-Jacobson (DJ), que, a diferencia de las RP, no presentan interdigitación entre los fragmentos orgánicos. [87] Un ejemplo de esta subclase de las perovskitas <100> son las obtenidas por Mao empleando 4-aminometilpiperidinio como dicatión A' ($m = 1$), [88,89] sin embargo, esta condición no es definitiva, ya que cationes aparentemente similares como los de la serie de perovskitas obtenidas por Shi empleando bencilamina sustituida con flúor en tres posiciones distintas, producen tanto estructuras RP o DJ, a pesar de que estéricamente, el hidrógeno es similar al flúor. [90]

2.3 Propiedades y aplicaciones de las perovskitas 2D

Anteriormente, se discutió la diversidad estructural de los materiales tipo perovskita y a pesar de la amplia variedad de componentes y conformaciones, es posible describir propiedades en común que hacen de este tipo de materiales un sujeto de estudio atractivo y continuamente creciente para su aplicación tanto en sistemas fotovoltaicos y emisivos.

Absorción y Excitones

Los materiales tipo perovskita pueden ser considerados semiconductores, dada la separación energética entre sus bandas de conducción y de valencia, producto de la coordinación del catión central B y los aniones X en torno a éste y no es afectado de manera directa por A (o A' en caso de las laminares) [Figura 2-2]. Además, como se mencionó al discutir el parámetro n en las perovskitas bidimensionales, es posible producir confinamiento cuántico en la fracción inorgánica, pues las brechas energéticas son menores que en las capas orgánicas, con un esquema energético empírico propuesto por Mitzi [Figura 2-6], en el cual una capa orgánica inerte (con una brecha HOMO-LUMO mayor a la de la fracción inorgánica) produce una transición fina en los espectros de absorción. [31,91]

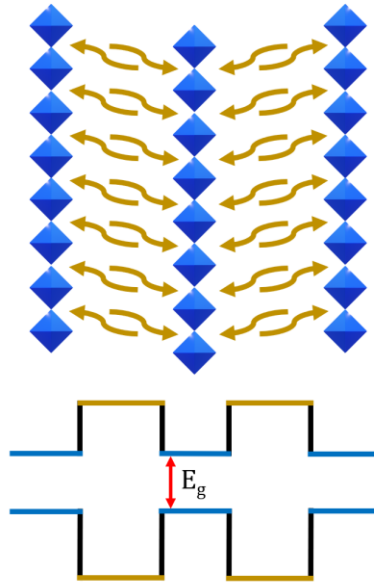


Figura 2-6: Esquema energético de un “pozo cuántico” en perovskitas laminares

La absorción en estos materiales generalmente resulta en la formación de una cuasipartícula llamada *excitón*, el cual es neutro y es formado al promoverse un electrón de la banda de conducción a la de valencia, dejando una vacancia con carga positiva (*hueco*) en la primera de estas bandas, pero atraída por interacciones Coulómbicas hacia el electrón excitado. Cuando el par electrón-hueco se desplaza a lo largo de la estructura (en función del confinamiento según la dimensionalidad del material), es capaz de exhibir conductividad, a pesar de la neutralidad de la cuasipartícula. [61,91-93] Estas cuasipartículas son caracterizadas por su energía de unión (E_b), la cual aumenta con el confinamiento: mientras que en la perovskita 3D MAPI, $E_b < 20$ meV, los análogos 2D como $[\text{FEA}]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ muestran E_b de hasta 400 meV, para $n = 1$ y de 230 meV para $n = 5$, lo cual conduce al uso de las perovskitas 2D preferentemente como emisores en vez de absorbedores. [94,95]

Luminiscencia

Algunas (sino es que la mayoría) de las perovskitas 2D exhiben capacidades de emisión no sólo en un rango estrecho de longitudes de onda congruentes con su E_g , sino por debajo de ésta, lo que las vuelve atractivas para su uso en iluminación en estado sólido y esto ha sido atribuido a la distorsión geométrica de las unidades octaédricas de la

fracción inorgánica que a su vez produce excitones *autoatrapados*, los cuales son vistos en los espectros de emisión como señales anchas con altos desplazamientos de Stokes en combinación con la emisión angosta de los excitones libres. Esta distorsión puede variar en escala según los cationes A o A' , de ahí que tengan un efecto indirecto sobre la luminiscencia resultante. [25,96-99]

El mecanismo exacto mediante el cual una perovskita emite luz monocromática o blanca es aún sujeto de debate, sin embargo, se cuenta con un método común para lograr la luminiscencia blanca, mediante la preparación de perovskitas de haluros mixtos, aunque esto no es garantía del control del color producido; por ejemplo, al aumentar la cantidad de iones cloruro en perovskitas mixtas Cl/Br, la emisión resultante llega a ser azul e incluso ultravioleta (400-410 nm), que aun siendo este un resultado igualmente deseable que el de la emisión blanca, perovskitas de bromuros pueden emitir en este mismo intervalo. [41,60,100]

El alto rendimiento cuántico que las perovskitas 2D son capaces de mostrar a temperatura ambiente, su capacidad conductora y considerablemente mejor estabilidad que los homólogos 3D las han vuelto sujetos de estudio con considerable éxito en la construcción de LEDs de diferentes colores: rojo [101], violeta [34], verde [102], azul [41,103] y por supuesto, blanco. [36,41,103]

Efectos y consideraciones morfológicas, estructurales y electrónicas

Al momento de construir los dispositivos es importante tomar en cuenta la orientación (textura) cristalográfica, ya que idealmente las láminas inorgánicas deberían orientarse perpendicularmente a los sustratos, debido a la dirección del transporte electrónico entre las capas conductoras y activas y propiamente a la dirección del confinamiento cuántico previamente explicado, para lo cual se han empleado diferentes técnicas de formación de películas como el *hot-casting*, *spin-coating*, tratamientos post-sintéticos térmicos o con disolventes, así como la utilización de aditivos o tensoactivos o de sistemas de disolventes. También es importante considerar el grosor de las películas o

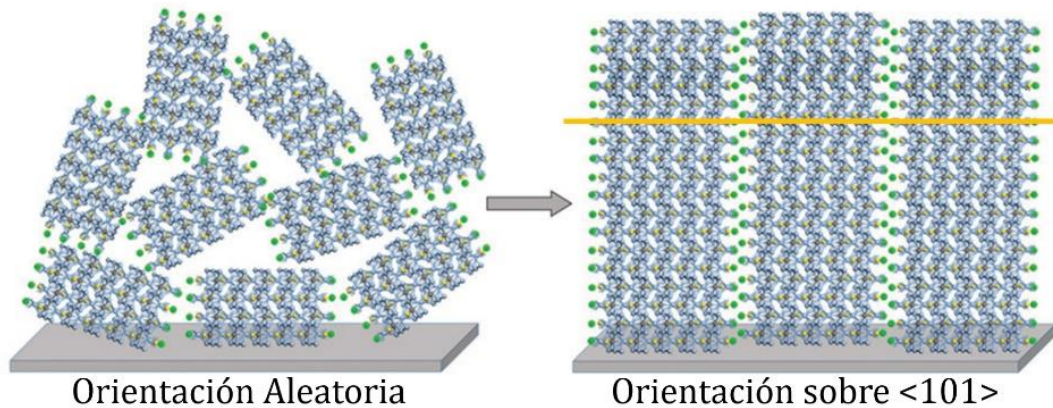


Figura 2-7: Efecto de adición de tiocianato de amonio en la orientación de la perovskita *cuasi* 2D $[\text{FEA}]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ ($n = 5$) sobre sustratos ITO/PEDOT:PSS [Modificado de 118]

partículas en ellos, pues diversos reportes muestran un pequeño desplazamiento de Stokes, lo cual puede originar reabsorción de la luz emitida. [78,93]

Un efecto llamativo de las perovskitas basadas en Pb, sean 3D o 2D es la relevancia que toma el acoplamiento espín-órbita en la estructura electrónica y en las propiedades ópticas de los materiales, así como su posibilidad para explotar propiedades dependientes del espín, como el efecto Rashba (o Dresselhaus) en que se estabiliza una orientación de espín en función de un campo magnético. [38,104,105]

Es posible, y a veces incluso necesario, añadir dopantes a la estructura cuando se requiere compensar o adicionar alguna propiedad, un ejemplo es la adición de manganeso en los sitios *B*, de manera que la emisión excitónica roja de centros Mn^{2+} se sume a la emisión azulada de una perovskita CsPbCl_3 para que, en función de la energía de excitación se puedan producir ambas y con ello obtener diferentes colores o incluso iluminación blanca como en un LED RGB. [106–108] Esto también es aplicable a las propiedades optoelectrónicas del propio sitio orgánico *A'*, las cuales pueden actuar en conjunto con las de la fracción inorgánica. [109]

Debido a su comparativamente baja constante dieléctrica, el uso de cationes *A'* alifáticos provee a los materiales de una mayor energía de unión de los excitones, produciendo un

confinamiento más efectivo que al incluir compuestos orgánicos conjugados (usualmente, mas no exclusivamente, aromáticos), pues permiten una transferencia energética entre capas gracias a la disminución de las barreras energéticas entre ambas fracciones. [110]

Capítulo 3

Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

Mediante el uso de fenetilaminas *p*-sustituidas y el cambio progresivo de halógenos en perovskitas de haluros de plomo se modulará la estructura electrónica de estos materiales y con ello poder modular su fotoluminiscencia.

Objetivos

Producir familias de materiales tipo perovskita híbrida basadas en fragmentos orgánicos con posibles interacciones de tipo C-H \cdots π , enlace de hidrógeno o enlace de halógeno, modificando progresivamente la composición de la fracción inorgánica, caracterizando y comparando sus propiedades estructurales y de luminiscencia.

Objetivos Particulares

- Proponer y comparar métodos de síntesis para dos familias de perovskitas híbridas $[\text{RFEA}]_2\text{PbX}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); $[\text{RFEA}] = \text{BrFEA}$ (4-bromofenetilamonio) y OHFEA (4-hidroxifenetilamonio)
- Estudiar estructuralmente los materiales resultantes en búsqueda de interacciones intermoleculares
- Estudiar estabilidad térmica y luminiscencia de los materiales obtenidos
- Seleccionar combinaciones de dos aniones X, X' y de catión $[\text{RFEA}]$ y proponer un método de síntesis para series de perovskitas $[\text{RFEA}]_2\text{PbX}_Y\text{X}'_{Y-4}$
- Evaluar el efecto de la sustitución progresiva de X por X' en la estructura, estabilidad y luminiscencia de las series producidas
- Proponer uno o más materiales para su uso en dispositivos tipo LED

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Síntesis y caracterización de $[\text{RFEA}]_2\text{PbX}_4$

En el presente proyecto se sintetizaron dos familias de perovskitas híbridas con la fórmula general $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$ y $[\text{OHFEA}]_2\text{PbX}_4$ (donde BrFEA = 4-bromofenetilamonio, OHFEA = 4-hidroxifenetilamonio y X = Cl, Br, I) mediante dos métodos: síntesis asistida por ácido y síntesis por coprecipitación, las cuales se describen a continuación:

- Síntesis asistida por ácido: Se preparó una solución concentrada en metanol con dos equivalentes de la amina a incorporar. Independientemente se preparó una solución con un equivalente del haluro de plomo en el correspondiente halo-ácido concentrado ($\text{PbX}_2 + \text{HX}$), empleando el mínimo volumen necesario para su solubilización. La solución ácida fue solidificada en un baño de nitrógeno líquido y trasladada a una parrilla con agitación magnética, inmediatamente se goteó la solución de la amina en la superficie de la mezcla. Al fundirse la solución ácida, se da lugar a la formación *in situ* del catión fenetilamonio (Br-FEA u OH-FEA) que de manera subsecuente precipita junto con el haluro de plomo para formar un sólido homogéneo que fue recuperado mediante filtrado a vacío y lavado con dietil éter y hexano [Figura 4-1].

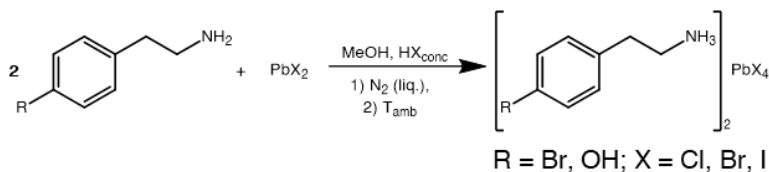


Figura 4-1: Método general de síntesis de perovskitas híbridas asistida por ácido

- Síntesis por coprecipitación: En un mismo vial, se transfirieron dos equivalentes del haluro de amonio correspondiente (previamente sintetizado) y uno del respectivo haluro de plomo. Bajo agitación y calentamiento a 50°C, se adicionó DMF anhidra

hasta observar la solubilización de los sólidos; tras esto se suspendió el calentamiento y goteó tolueno anhidro hasta la formación de una ligera turbidez e inmediatamente se adicionó un exceso (10 mL) de dicho tolueno para formar un sólido recuperado mediante filtrado a vacío y lavados con tolueno y hexano [Figura 4-2].

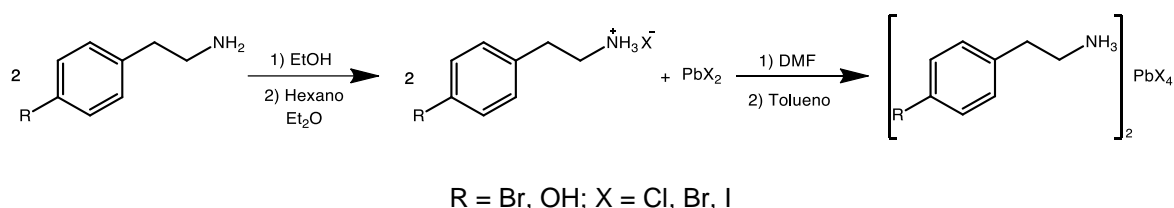


Figura 4-2: Método general de síntesis de perovskitas híbridas mediante coprecipitación

En los casos en que fuese aplicable, se compararon ambos métodos mediante las fases cristalinas resultantes, usando difracción de rayos X de polvos.

Síntesis y caracterización de familia [BrFEA]₂PbX₄

Se sintetizó una familia de compuestos basados en 4-bromofenetilamina usando la metodología de síntesis asistida por ácido, para la cual se lograron obtener fácilmente los compuestos correspondientes a X = Cl, Br, I con rendimientos moderados pero poco reproducibles de hasta 75 %, sin embargo, debido a la presencia de ácido en la mezcla, secar y lavar los sólidos resultó complicado y lento al no poder utilizar disolventes polares como metanol o acetona, que pueden conducir a la degradación del material. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX-P, obteniendo patrones de difracción característicos de materiales tipo perovskita 2D, en los cuales se observan planos de difracción a intervalos regulares de 2θ, siendo sus valores cercanos a múltiplos enteros del primero, lo cual puede corresponder a planos cristalográficos (h00) [Figura 4-3].

Debido a los problemas asociados a la síntesis asistida por ácido, se decidió explorar la síntesis por coprecipitación. Para lo anterior, se sintetizaron a partir del reactivo comercial líquido 4-bromofenetilamina, los tres haluros de 4-bromofenetilamonio

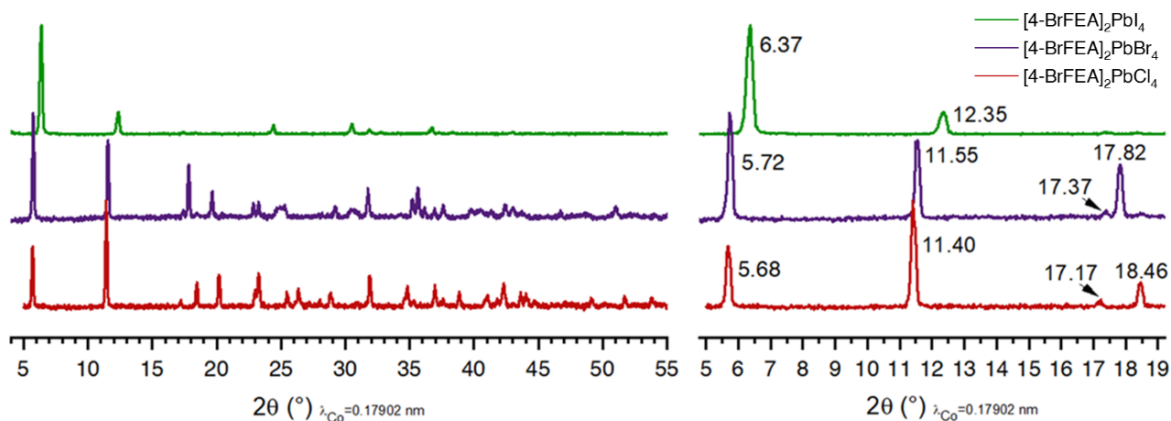


Figura 4-3: Patrones de difracción de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$ y ampliación de los primeros planos de difracción

BrFEAX, disolviendo la amina en etanol absoluto, en baño de hielo y goteando el respectivo ácido hasta la precipitación de la sal. Después, se recuperó el sólido formado por filtración al vacío y se lavó con una mezcla hexano-dietil éter 1:1 y posteriormente sólo hexano. Los sólidos tienen una apariencia cristalina blanca para $X = \text{Cl}$ y Br , pero coloración naranja sin lustre para $X = \text{I}$. Con estas sales se realizó la síntesis por coprecipitación de esta misma serie de compuestos y a diferencia de los obtenidos mediante la síntesis asistida por ácido, se obtuvieron polvos finos cuya preparación para ser estudiados por DRX-P no requirió una molienda que pudiera distorsionar la estructura cristalina de los productos; sin embargo, al usar el yoduro de BrFEA sintetizado, éste había perdido su coloración y tras la coprecipitación, no se obtuvo un sólido con un patrón de difracción indicativo de una fase cristalina tipo perovskita 2D como los obtenidos para los derivados con $X = \text{Cl}$, Br , por lo que se descartó este método para la síntesis de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbI}_4$. Mediante la comparación de los patrones de difracción de los haluros de amonio con los de los sólidos obtenidos $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$ ($X = \text{Cl}$, Br) se puede tener una indicación de la obtención de la fase cristalina esperada. Aunque las señales en los difractogramas de los materiales obtenidos no tienen exactamente las mismas intensidades, coinciden en la mayoría de sus posiciones, esto puede ser atribuido a la preparación de las muestras y a los hábitos cristalinos de los sólidos, por lo que algunas señales pueden ser oscurecidas por efectos de orientación preferente; los

productos obtenidos por ambos métodos pueden considerarse comparables [Figura 4-4].

Para la obtención de monocristales, se mezclaron en viales de vidrio cantidades estequiométricas de los haluros de plomo (0.5 mmol) y de 4-bromofenetilamina (~1 mmol) en acetonitrilo y el correspondiente ácido concentrado, se calentaron a 90 °C bajo agitación hasta observar la disolución de los sólidos, con ebullición del acetonitrilo. Las soluciones fueron enfriadas lentamente, cerrándolas y suspendiéndolas en vasos Dewar llenados con agua destilada recién hervida. Tras una semana se observó la acumulación

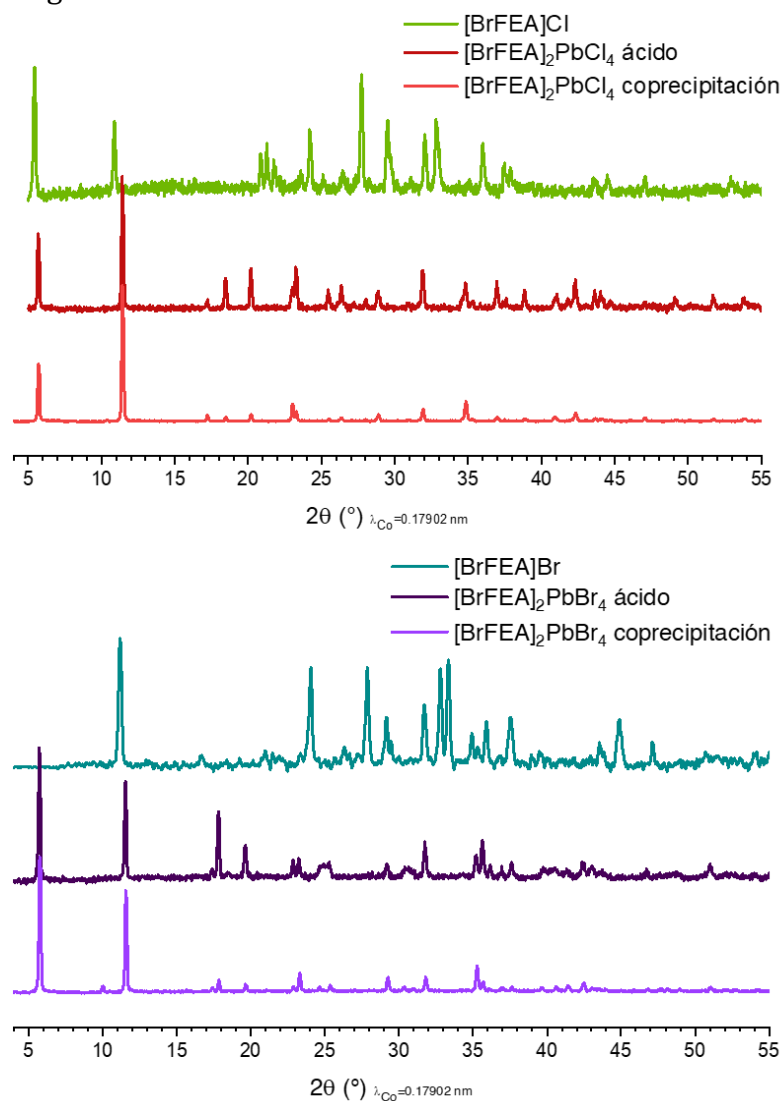


Figura 4-4: Patrones de difracción de haluros de amonio [BrFEA]X y perovskitas [BrFEA]₂PbX₄ obtenidas por síntesis asistida por ácido y por coprecipitación

de cristales cuadrados delgados e incoloros para $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$, mientras que la cristalización $[\text{BrFEA}]_2\text{PbI}_4$ produjo cristales naranjas con un hábito cristalino acicular.

Los cristales de la perovskita basada en yoduros mostraron sensibilidad al ambiente, observada mediante un cambio de coloración a amarillo y la aparición de una señal de difracción de DRX-P correspondiente a PbI_2 , y aunado al bajo grosor de las agujas, este compuesto no pudo ser estudiado por DRX-C. Por otra parte, de los experimentos de cristalización de perovskitas de cloruro y bromuro se pudieron escoger cristales aptos para su difracción y refinamiento, obteniendo sus estructuras cristalinas.

Ambos compuestos cristalizaron en el grupo espacial ortorrómbico $Fmm2$ con celdas de aproximadamente $35 \times 8 \times 8 \text{ \AA}$, este grupo espacial es esperado para estructuras de tipo perovskita, aunque no el único. ^[111] En la **Tabla 7-1 (Anexos)** se muestra un resumen de los datos cristalográficos de ambos compuestos.

La estructura cristalina en primera instancia corrobora la naturaleza bidimensional de estos materiales, en la cual se formaron capas alternantes de unidades octaédricas unidas mediante vértices $[\text{PbX}_6]^{-2}$ y cationes BrFEA . Además, ambas estructuras pueden clasificarse dentro de las perovskitas de tipo Ruddlesden-Popper, pues mientras en una capa los átomos de plomo ocupan posiciones $0,0,0$ y $0,1/2,1/2$, en la siguiente (plano cristalográfico (002)) ocupan las posiciones $1/2,1/2,0$ y $1/2,0,1/2$, siendo esto congruente con el tipo de centrado F en el grupo espacial asignado [**Figura 4-5**].

En ambos casos se observan diversos motivos estructurales:

- En las capas inorgánicas de las perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$ se observan dos tipos de átomos de halógeno diferentes: los que se encuentran sobre los planos cristalográficos (100) y (200) (llamados ecuatoriales) y otros aparentemente perpendiculares a éstos, saliendo del plano (axiales). Cuando $X = \text{Cl}$, la distancia Pb-Cl_{ax} es de 2.86 \AA y la Pb-Cl_{ec} es de 2.74 y 2.86 \AA , al evaluar estas distancias con $X = \text{Br}$, Pb-Br_{ax} es de 3.00 \AA y Pb-Br_{ec} tiene un solo valor de 2.90 \AA . También se

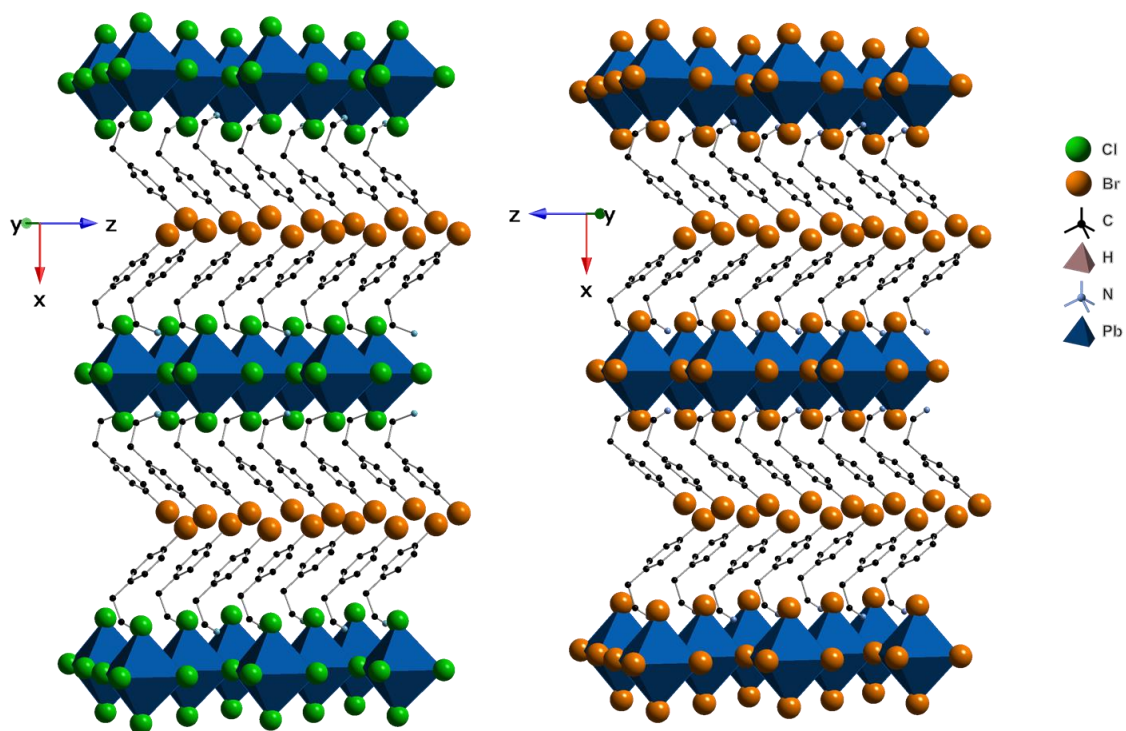


Figura 4-5: Vista sobre *b* y sobre *a* de estructuras cristalinas de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$ obtenidas mediante DRX-C

pueden medir tres ángulos diferentes: $X_{\text{ax}}\text{-Pb-}X_{\text{ax}}$ (δ , azul), $X_{\text{ax}}\text{-Pb-}X_{\text{ec}}$ (ε , magenta) y $X_{\text{ec}}\text{-Pb-}X_{\text{ec}}$ (η , verde); en la perovskita $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$, $\delta= 171.6^\circ, \varepsilon= 92.0^\circ, 83.9^\circ$ y $\eta= 92.9, 86.9^\circ$; cuando el halógeno de las unidades octaédricas es Br, $\delta= 179.7^\circ, \varepsilon= 91.1^\circ, 89.9^\circ$ y $\eta= 91.7, 88.2^\circ$ [Figura 4-6]. Al alejarse δ de 180° , y ε, η de 90° las unidades octaédricas dejan de ser ideales, lo cual es comúnmente asociado a la disminución del *band-gap* y al origen de emisiones más anchas (emisión blanca). [112] Para facilitar su comparación, se resumen estas mediciones en la **Tabla 4-1**.

Tabla 4-1: Parámetros geométricos de las unidades octaédricas de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$

Compuesto	$d(\text{Pb}-X_{\text{ax}})$	$d(\text{Pb}-X_{\text{ec}})$	δ	ϵ	η
$[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$	2.86 Å	2.74, 2.86 Å	171.6°	92.0°, 83.9°	92.9°, 86.9°
$[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$	3.00 Å	2.90 Å	179.7°	91.1°, 89.9°	91.7°, 88.2°

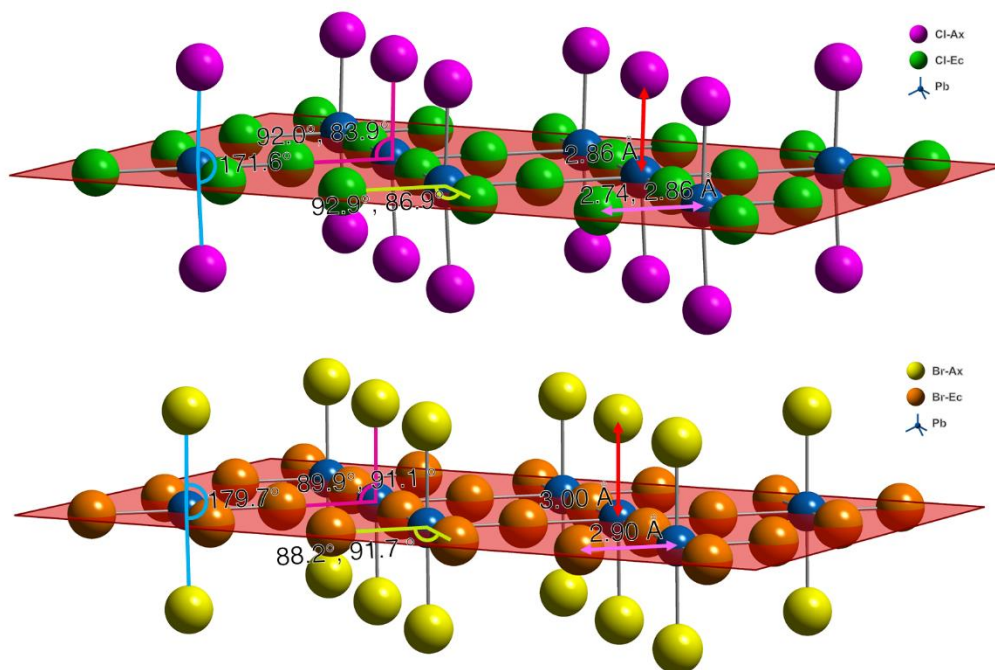


Figura 4-6: Plano (100) de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$: halógenos ecuatoriales y axiales y mediciones de las unidades octaédricas. Fracción orgánica omitida por claridad

- Las dos filas de cationes $[\text{BrFEA}]$ de la capa orgánica se unen a las capas inorgánicas del material mediante enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas entre la terminación de amonio cuaternario y la cavidad generada por cuatro halógenos ecuatoriales y cuatro axiales, la cual delimita un pseudocubo, cuya base coincide con el plano (100) o (200). A pesar del aumento en las distancias $\text{Pb}-\text{X}$ que conducen al aumento del tamaño de las unidades octaédricas, también el espacio entre ellas, lo cual conduce a que los átomos de nitrógeno que se insertan en las cavidades generadas no se alejen de una manera proporcional a estos cambios de tamaño, haciendo que la distancia $\text{N}-(h00)$ aumente de 2.406 Å a 2.413 Å. Además, existen interacciones con ocho átomos X:

cuatro X_{ax} y cuatro X_{ec} . sin embargo, debido al desorden que exhiben las terminaciones amonio, resulta más fácil estimar las distancias N-X para evaluar la interacción del catión con las láminas inorgánicas, siendo las distancias promedio N-Cl_{ax} y N-Cl_{ec} 4.06 y 3.77 Å, respectivamente, mientras que las distancias N-Br_{ax} y N-Br_{ec} son 4.17 y 3.81 Å [Figura 4-7].

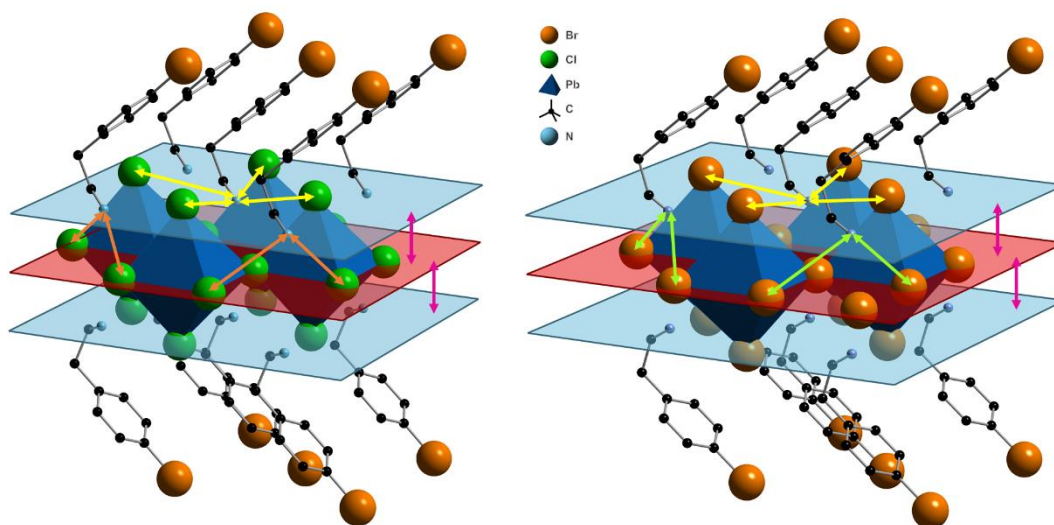


Figura 4-7: Enlaces N-H...X del catión [BrFEA] e inserción en las cavidades pseudocúbicas de las láminas inorgánicas. Izquierda: [BrFEA]₂PbCl₄, derecha [BrFEA]₂PbBr₄

- El arreglo cristalino al interior de las estructuras [BrFEA]₂PbX₄ es regido por interacciones supramoleculares tipo C-Br...π entre moléculas relacionadas por un eje impropio S_2 sobre la dirección c . La distancia del átomo de bromo unido al anillo aromático con el centroide del anillo con que interactúa es de 3.44 Å en la perovskita de cloruros y 3.37 Å para la de bromuros, formando un ángulo de C-Br-π (siendo π el centroide del anillo) de 160.9° y 157.4° para $X = Cl$ y Br , respectivamente; además, los anillos aromáticos se alinean respecto a las láminas inorgánicas formando ángulos de 42.1° y 39.1° (con ángulos entre estos anillos de 84.2° y 78.2°) en los materiales de cloruros y bromuros, respectivamente. Esto se traduce a una contracción de la celda sobre el eje a . También es posible suponer una interacción simultánea de tipo enlace de halógeno entre el agujero σ de un átomo de Br y el cinturón con mayor densidad de carga del átomo de Br de la molécula siguiente ^[113] [Figura 4-8].

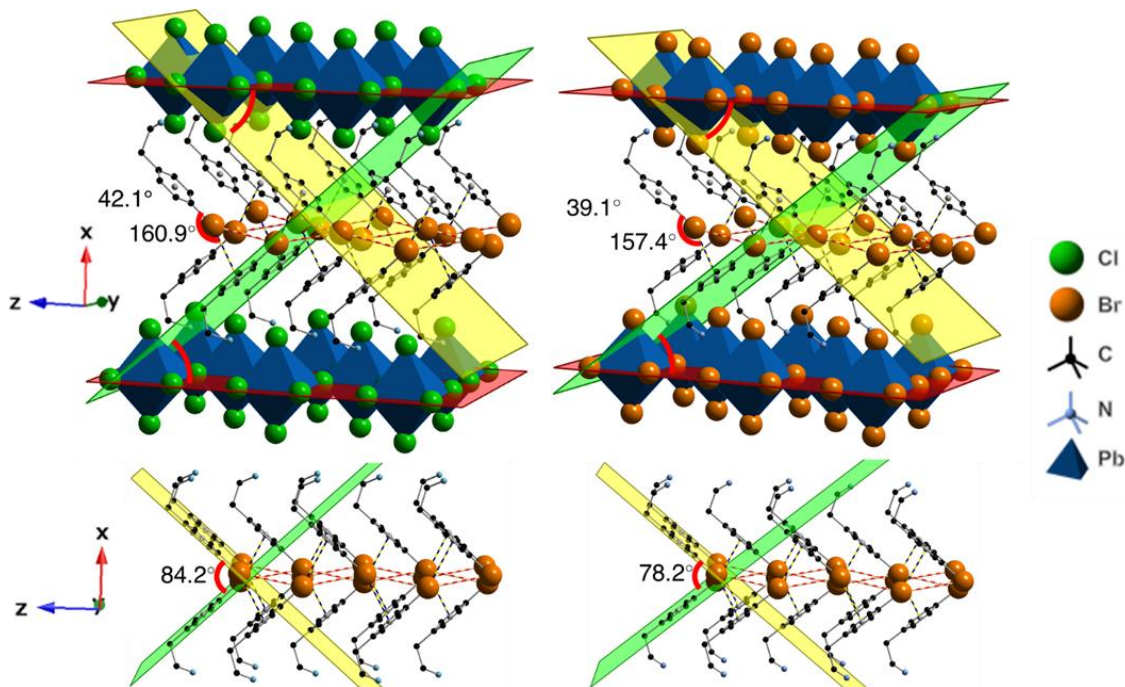


Figura 4-8: Acomodo del catión BrFEA en las cavidades de las capas inorgánicas e interacción C-Br \cdots π entre cationes sucesivos. Izquierda: $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$, derecha $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$

Dado que estos cristales fueron obtenidos por un método diferente a los sólidos previamente discutidos y para corroborar que la mayoría “el bulto” de la muestra comparte la misma estructura cristalina, se compararon los patrones de difracción experimentales de los materiales obtenidos por los dos métodos originales con un patrón calculado a partir de los datos de difracción de monocristal. Se puede observar que los patrones tienen una buena concordancia entre los tres métodos empleados; además de la concordancia de patrones entre materiales iguales, se puede observar isoestructuralidad entre los homólogos $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$ [Figura 4-9].

Ambos compuestos pertenecen a un sistema cristalino ortorrómbico, en donde se comprueba la tendencia propuesta en que los planos que se encuentran a intervalos regulares para los planos ($h00$) con ausencias sistemáticas cuando $h = 2n+1$, debido al tipo de centrado de la celda. La aparente contracción del parámetro de celda a (perpendicular a las láminas inorgánicas), vista como el primer plano de difracción de la perovskita $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (35.0616 Å) respecto a su homólogo basado en cloruros (35.563 Å) es contradictoria con lo esperado al incluir elementos con radios mayores en la fracción inorgánica, esto puede atribuirse a la ampliación de la cavidad pseudocúbica

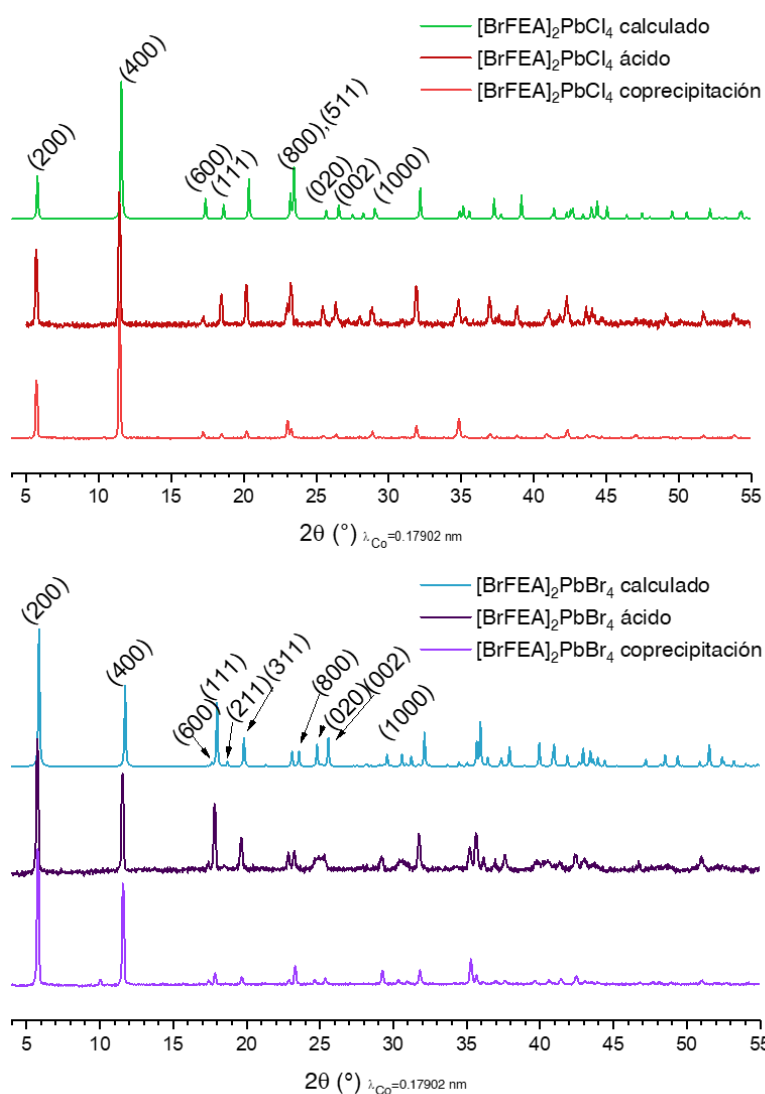


Figura 4-9: Comparación de difractogramas calculados (con índices de Miller para difracciones seleccionadas) contra los obtenidos experimentalmente para $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$

en la que se incluye la terminación amonio del catión orgánico que permite una mayor penetración en la fracción inorgánica del material, alterando a la vez su orientación. Esto puede significar que existe un equilibrio entre la fuerza electrostática y enlaces de hidrógeno que unen a la capa inorgánica y la orgánica con las interacciones intermoleculares que dan cohesión a esta última y que rigen su orientación y además pueden tener un efecto en la geometría octaédrica de la fracción inorgánica. A comparación de perovskitas de fenetilamonio no sustituido, la orientación del catión inducida por interacciones supramoleculares puede conducir a la ocupación de áreas transversales mayores, provocando distorsiones fuera de los planos inorgánicos o sobre ellos.

Para estudiar la estabilidad térmica de los compuestos, se hicieron estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA) de muestras recién preparadas y secas de los haluros de amonio y de los tres materiales $[\text{BrFEA}]\text{PbX}_4$ obtenidos por síntesis asistida por ácido, a fin de distinguir posibles transiciones de fase como puntos de fusión o de transición vítrea al interior del material y sus temperaturas de descomposición, lo cual puede dar información sobre el comportamiento y estabilidad de las interacciones que fueron halladas en las estructuras cristalinas [*Figura 4-10*]. Se observó que los haluros BrFEAX presentan descomposiciones en un solo paso en 201, 221 y 260 °C para $X = \text{Cl}$, Br e I , respectivamente. A diferencia de BrFEACl , el bromuro y el yoduro muestran dos procesos endotérmicos: para $X = \text{Br}$, hay aparentemente una transición vítrea entre 50 y 120 °C y la fusión del compuesto entre 144 y 149 °C, pero al incluirla en el material, estos procesos no se observan antes de la descomposición; cuando $X = \text{I}$ hay dos endotermas de fusión en 86-88 °C y 100-105 °C, pero una endoterma de fusión es aún visible en el respectivo material tipo perovskita hacia una temperatura de 170 °C.

Cuando estas sales se encuentran dentro de los materiales tipo perovskita, las descomposiciones suceden en dos pasos, la primera es atribuible a la pérdida del fragmento orgánico, dejando residuos de PbX_2 y en dos casos, suceden a temperaturas más altas que las de las sales orgánicas, aunque este aumento no es igual en los tres materiales, que se descomponen a 217, 261 y 257 °C, respectivamente. Para

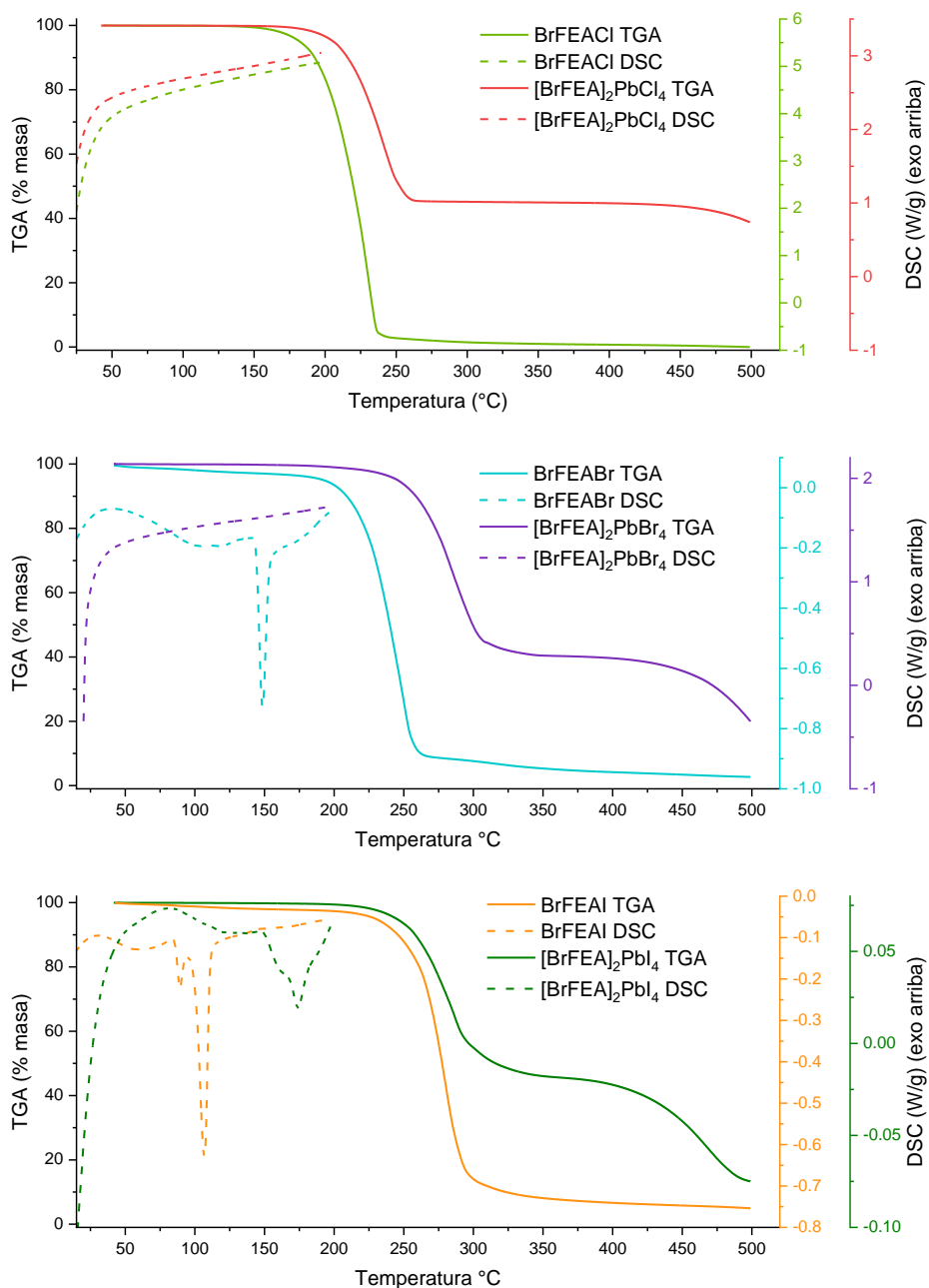


Figura 4-10: Análisis DSC y TGA de compuestos basados en BrFEA (halohidratos BrFEAX y perovskitas [BrFEA]₂PbX₄)

[BrFEA]₂PbI₄, no se puede comprobar la forma en que interactúan los grupos amonio con los átomos de yodo de las unidades octaédricas, pero en la endoterma de transición entre 160 °C y 200 °C, junto con una descomposición a sólo 4 °C menos que en su análogo de bromuros, por lo que este resultado podría ser un indicador de una menor fuerza de interacción N-H···X en [BrFEA]₂PbI₄ que en [BrFEA]₂PbBr₄.

Además, la mayoría de estos compuestos, independientemente del método de síntesis, mostraron la capacidad de emitir luz al ser excitadas con luz ultravioleta (UV) de 365 nm, lo cual es esperable para este tipo de materiales. [114–117] Cabe mencionar que la emisión de los materiales es diferente a la de los componentes de partida, si es que la presentasen. Dado que las emisiones observadas son evidentemente diferentes, se

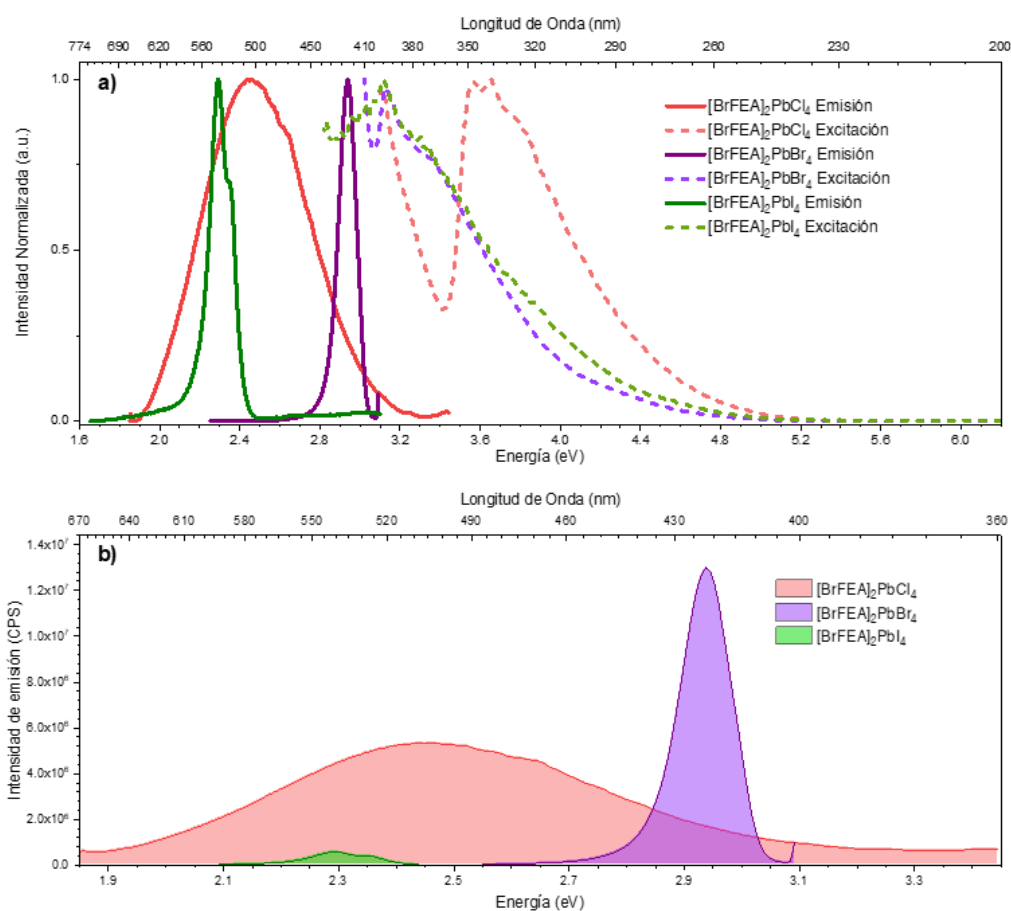


Figura 4-11: a) Espectros de emisión-excitación normalizados de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄, b) Intensidades relativas y área integrada

procedió a estudiar la fotoluminiscencia de esta familia de materiales, procurando emplear las mismas condiciones experimentales a fin de comparar las intensidades de la emisión producida [*Figura 4-11*].

La perovskita de cloruros mostró un amplio desplazamiento de Stokes (~160 nm) y una emisión ancha (FWHM: 131 nm) centrada en 508 nm. Esta emisión puede ser considerada una emisión blanca fría. La perovskita de bromuros, al igual que la de yoduros mostró un máximo de excitación en 397 nm con emisiones angostas de 14 y 31 nm de ancho, respectivamente, pero la primera exhibió un desplazamiento de Stokes mucho menor (25 nm para bromuros y 145 nm para yoduros), con emisiones centradas en 422 y 539 nm. Por otro lado, comparando la integración de las curvas de emisión obtenidas en condiciones óptimas de excitación y detección para cada uno de los compuestos, la emisión de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$, resultó ser 3.6 veces más intensa que la del homólogo $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$, y 35.3 veces más intensa que la del homólogo de yoduros, lo cual es sorprendente pues usualmente los compuestos que emiten luz blanca suelen emitir de manera menos eficiente.

Debido a los resultados obtenidos para la triada anterior de compuestos, se buscó producir una segunda familia de compuestos basados en 4-hidroxifenetilamina (conocida comercialmente como tiramina) con el fin de explorar la posibilidad de observar interacciones de tipo enlace de hidrógeno promovidas por los grupos OH ácidos, esto recurriendo al método de síntesis asistida por ácido y al de coprecipitación. Los productos obtenidos por el método de síntesis asistida por ácido fueron obtenidos con rendimientos muy bajos como para confirmar su estructura por DRX-C; al utilizar el método por coprecipitación, cuando se intentó la síntesis de los halohidratos de tiramina, los patrones de difracción son idénticos a los de la materia prima recristalizada de etanol-hexano, por tanto se asumió que la formación de sales se vio impedida. La síntesis de estos materiales se aborda en el *Capítulo 6*.

En los materiales obtenidos, de obtenerse, la luminiscencia es prácticamente nula bajo luz UV de 365 y 254 nm, por lo que se procedió a hacer una nueva serie de compuestos

basándose en el catión orgánico que produjo los resultados más atractivos y eficientes en su síntesis y fotoluminiscencia, entiéndase, el catión bromofenetilamonio [BrFEA].

4.2 Síntesis y caracterización de serie [BrFEA]₂PbX_YX'_{Y-4}

Dada la emisión blanca del compuesto [BrFEA]₂PbCl₄ y su aparentemente buena intensidad de emisión, se optó por utilizar el catión BrFEA en una serie de perovskitas de haluros mixtos, a fin de modular la emisión, tanto en intensidad como en color. En particular, y considerando que los materiales [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄ mostraron emisiones de distinto color (blanca-amarilla y violeta, respectivamente) pero intensidades similares, se optó por construir una serie de compuestos de fórmula [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y} para encontrar un buen emisor de luz blanca o azul.

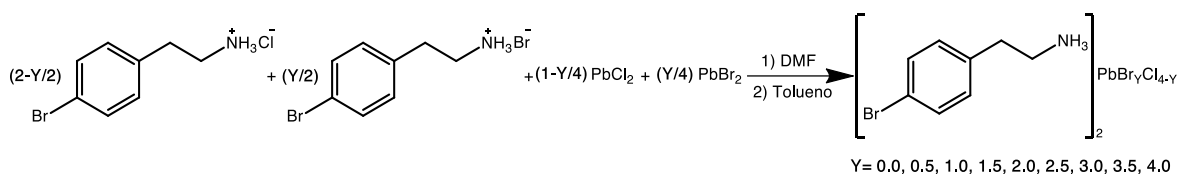


Figura 4-12: Síntesis por coprecipitación de serie [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}

Esta serie de compuestos fue preparada por medio de la síntesis por coprecipitación [Figura 4-12], la cual fue realizada suspendiendo bajo agitación PbCl₂ y PbBr₂ en 4 mL de DMF anhidra y adicionando cloruro y bromuro de BrFEA previamente sintetizado, en proporciones estequiométricas para posteriormente gotear más DMF anhidra y calentarlo a 50 °C hasta observar la formación de una solución translúcida. Esta solución fue enfriada bajo agitación en baño de hielo y se indujo la coprecipitación mediante el goteo de tolueno anhidro hasta la formación y redisolución de una ligera turbidez, momento en el cual se agregaron en una sola inyección rápida 10 mL adicionales de tolueno para precipitar la perovskita mixta de fórmula nominal [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}, para finalmente filtrar a vacío, lavando con tolueno y hexano, obteniendo buenos rendimientos de entre 80 y 90 %. Además, desde el momento de la precipitación, usando una lámpara de luz UV de onda larga (365 nm), se observaron fotoluminiscencias

características para cada material obtenido, aún en suspensión previo a su filtración y secado [Figura 4-13].



Figura 4-13: Fotoluminiscencia bajo luz UV de perovskitas selectas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ en suspensión

Caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvos

Para comprobar la fase cristalina de los compuestos obtenidos se recurrió a DRX-P, donde se observó que los patrones de difracción son similares entre sí, por lo que se asume la isoestructuralidad de toda la serie. Usando los índices de los planos calculados a partir de los datos de difracción de los cristales de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$ (equivalentes en esta serie a los compuestos con $Y = 0.0$ y 4.0 , respectivamente) se observaron virtualmente inalteradas las distancias interplanares (200) y (400), pero con una contracción similar a la discutida anteriormente: mientras que planos con componentes k y l muestran una expansión al aumentar el valor de Y [Figura 7-1 (Anexos)].

Los planos (020) y (002), previamente indexados usando como referencia los datos de DRX-C de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$, muestran que la celda se expande en la dirección de las láminas inorgánicas, mientras que el parámetro de red a , vistos como las reflexiones ($h00$) es “amortiguado”, posiblemente por el acomodo del catión BrFEA en las capas orgánicas, cambiando el ángulo de la interacción $\text{C-Br}\cdots\pi$ y con ello la inclinación de los sistemas aromáticos [Figura 4-14].

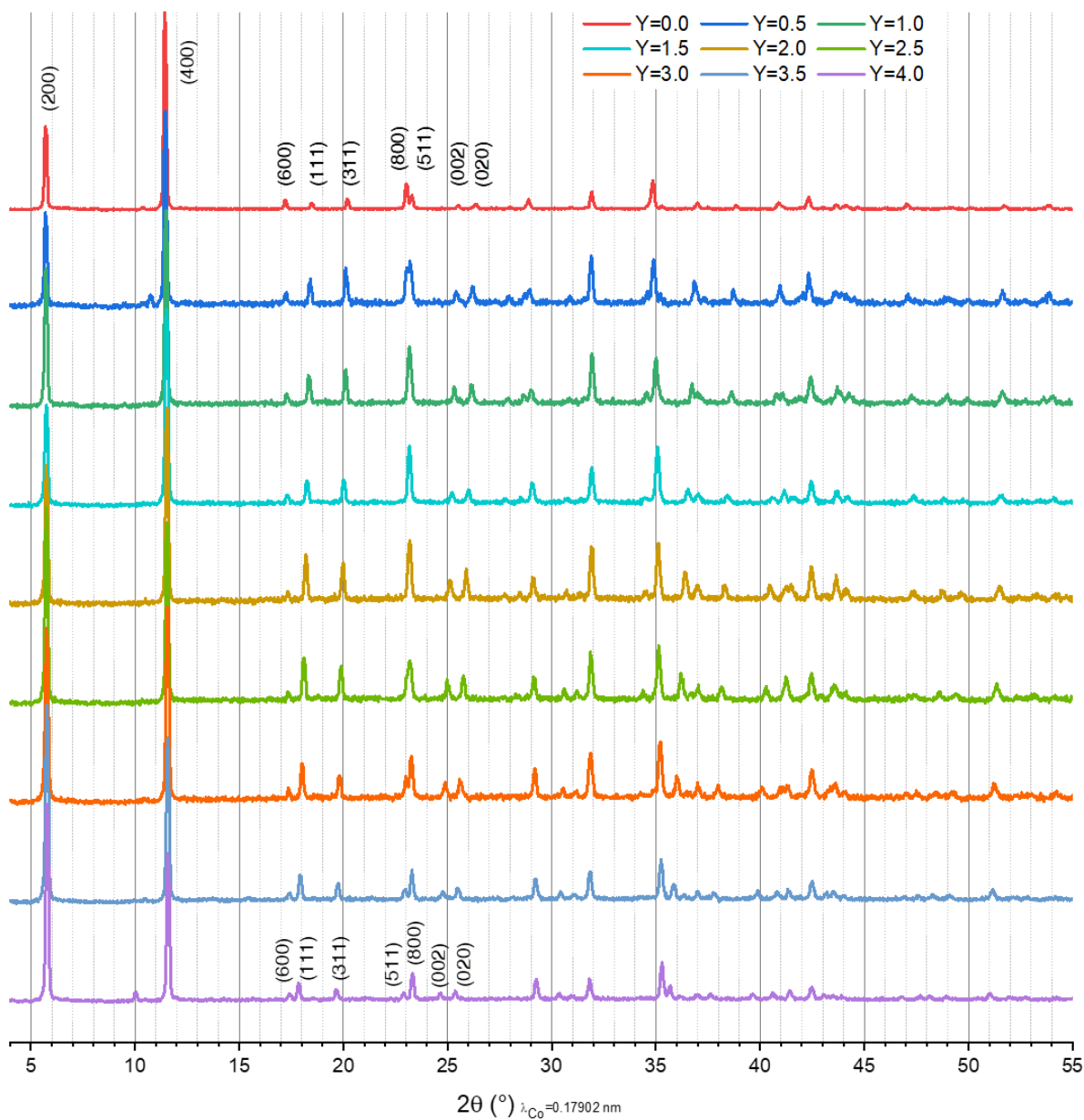


Figura 4-14: Patrones de difracción de Rayos X de serie de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ con índices de Miller en $Y=0.0$ y 4.0 , según datos de DRX-C

Un ejemplo de esta tendencia de contracción sobre b paralela a la expansión sobre a y c puede verse en las tendencias respecto a Y de los planos (800) y (511) entre $2\theta = 23^\circ$ - 23.5° : mientras $d_{(800)}$ disminuye de 4.45 Å a 4.38 Å (23.01° a 23.31°), $d_{(511)}$ muestra una expansión de 4.40 Å a 4.47 Å (23.29° a 22.90°). Se calculó $d_{(hkl)}$ con los parámetros de celda asignados para los experimentos de DRX-C para $Y = 0-4$ y la fórmula correspondiente a la distancia interplanar del sistema cristalino ortorrómbico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Los valores obtenidos para $Y = 0-4$ con esta fórmula difieren en menos de 1 % de los calculados con los valores experimentales de 2θ mediante la Ley de Bragg:

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta_{(hkl)}}$$

Entonces, simplificando la fórmula de la distancia interplanar del sistema ortorrómbico para las reflexiones (200), (020) y (002):

$$d_{(200)} = \frac{a}{h} ; d_{(020)} = \frac{b}{k} ; d_{(002)} = \frac{c}{l}$$

se obtienen las fórmulas para calcular los parámetros de red a , b y c , empleando $n=1$:

$$a = \frac{hn\lambda}{2\text{sen}\theta_{(200)}} = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_{(200)}} ; b = \frac{kn\lambda}{2\text{sen}\theta_{(020)}} = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_{(020)}} ; c = \frac{ln\lambda}{2\text{sen}\theta_{(002)}} = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_{(002)}}$$

Empleando estas fórmulas se estudió la tendencia de expansión de los parámetros de red, estimándolos con las reflexiones (200), (020) y (002) para los parámetros a , b y c , respectivamente, graficando la evolución de dichos parámetros y del volumen de celda [Figura 4-15].

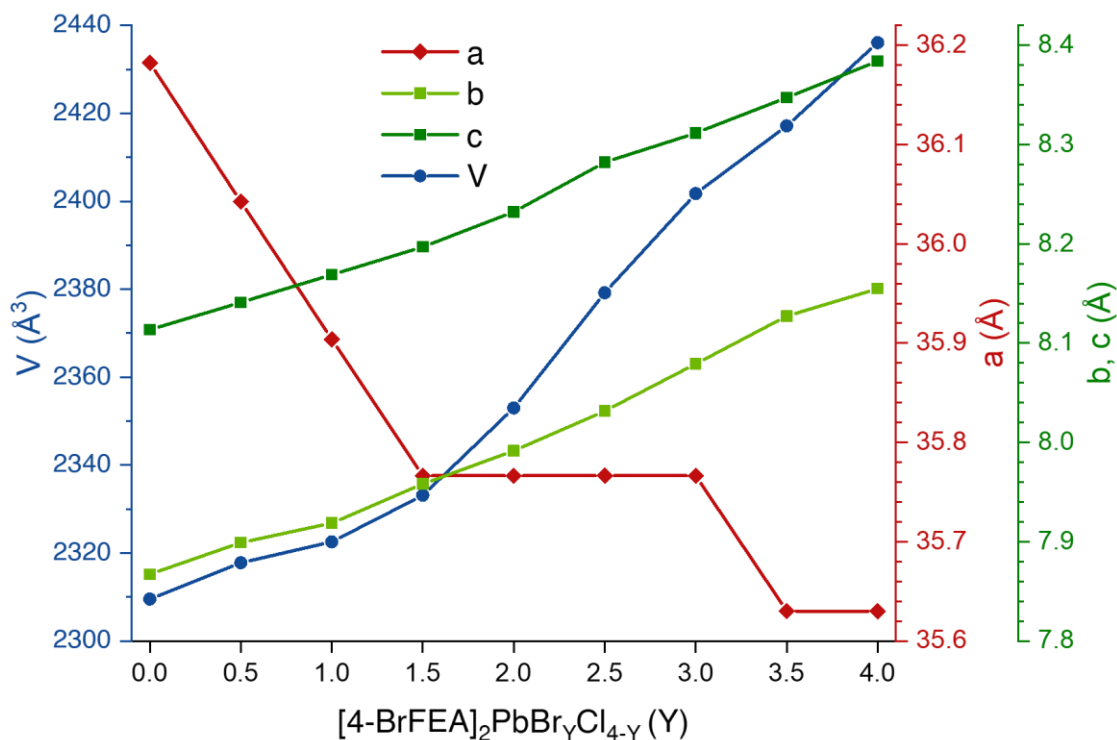


Figura 4-15: Evolución de parámetros de celda calculados de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

Los parámetros b y c , que corresponden a las direcciones de expansión de la lámina inorgánica mostraron una tendencia de expansión similar entre sí, mientras que el parámetro a mostró la contracción esperada según los datos de DRX-C para los compuestos $Y=0.0$ y 4.0 , sin embargo, tras una rápida contracción del parámetro de celda a de cerca de 0.5 \AA entre $Y = 0.0$ y $Y = 1.5$, el valor fue constante hasta $Y = 3.0$, tras lo cual la celda se contrajo en esta dirección aproximadamente 0.12 \AA , lo cual es congruente con lo reportado en una serie similar de perovskitas $[\text{BZA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ (BZA=bencilamina).^[104] Esta tendencia puede ser explicada mediante el acomodo del catión $[\text{BrFEA}]$ en la cavidad que se expande con a y c , pero la altura de dichas cavidades vistas como la distancia promedio de enlace $\text{Pb}-X_{\text{axial}}$ puede ser también un factor limitante en el grado de inclinación del catión orgánico, el cual debe ser compatible con la interacción $\text{C}-\text{Br}\cdots\pi$ al interior de la región orgánica. Estos datos de DRX-P son un primer indicativo de que las fases obtenidas son puras, puesto que de haber mezclas, las difracciones como (020) y (002) en vez de desplazarse, se verían ensanchadas o serían múltiples.

Dado que el método empleado para la síntesis de monocristales empleado para los materiales análogos a $Y = 0-4$ implica un exceso de ácido que imposibilita el control de la estequiometría para cualquier valor intermedio se recurrió a un método adicional el cual recurre al propio método de síntesis empleado: en un vial se disolvieron 5 mg del material sintetizado en 1.5 mL DMF anhidra mientras que en un vial más grande se colocó una cama de algodón impregnada con 2 mL de tolueno anhidro sobre el cual se colocó el vial de la solución con la perovskita mixta, sellando el vial más grande a fin de que el vapor del tolueno lleve paulatinamente a la saturación de la solución y con ello la coprecipitación que pueda conducir a la formación de monocristales. Este método produce láminas cristalinas delgadas que, debido a la naturaleza bidimensional de los materiales esperados, pueden no ser lo suficientemente gruesas para su difracción.

Análisis termogravimétricos

Habiendo observado que no hay transiciones vítreas o puntos de fusión previos a la descomposición de las perovskitas en los análisis térmicos de los compuestos equivalentes a $Y = 0$ y 4 ($[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$ respectivamente) [Figura 4-10] y que su descomposición se da en un solo paso, se hicieron estudios termogravimétricos para evaluar el cambio en la estabilidad de la serie de compuestos en función del valor Y [Figura 4-16].

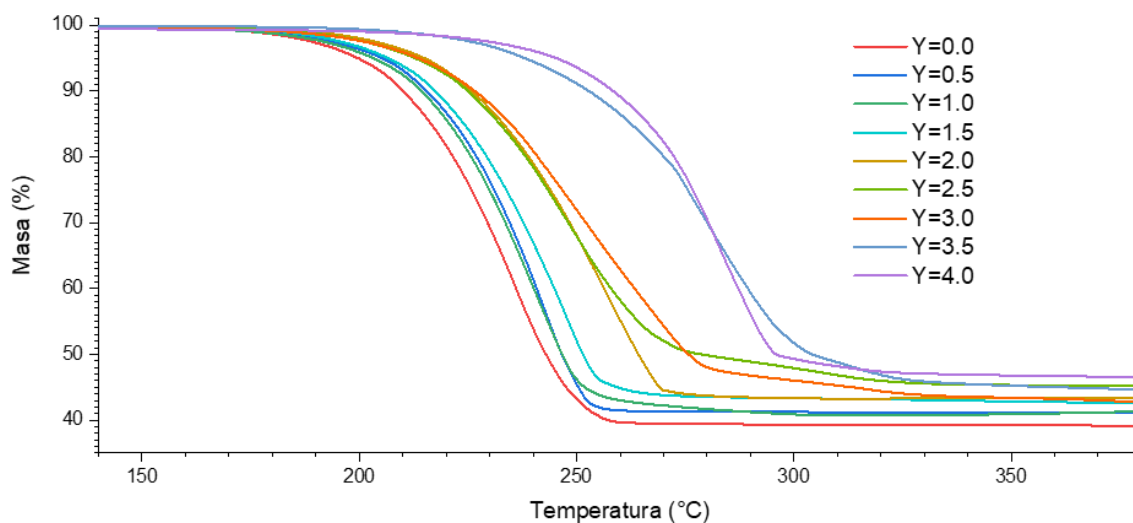


Figura 4-16: Análisis termogravimétricos de la serie de compuestos $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

Mientras que la tendencia de la temperatura de descomposición de estos materiales aumenta con Y (vista la descomposición como el proceso en que el fragmento orgánico es expulsado del material, dejando mezclas de $Pb(0)$, $PbCl_2$ o $PbBr_2$), esta tendencia no es lineal, sin embargo, los intervalos de temperatura de descomposición dependen de la variedad de interacciones $N^+-H\cdots X$: dado que hay una interacción electrostática global entre los cationes $[BrFEA]$ y las unidades octaédricas variables $[Pb(Br,Cl)_6]$ en las cuales, vistas como las estructuras cristalinas anteriormente discutidas, cada grupo amonio entra en una cavidad delimitada por cuatro halógenos ecuatoriales y cuatro axiales, lo cual produce una amplia diversidad de combinaciones cuando Y tiende a 3. Esto produce un intervalo de descomposición amplio para los compuestos intermedios, visto como rampas con pendientes prolongadas [*Tabla 4-2*].

Tabla 4-2: Resumen de resultados de TGA para serie $[BrFEA]_2PbBr_YCl_{4-Y}$

$[BrFEA]_2PbBr_YCl_{4-Y}$ (Y)	$T_{i,descomposición}$ (°C)	$T_{f,descomposición}$ (°C)	Intervalo (°C)	% Masa perdida
0.0	212	258	46	60
0.5	220	267	47	58
1.0	215	288	73	58
1.5	218	280	62	56
2.0	226	301	75	56
2.5	222	323	101	54
3.0	224	334	110	55
3.5	254	327	73	54
4.0	261	320	59	52

Se planteó el uso de TGA para determinar el valor de Y para obtener la composición real de los materiales sintetizados a partir de la masa perdida por compuesto, sin embargo, no se observó una tendencia que pudiese relacionarse con el valor buscado, pues depende también de los mecanismos de descomposición que pudieran suceder ya que pueden producir mezclas impredecibles de ambos haluros de plomo (II) o $Pb(0)$.

Fotoluminiscencia

Puesto que en los compuestos preparados en la *sección 4.1*, equivalentes a $Y = 0.0$ y 4.0 mostraron emisiones visiblemente intensas, pero de coloraciones diferentes: $Y=0$ mostró ser blanquecina con tonos amarillentos, mientras que $Y = 4$ resultó emitir luz violeta, similar a la reportada para $[\text{FEA}]_2\text{PbBr}_4$ e implementada en un LED. ^[104,118] Al comparar estas emisiones con las reportadas en otros estudios, las de $Y = 4$ con BZA (bencilamina) y FEA como cationes son virtualmente idénticas (máximo en 420-422 nm con ancho de hasta 20 nm), mientras que la emisión de $Y = 0$ en vez de estar centrada en 580 nm y emitir incluso en la región del infrarrojo cercano cuando se incluye FEA, el material aquí reportado muestra una emisión intensa a lo largo de todo el espectro visible centrada en 508 nm. ^[118] Comparaciones visuales de la serie obtenida con otras reportadas muestran una tendencia de que la emisión pasa de amarillenta a violeta, con emisiones aparentemente blancas en valores de Y entre 0.5 y 2.5, resaltando la estabilidad al ambiente de los compuestos $Y = 0, 1, 2, 3$ y 4 obtenidos cuarenta días antes en un lote anterior *[Figura 4-17]*.

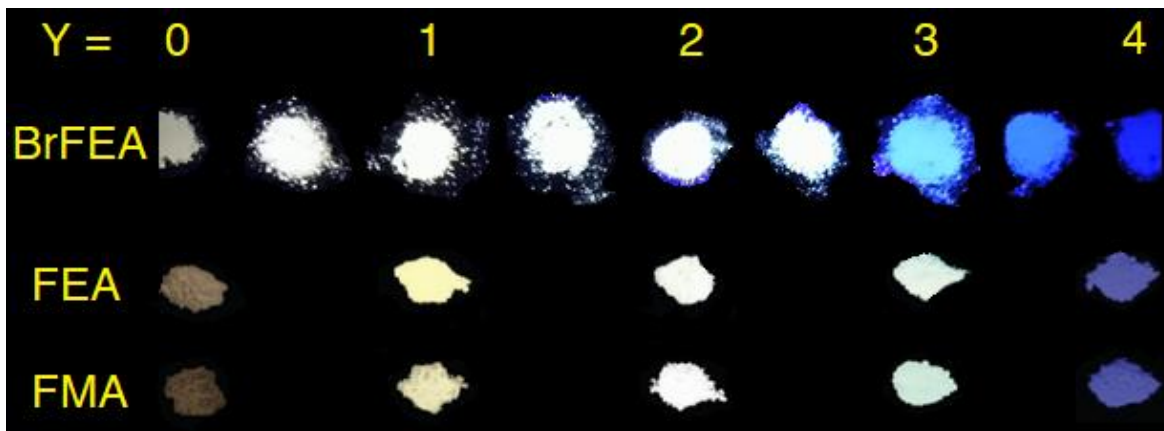


Figura 4-17: Emisión bajo luz UV de 365 nm de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ y de los compuestos $[\text{FEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ y $[\text{FMA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ [*Adaptado de 118]

Independientemente de las condiciones fotográficas empleadas, se puede observar que la diferencia en intensidades a lo largo de cada serie es más notable en los compuestos aquí reportados. La emisión de los compuestos basados en $[\text{BrFEA}]$ con Y entre 0 y 2.5 es intensa y aparentemente blanca mientras que esto sólo es apreciable cuando $Y=2$ en

las series reportadas por Zhou [60,104,119]; esta diferencia puede ser producto del acomodo de los cationes al interior de las capas orgánicas que debido a que la fuerza de las interacciones intermoleculares C-Br... π , que suele ser más fuerte que las C-H... π comúnmente observadas en perovskitas híbridas con cationes aromáticos no sustituidos, produce una distorsión mayor en la red inorgánica, llevando a la formación de una mayor cantidad de niveles energéticos y trampas que a su vez producen emisiones anchas (luz blanca).

Una consecuencia de hacer este tipo de sustituciones de aniones X en la fracción inorgánica de las perovskitas híbridas es la modificación de las energías de los orbitales de los átomos de Pb(II) con que se enlazan, y que además son los orbitales con mayor susceptibilidad a excitación que dominan las transiciones electrónicas de esta clase de materiales,[38,120] por lo que se esperaría que se modificaran las brechas energéticas entre las bandas de conducción y de valencia. Para estudiar este comportamiento a lo largo de la serie, se recurrió a la medición de la absorción mediante la reflectancia de los polvos comprimidos, esta técnica consiste en la lectura de la luz reflejada por una muestra pulverizada tras ser reflejada especularmente, difractada y/o absorbida por el material, cuyo resultado es análogo al de la absorbancia del material [*Figura 7-2 (Anexos)*].

Con estos resultados, puede observarse que la sustitución de cloruros por bromuros produce una disminución (corrimiento batocrómico) de la energía de brecha prohibida (E_g), en un intervalo aproximado de 0.6 eV. Además, las pendientes abruptas de la absorción pueden ser indicativas de la formación prácticamente exclusiva del compuesto esperado.

Mediante un gráfico de Tauc [Figura 4-18], asumiendo que la absorción de la luz se da mediante una transición directa y no implica la intervención de fonones, se estimaron estos E_g , observando una tendencia lineal de éste con el valor de Y ($R^2 = 0.9933$), siguiendo la ley de Vegard, como en una perovskita *cuasi*-2D reportada por Mao. [39] Los *band-gaps* obtenidos para $Y = 0.0$ son similares a los generalmente reportados (3.6 a 3.8 eV), [104,116,120-122] pero al aumentar Y disminuyen hasta 2.95 eV que es alrededor de 0.5 eV menor a lo reportado para otros materiales de fórmula A_2PbBr_4 (3.4 eV), sin embargo, reportes como el de Mao *et. al* indican E_g tan bajas como 2.98 eV, y siguen una tendencia similar a la reportada por Jung. [24,60,104,116,118,123,124]

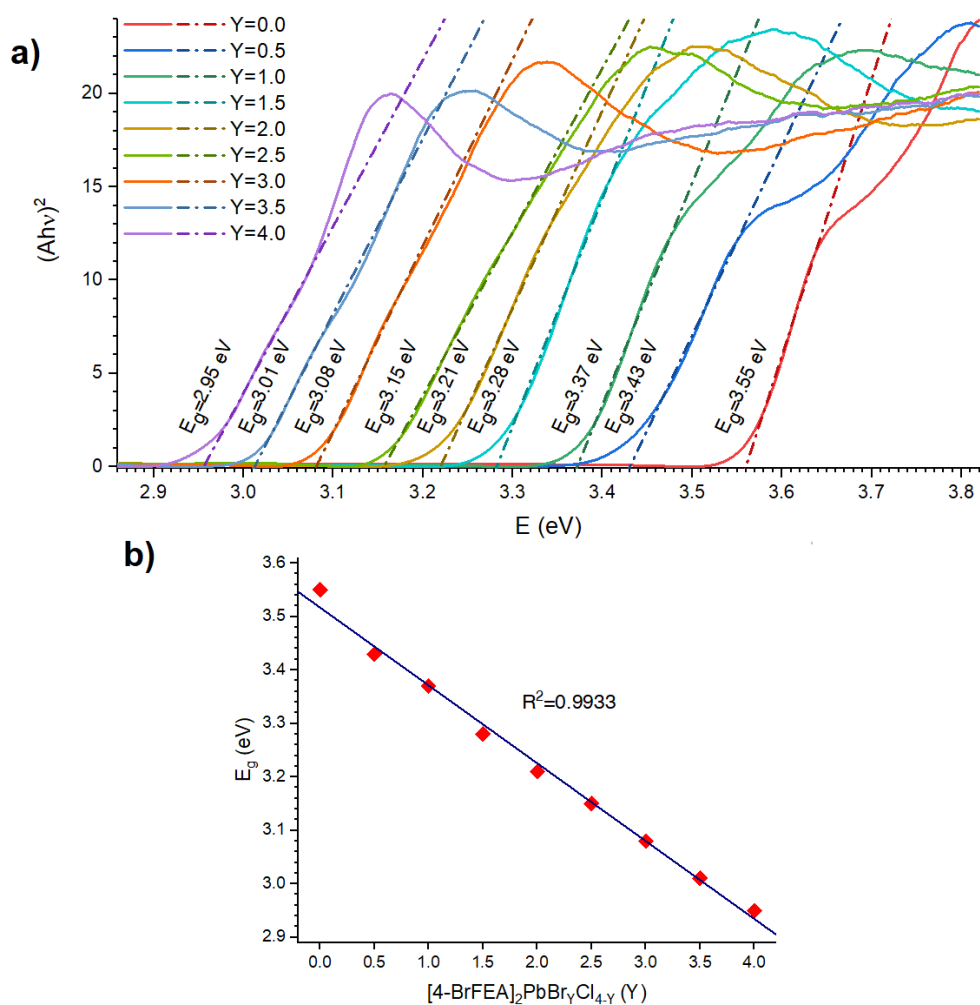


Figura 4-18: a) Gráfico de Tauc con E_g estimada y b) tendencia lineal de E_g con el valor de Y

Al observar este cambio en E_g , y aunado a la luminiscencia vista en las **Figura 4-11** **Figura 4-17**, se hicieron estudios de fotoluminiscencia en estado sólido para determinar el tipo de tendencia que ésta pudiera seguir y de manera análoga a lo realizado para la primera familia de compuestos $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$, esperando un cambio progresivo entre la emisión ancha para la perovskita de cloruros y la emisión angosta de tonalidad violeta vista para el análogo de bromuros, con emisiones aún más anchas en los compuestos intermedios como $Y=0.5-2.5$.

Los resultados de fotoluminiscencia [**Figura 7-3** y **Figura 7-4 (Anexos)**] muestran curvas de excitación con perfiles similares pero con desplazamientos hipsocrómicos, sin embargo, al complementarlos con sus respectivos espectros de emisión [**Figura 4-19**], se puede constatar la progresiva disminución del desplazamiento de Stokes, y contrario a lo que se esperaba para la emisión (que era una contracción simultánea a un desplazamiento batocrómico), se observó desde $Y = 0.5, 1.0$ la aparición de una segunda emisión que cuando Y es mayor a 2.5 se observa como angosta y se vuelve el componente predominante de la emisión.

Esta emisión angosta ha sido reportada en perovskitas con $Y = 2.5$ y 4 y es atribuible a excitones libres; mientras que la emisión ancha se da por excitones auto atrapados, los cuales son producto de la formación de trampas a las cuales el excitón decae y, dados los diferentes niveles vibracionales y conformacionales transitorios que se forman tras la excitación, existe la posibilidad de que la recombinación del excitón se de en un mayor intervalo de energías, pero menores a las del excitón libre, que es sólo dependiente de los orbitales $\text{Cl}(3p)$ y $\text{Br}(4p)$ que forman enlaces con el $\text{Pb}(6s)$, por lo que disminuyen progresivamente en energía con el aumento de Y . ^[125]

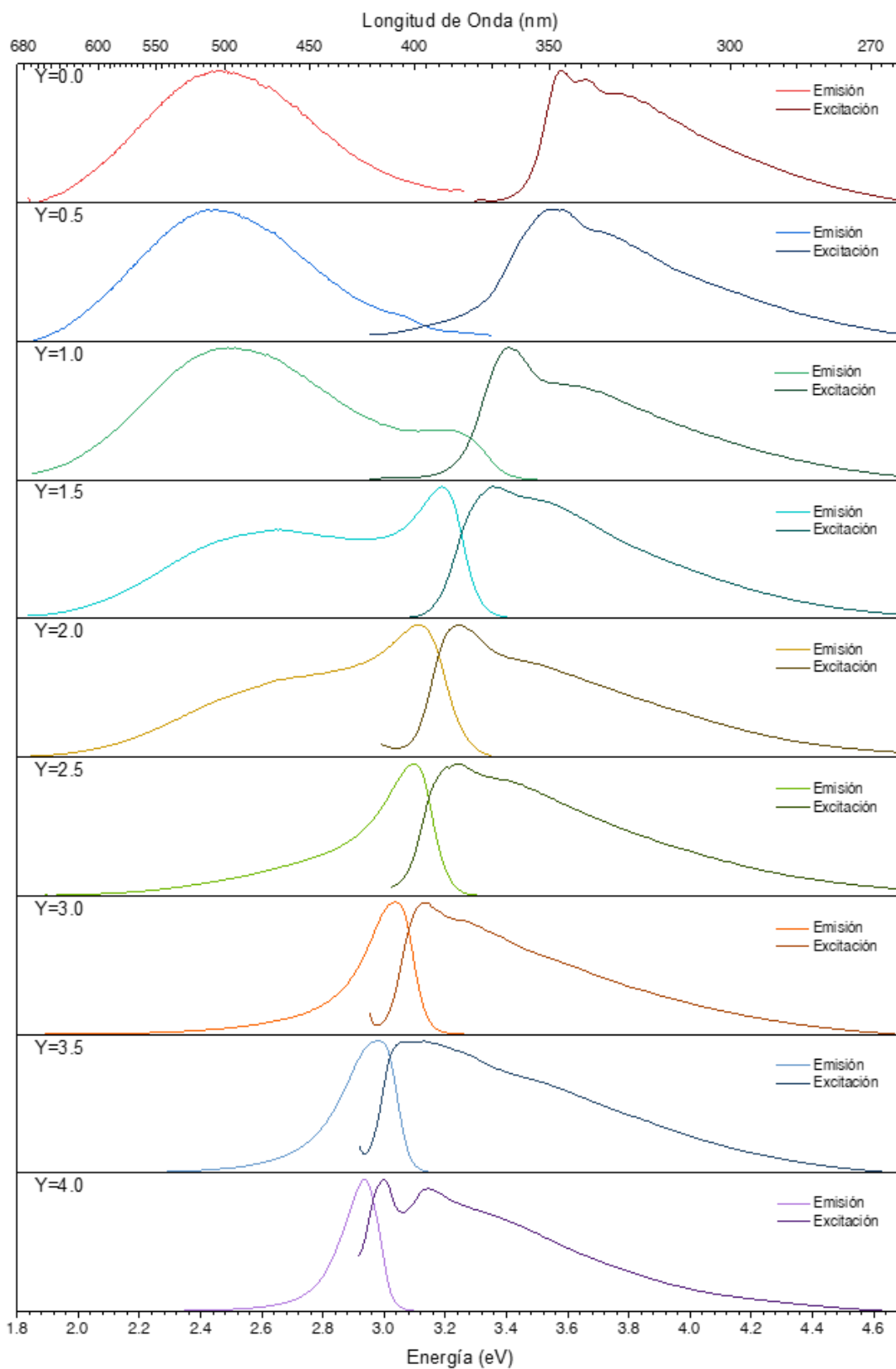


Figura 4-19: Espectros de emisión y excitación de serie de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

El fenómeno de emisión de banda ancha en perovskitas se puede explicar mediante la formación de un excitón que tenga la energía suficiente para superar una barrera energética en este estado excitado, descendiendo a otro a partir del cual se pueden dar recombinaciones en un mayor rango de longitudes de onda.

Un origen de estas trampas es la deformación de la red inorgánica que es inducida por el acomodo del catión orgánico, que, por la tendencia de contracción debajo de $Y=1.5$ puede inferirse el progresivo acomodo del catión BrFEA mediante un equilibrio de fuerzas entre los enlaces de hidrógeno $N^+-H\cdots X$ y las interacciones $C-Br\cdots\pi$ y que por el espacio limitado en las cavidades inorgánicas puede “empujar” a los átomos de cloro axiales fuera de la perpendicularidad con el resto de la capa inorgánica.

Por otra parte, a partir de $Y = 2.5$, donde el componente excitónico autoatrapado de la emisión se vuelve virtualmente inexistente (aunque visible desde $Y = 1.5$) puede considerarse que la fuerza de interacción $C-Br\cdots\pi$ forma una estructura rígida entre las capas inorgánicas y que, por el aumento de tamaño de las cavidades pseudoúbicas de la fracción inorgánica tienen una menor capacidad de deformarla (en $[BrFEA]PbBr_4$ los halógenos axiales se desvían menos de 5° de la perpendicularidad con el plano ecuatorial). Esto limita el acoplamiento excitón-fonón y la formación de trampas que produzcan recombinaciones con emisión de banda ancha.

Debido al traslape observado entre la mayoría de los espectros de excitación y emisión, no es posible excitar en las longitudes de onda máximas y tomar mediciones de las curvas completas de emisión con intensidades comparables, habiendo entonces excitado la muestra fuera del máximo, es por esto por lo que para comparar las intensidades relativas de la emisión se realizaron nuevamente los experimentos de fotoluminiscencia en condiciones óptimas de excitación para cada uno de los compuestos de la serie, obteniendo curvas incompletas [Figura 7-5 (Anexos)], pero con máximos y perfiles consistentes con los espectros normalizados, los cuales fueron escalados mediante la multiplicación del espectro de emisión normalizado por la intensidad máxima de la emisión (en cuentas por segundo) para obtener una serie de espectros hipotéticos [Figura 4-20], a fin de poder estimar la eficiencia de cada emisor, comparando con los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PLQY) medidos por un proveedor externo: 6.37, 11.89 y 15.48 % para $Y = 1.0$, 1.5 y 2.5, respectivamente.

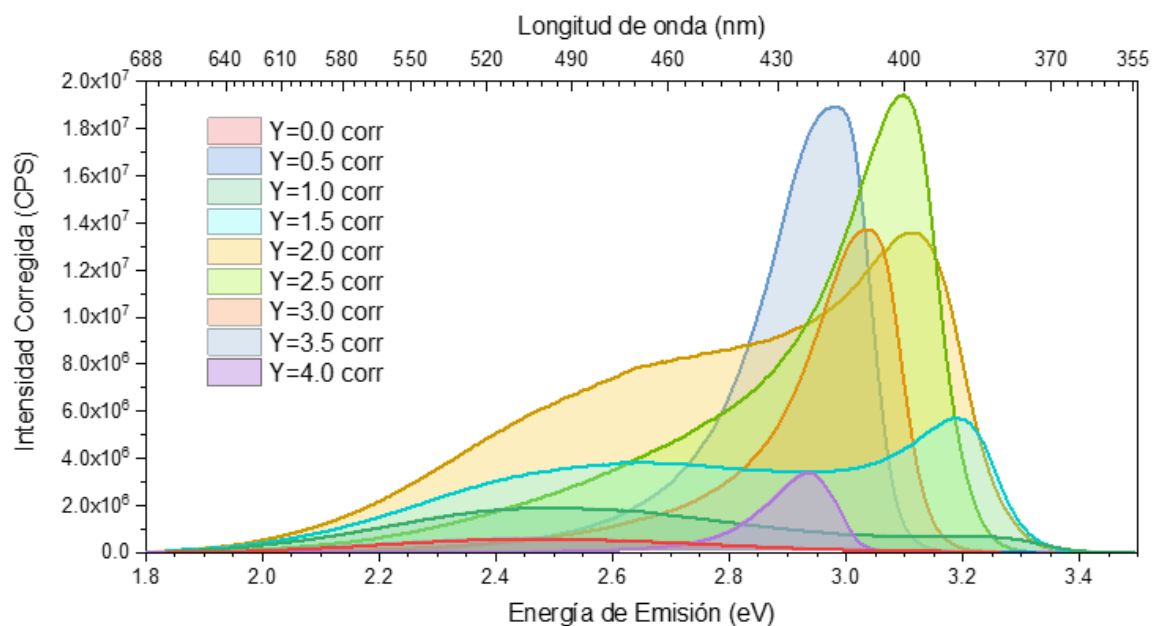


Figura 4-20: Espectros de emisión corregidos y áreas a integrar de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

De los resultados de integración puede observarse que la emisión más intensa es la producida por la perovskita $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_2\text{Cl}_2$, ($Y=2.0$), seguida de la que por presentar una emisión intensa y angosta fue elegida referencia para calcular los PLQY del resto de la serie: $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}$ ($Y=2.5$), con un PLQY medido de 15.48 %. Obteniendo un rendimiento de 20.06% para $Y=2.0$, seguido por $Y=3.5$ y 1.5, con rendimientos de 10.89 y 9.64% respectivamente [Figura 4-21]. También es notable la discrepancia entre el valor estimado para los compuestos con $Y = 1.0$ y 1.5 (que de haberse usado como referencias hubieran sobreestimado los valores de PLQY), lo cual se discutirá más adelante.

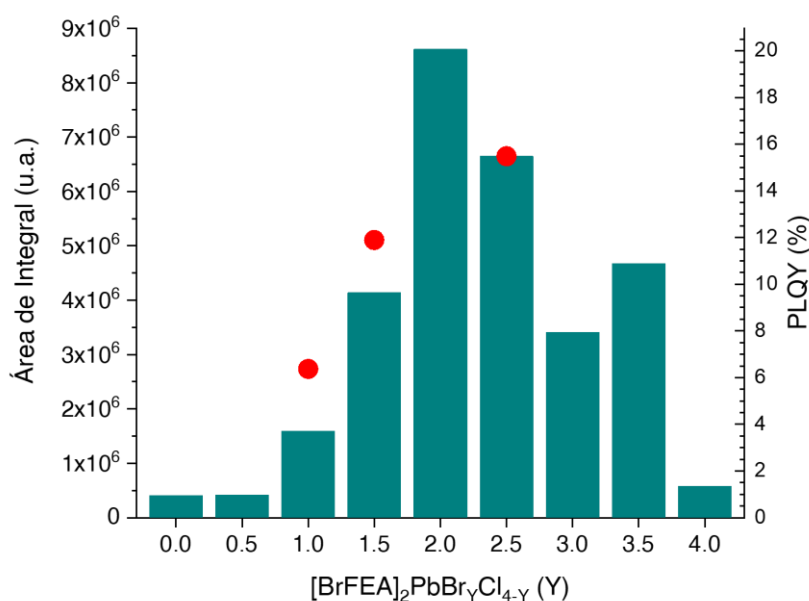


Figura 4-21: Resultados de integración de las curvas de emisión corregidas, con PLQY estimado y valores medidos directamente (círculos rojos)

Es evidente que las emisiones de los compuestos con valor de Y entre 1.5 y 3.5 tienen rendimientos superiores al resto de la serie, pero, aunque las emisiones de los compuestos con Y entre 0.0 y 2.5 son anchas, no es garantía de que su emisión sea blanca, por lo que para definir el color producido por cada uno se recurrió al cálculo de sus coordenadas de color en el sistema CIE 1931 a partir de los espectros de emisión presentados, donde las coordenadas de color (0.33, 0.33) corresponderían a un color blanco ideal.

Al calcular estas coordenadas de color para cada compuesto de la serie se comprueba la tendencia vista en los espectros de emisión: al aumentar el valor de Y existe un corrimiento hacia el azul de la luz producida por la recombinación de excitones en el material, sin embargo, ninguno de los compuestos de la serie muestra una emisión blanca ideal, independientemente de lo visto en fotografías anteriores, resaltando la importancia del uso de un sistema estandarizado para la medición del color [Figura 4-22].

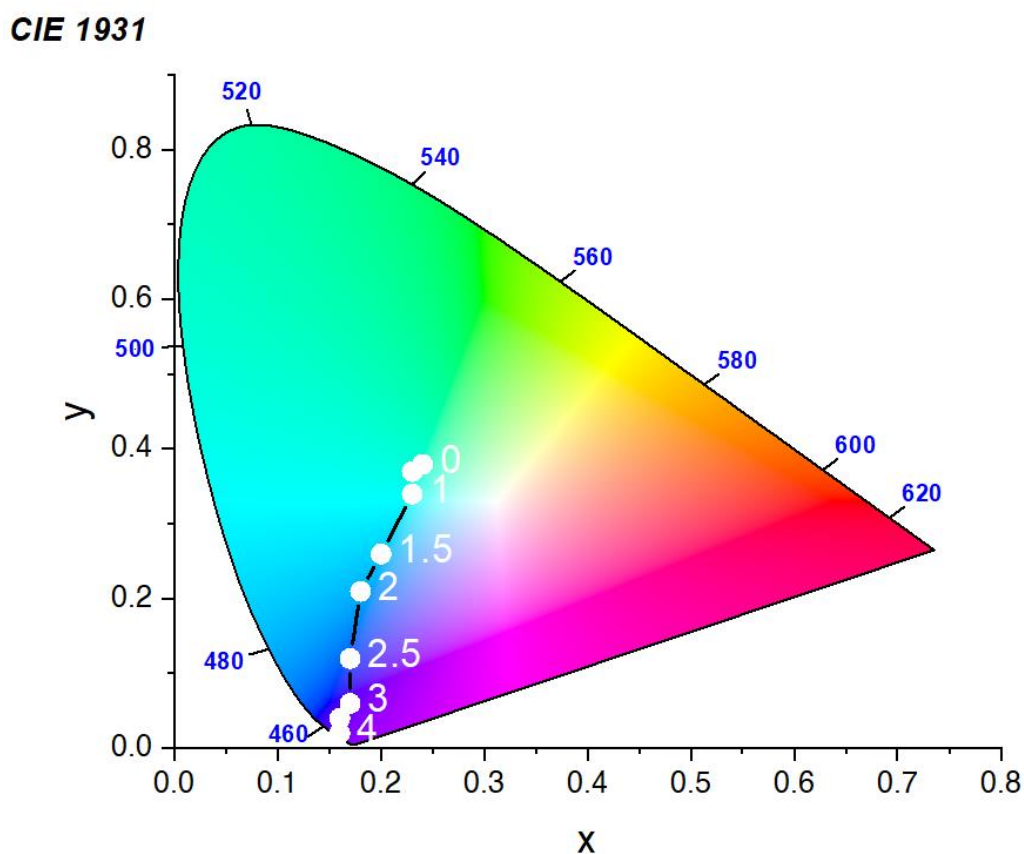


Figura 4-22: Diagrama CIE 1931 con coordenadas de color para los compuestos de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

A continuación, se resumen las propiedades ópticas discutidas [*Tabla 4-3*]:

Tabla 4-3: Propiedades ópticas de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

$[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ (Y)	E_g (eV)	PLQY (%)	CIE 1931 (x,y)
0.0	3.55	0.95	(0.24,0.38)
0.5	3.43	0.97	(0.23,0.37)
1.0	3.37	3.72	(0.23,0.34)
1.5	3.28	9.64	(0.20,0.26)
2.0	3.21	20.06	(0.18,0.21)
2.5	3.15	15.48 (referencia)	(0.17,0.12)
3.0	3.08	7.95	(0.17,0.06)
3.5	3.01	10.89	(0.16,0.04)
4.0	2.95	1.35	(0.16,0.02)

Por su cercanía al blanco, los mejores emisores serían los primeros tres ($Y = 0$ a 1), pero por sus bajos rendimientos de fotoluminiscencia, se considerará también a los materiales con emisión azul $Y = 1.5, 2.0$ y 2.5 , que por su alto rendimiento pueden ser materiales prometedores en el área de iluminación.

Para observar si los fenómenos de emisión excitónica o de excitones autoatrapados son simultáneos o pueden ser observados por separado, al no superar la barrera de atrapamiento del excitón, se hicieron mediciones de matrices de excitación-emisión, que consisten en la medición de espectros de emisión sucesivos a diferentes longitudes de onda de excitación [*Figura 4-23, Figura 4-24 y Figura 4-25*].

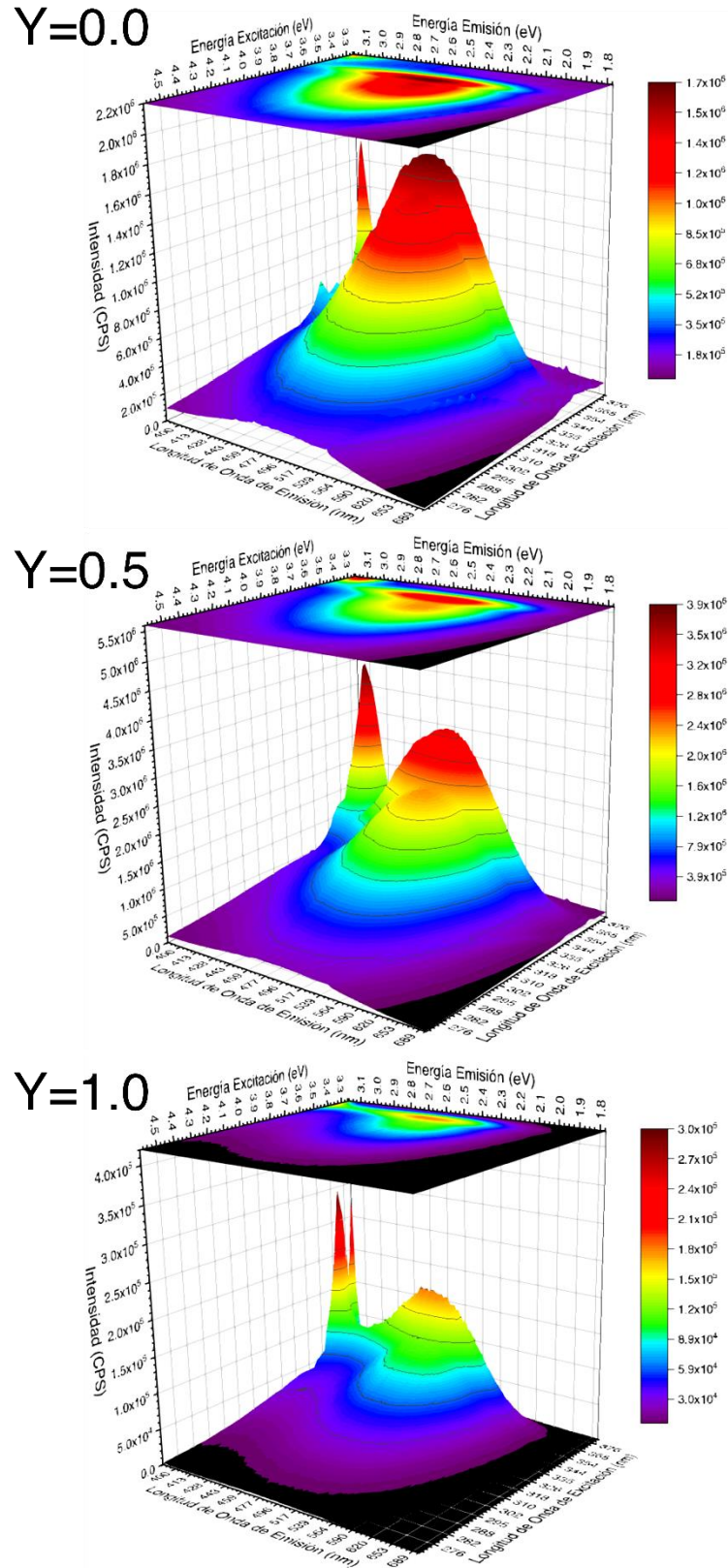


Figura 4-23: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_\gamma\text{Cl}_{4-\gamma}$ ($Y=0.0, 0.5$ y 1.0)

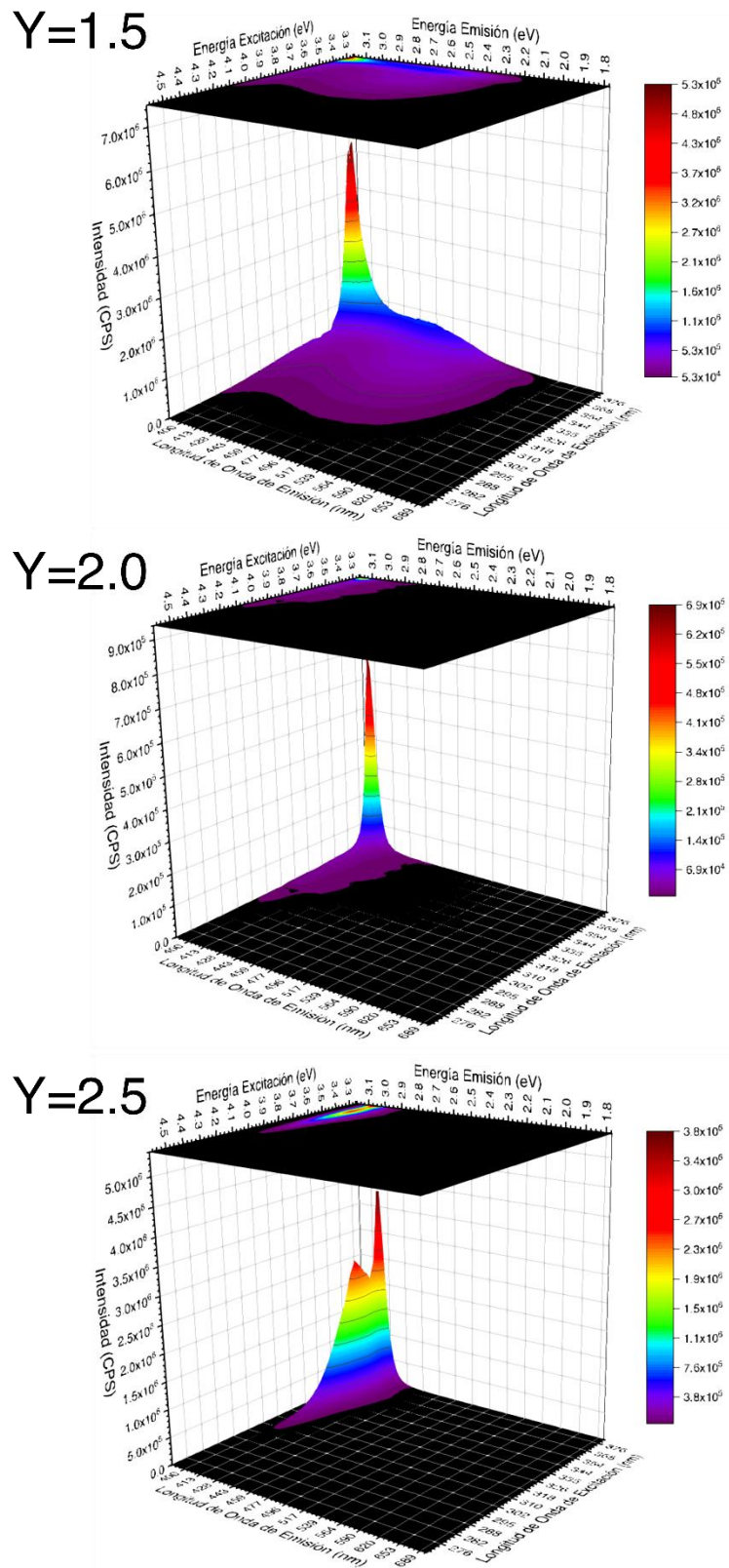


Figura 4-24: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_\gamma\text{Cl}_{4-\gamma}$ ($Y=1.5, 2.0$ y 2.5)

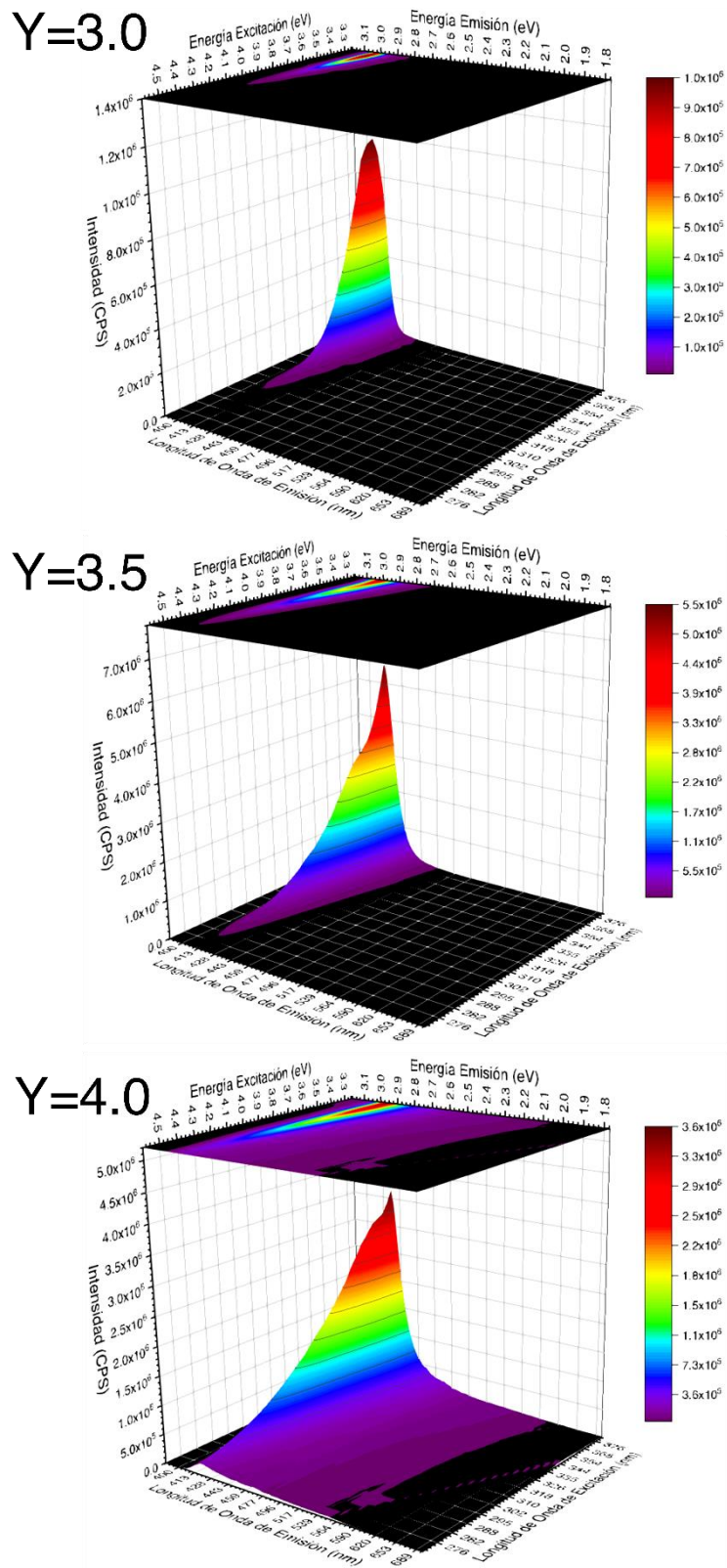


Figura 4-25: Matrices de excitación-emisión de serie de perovskitas $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_y\text{Cl}_{4-y}$ ($Y=3.0, 3.5$ y 4.0)

De estos experimentos puede observarse que en todos los compuestos de la serie estudiada es posible observar la emisión excitónica cuando la energía de excitación es suficientemente baja, encontrando también condiciones para producir uno u otro tipo de emisión en los primeros compuestos de la serie:

- $Y = 0.0$: Energías de excitación mayores a 3.4 eV (364 nm) producen emisiones progresivamente menos anchas e intensas al aumentar la energía de excitación, pero debajo de este límite (visto como un valle, el cual estaría relacionado con la barrera de autoatrapamiento del excitón), se observa la presencia de un pico de emisión con bajo desplazamiento de Stokes (~ 0.1 eV). Es posible que, con energías de excitación más bajas sea posible observar emisión ultravioleta con un desplazamiento anti-Stokes como la reportada por Cai^[7], lo cual también descartaría la posibilidad de haber leído luz dispersa de la fuente de excitación.
- $Y = 0.5$ y 1.0 : En estos compuestos se puede comprobar que al incidir fotones con energía de 3.4 eV los fenómenos de emisión producidos por excitones libres y autoatrapados se dan de manera simultánea, produciendo de manera virtualmente exclusiva la emisión excitónica libre con excitaciones menores a 3.3 eV (375 nm).
- $Y = 1.5$ y 2.0 : La emisión ancha, aunque presente, puede ser hasta un orden de magnitud menos intensa que la excitónica, la cual se vuelve el componente predominante de la emisión por debajo del límite ya mencionado de 3.4 eV. Aún en estos casos puede no descartarse la posibilidad de emisión anti-Stokes.
- $Y \geq 2.5$: En este grupo de compuestos, la emisión observada a lo largo del rango de excitación es angosta, pudiendo ser producida en intervalos extensos de excitación en los últimos dos compuestos de la serie, además de que al aumentar Y , la energía de emisión atribuida al excitón libre es progresivamente menor.

Habiendo observado que ambos fenómenos de emisión son accesibles a diferentes energías de excitación, se buscó distinguirlos mediante el tiempo de vida de cada uno, a fin de establecer una diferencia entre la emisión excitónica libre y la generada por la formación de estados autoatrapados. Para lo cual, se excitaron muestras de tres compuestos ($Y = 1.0, 1.5$ y 2.5 , seleccionados por la distinción entre sus componentes de

emisión) con un pulso de un diodo con longitud de onda de 370 nm y siguió la emisión en dos longitudes de onda mediante conteo de fotones. De las matrices excitación-emisión se extrajeron espectros de emisión y marcaron las longitudes de onda para las que se hicieron las mediciones a fin de distinguir el fenómeno a observar.

Los experimentos siguen el decaimiento de la luminiscencia tras un pulso de excitación y asumen un comportamiento multiexponencial, con los valores ajustados de tiempo de vida representados en la *Tabla 4-4* y la *Figura 4-26*.

Tabla 4-4: Tiempos de vida de fotoluminiscencia de compuestos selectos

Y	τ_n	$\lambda_{\text{emisión A}}$	$\lambda_{\text{emisión B}}$
1.0	τ_1 (ns)	3.8 ± 0.6	6.7 ± 0.3
	τ_2 (ns)	19.4 ± 0.2	19.9 ± 0.1
	τ_3 (ns)	$0.046 \pm 0.004^*$	57.3 ± 0.1
1.5	τ_1 (ns)	6.9 ± 0.3	6.3 ± 0.2
	τ_2 (ns)	25.6 ± 0.2	21.3 ± 0.3
	τ_3 (ns)	$0.077 \pm 0.009^*$	52.6 ± 0.7
2.5	τ_1 (ns)	3.7 ± 0.1	3.09 ± 0.04
	τ_2 (ns)	12.4 ± 0.1	11.1 ± 0.1
	τ_3 (ns)	68 ± 4	47.8 ± 0.5

*: Decaimiento atribuido a la lámpara

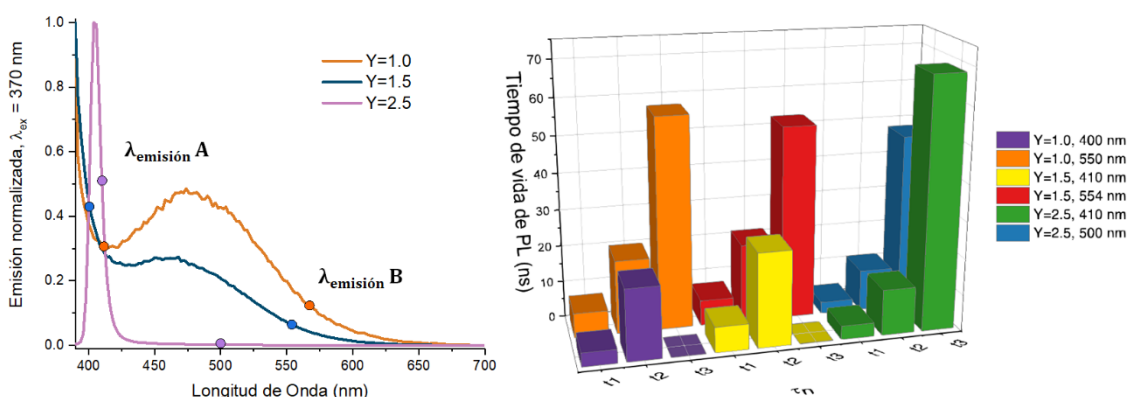


Figura 4-26: Espectros de emisión bajo excitación a 370 nm y tiempos de vida de fotoluminiscencia de compuestos selectos a dos longitudes de onda de emisión, marcadas en sus respectivos espectros.

Para los tres compuestos se pueden apreciar que dos de sus tiempos de vida tienen valores cercanos en ambas condiciones de emisión lo cual supone una emisión excitónica a lo largo de todo el espectro de emisión, sin embargo, el tiempo de vida τ_3 en

la segunda condición de emisión (>500 nm) muestra un aumento considerable, el cual es atribuible a la recombinación de excitones autoatrapados. Además, los tiempos de vida de PL del compuesto $Y = 2.5$ son similares en ambas condiciones, por lo que la emisión angosta podría tener una componente excitónica libre pero traslapada con la del autoatrapamiento, lo cual es congruente con lo reportado por Zhou [118], con la diferencia de que la emisión de los excitones autoatrapados tiene tiempos de vida entre cinco y diez veces más largos.

Con estos datos y basándose en trabajos por Gautier y Lin [124,126], es viable proponer el efecto en los niveles electrónicos de la sustitución progresiva de halógenos en la estructura tipo perovskita, con tres posibilidades que originarían los diferentes comportamientos de emisión observados a lo largo de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ [Figura 4-27]

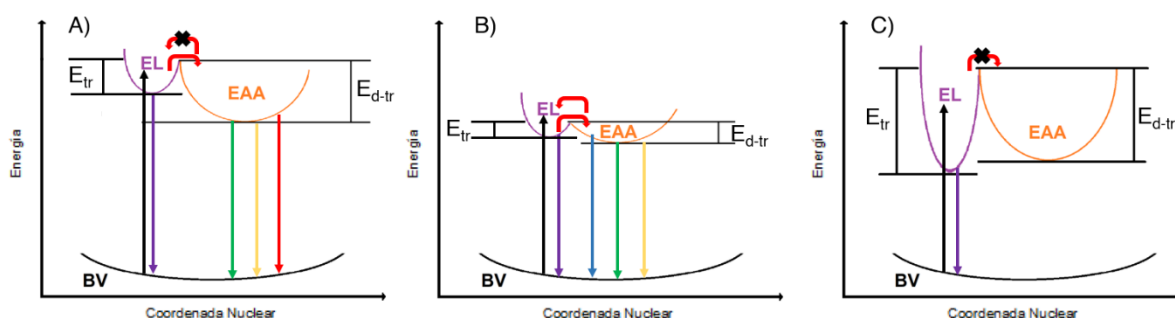


Figura 4-27: Diagramas energéticos propuestos para la emisión de los compuestos de la serie sintetizada $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$. A) Emisión predominantemente por excitones autoatrapados, B) Emisión simultánea por excitones libres y autoatrapados y C) Emisión dominada por recombinación de excitones libres.

Habiendo formado el excitón y con una barrera energética suficientemente baja para que éste se mueva a una trampa (E_{tr}), éste cambia al nuevo estado de menor energía con mayor cantidad de subniveles de los cuales puede darse la recombinación, produciendo emisiones anchas con desplazamientos de Stokes de hasta 0.8 eV. Éste diagrama es aplicable a los compuestos $Y = 0.0$ y 0.5 .

- A) La barrera de autoatrapamiento del excitón es baja (producto de la deformación y desorden de la red inorgánica por la existencia de múltiples centros de recombinación $Pb^{+}[Cl,Br]_6$), pero con la posibilidad del regreso del excitón a su forma libre mediante una baja barrera de *detrapping* o “desatrapamiento” (E_{d-tr}). La cercanía energética de ambos estados permite la observación simultánea de ambos fenómenos de emisión cuando $Y = 0.5, 1.0$ y 1.5 .
- B) A partir de los compuestos $Y = 2.0$, la barrera E_{tr} impide la emisión de banda ancha. Al aumentar Y , la energía de la emisión (flecha morada) será cada vez menor, como lo observado para E_g . Las emisiones angostas son producidas con energías de excitación progresivamente mayores.
- C) La emisión aparentemente monocromática de los compuestos $Y = 2.5$ es atribuible a una barrera de atrapamiento demasiado alta, por lo que la emisión sería únicamente originada por excitones libres, sin embargo, debido a los tiempos de vida largos observados, es posible que el proceso de emisión mediante excitones autoatrapados se dé de forma simultánea y con la misma energía que la del excitón libre.

Dicho lo anterior, es apreciable el cambio de los espectros de emisión en función de la energía de excitación, en especial para los compuestos con Y entre 0 y 1.5, en los que se pueden distinguir claramente dos procesos de emisión por lo que se calculó la evolución de las coordenadas de color CIE [**Figura 4-28**].

Considerando los diagramas energéticos propuestos, la emisión de los compuestos con $Y = 0.0$ y 0.5 es relativamente constante por arriba de 3.4 eV, produciendo una emisión más blanca al superar la barrera de autoatrapamiento, sin embargo, la “cola” de puntos detrás del grupo inicial es producto de la recombinación de excitones libres, emitiendo luz progresivamente más azul. Sobre $Y = 1.0$ y 1.5 este comportamiento, al tener un componente de autoatrapamiento menor, muestra emisiones en tonalidades azules a lo largo del intervalo de excitación mientras que el resto de la serie muestra un comportamiento monótonico consistente con las matrices de excitación-emisión que muestran franjas angostas a lo largo de todo el intervalo de excitación [Figura 7-9 (Anexos)].

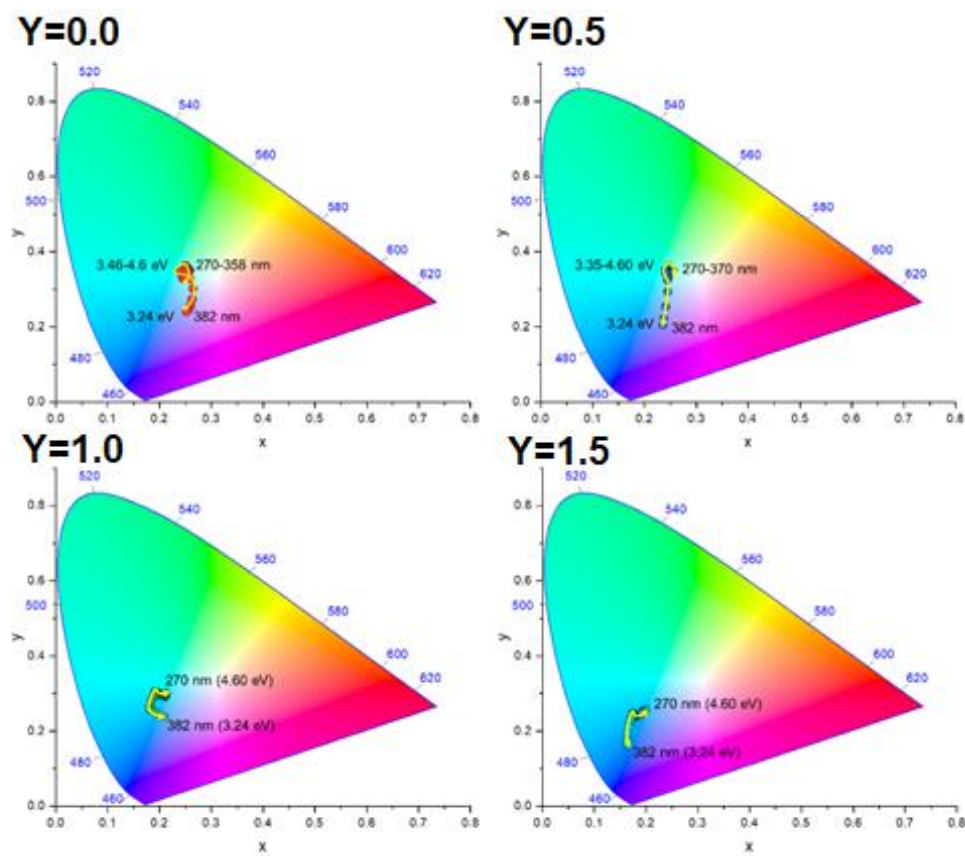


Figura 4-28: Evolución del color en el sistema CIE 1931 en función de la energía de excitación irradiada sobre $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ ($Y=0.0, 0.5, 1.0$ y 1.5)

Capítulo 5

Conclusiones

Por dos métodos sintéticos se probó la síntesis de una familia de perovskitas basadas en la amina orgánica 4-bromofenetilamina, obteniendo dos series estructuralmente comparables mediante DRX-P de compuestos con fórmula $[\text{BrFEA}]_2\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). De igual manera, con un tercer método se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por DRX-C, confirmando la estructura tipo perovskita en esta serie y en los polvos mediante el cálculo y comparación de patrones de difracción. Se determinó que, por su adaptabilidad y mejores rendimientos, el método por coprecipitación es el mejor para la síntesis de esta serie de compuestos.

También se probó con los mismos métodos la síntesis de otra familia de perovskitas cambiando el catión orgánico $[\text{4-BrFEA}]$ por 4-hidroxifenetilamonio, sin embargo, la formación de estos materiales se vio limitada y las estructuras resultantes no pudieron ser correctamente identificadas como perovskitas.

Se pudieron observar interacciones $\text{C-Br}\cdots\pi$ en las estructuras cristalinas obtenidas para los materiales $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$, las cuales podrían impedir transiciones térmicas una vez formado el material tipo perovskita, además con posibles interacciones tipo $\text{C-Br}\cdots\text{Br}$ que en cooperación con las anteriores rigen la estructura interna de la región orgánica de los materiales.

Considerando las características emisivas de $[\text{BrFEA}]_2\text{PbCl}_4$ y $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_4$ se propuso un método de síntesis para una serie de perovskitas de haluros mixtos de fórmula $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_\gamma\text{Cl}_{4-\gamma}$ con isoestructuralidad a lo largo de toda la serie.

Se estudiaron tendencias estructurales mediante DRX-P y TGA, resaltando la pureza de las fases obtenidas y la influencia de las interacciones supramoleculares en la contracción de uno de los parámetros de celda.

Se estimó la E_g de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$, observando una tendencia lineal al aumentar la cantidad de bromuros en la fracción inorgánica.

Se caracterizaron las energías de excitación y emisión de la serie de perovskitas de haluros mixtos, proponiendo diagramas energéticos que pudieran explicar la naturaleza de las dos fuentes de emisión vistas en algunos de los compuestos. También se caracterizó el color de las emisiones mediante el cálculo de sus coordenadas en el sistema CIE 1931, observando también su dependencia de la energía de excitación.

Los compuestos de la serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ con valores $Y = 1.5, 2.0, 2.5$ y 3.5 mostraron que, a pesar de no exhibir luminiscencia blanca ideal como los de menor valor Y , pueden ser materiales útiles en el área de iluminación blanca fría en estado sólido dado su buen rendimiento.

Capítulo 6

Sección Experimental

Reactivos y disolventes

Los reactivos empleados fueron obtenidos de Sigma Aldrich y usados sin purificación adicional: 4-bromofenetilamina (>99%), tiramina/4-hidroxifenetilamina (>98%), cloruro de plomo (II) (98%), bromuro de plomo (II) (98%), yoduro de plomo (II) (99%), ácido clorhídrico y ácido bromhídrico concentrado (reactivos ACS), ácido yodhídrico (con ácido fosfórico como estabilizador) cloruro de hidrógeno en dioxano 4.0 M; los disolventes para la síntesis asistida por ácido fueron de grado RA y los de síntesis por coprecipitación (DMF, Tolueno, MeOH) de grado HPLC con tratamiento en un sistema de purificación de disolventes tipo Grubbs por Scripps Research.

Síntesis de los materiales

Síntesis de familias $[RFEA]_2PbX_4$

- a. **Síntesis asistida por ácido:** En un matraz se preparó una solución de la amina a incorporar en 0.8 mL de metanol. En el caso de 4-bromofenetilamina, se tomaron aproximadamente 0.15 mL en una jeringa y transfirieron ~1.0 mmol (0.200 g) pesados por diferencia e inmediatamente se adicionó el disolvente; al emplear 4-hidroxifenetilamina, se pesó 1 mmol (~0.145 g) y se disolvieron bajo agitación y calentamiento a 45 °C. En un vial de centelleo de 20 mL se pesaron 0.5 mmol del haluro de plomo a utilizar y disolvieron bajo agitación magnética en el respectivo ácido concentrado, empleando entre 3 y 4 mL; una vez disuelta la sal, la solución fue sumergida en un vaso Dewar llenado con nitrógeno líquido hasta su solidificación, tras lo cual se goteó la solución de la amina, habiéndola enfriado a temperatura ambiente, al fundirse la solución, ésta se agitó por dos minutos

aproximadamente y transfirió a un baño de hielo para posteriormente filtrarla a vacío, lavando con una mezcla hexano-dietil éter una vez removida la humedad. A continuación, se describen las cantidades empleadas por cada material:

Tabla 6-1: Síntesis asistida por ácido para los compuestos $[RFEA]_2PbX_4$ (rendimientos calculados con la masa de producto obtenido, con el haluro de plomo como reactivo limitante)

Compuesto	Amina utilizada (g, mmol)	Haluro utilizado (g, mmol)	Producto obtenido (% rendimiento)
$[BrFEA]_2PbCl_4$	0.2084 g (1.04 mmol)	$PbCl_2$ 0.1391 g (0.50 mmol)	0.2581 g (74.3%)
$[BrFEA]_2PbBr_4$	0.2134 g (1.07 mmol)	$PbBr_2$ 0.1843 g (0.50 mmol)	0.2732 g (68.7%)
$[BrFEA]_2PbI_4$	0.1992 g (0.99 mmol)	PbI_2 0.2291 g (0.49 mmol)	0.2957 g (69.0%)
$[OHFEA]_2PbCl_4$	0.1414 g (1.03 mmol)	$PbCl_2$ 0.1318 g (0.50 mmol)	0.0631 g (23.1 %)
$[OHFEA]_2PbBr_4$	0.1407 g (1.02 mmol)	$PbBr_2$ 0.1839 g (0.50 mmol)	0.015 g (4.6 %)
$[OHFEA]_2PbI_4$	0.1426 g (1.04 mmol)	PbI_2 0.2306 g (0.50 mmol)	N/D

b. Síntesis de haluros de amonio $[RFEA]X$: Para realizar la síntesis de las perovskitas por el método de coprecipitación es necesario preparar haluros $[RFEA]X$. Para la serie $[BrFEA]X$, se tomaron aproximadamente 0.32 mL (~2 mmol) en un jeringa de 1 mL con graduación de 0.01 mL e inyectaron en un vaso de precipitados seco de 50 mL, pesando la cantidad de amina agregada e inmediatamente adicionando 10 mL de etanol (RA) anhidro; bajo agitación magnética y en baño de hielo se inyectaron por goteo 0.8 mL del ácido concentrado correspondiente al halohidrato a preparar, observando la precipitación casi inmediata de un sólido, previo a la filtración al vacío, se adicionaron 30 mL de una mezcla hexano-dietil éter 8:2. En la **Tabla 6-2** se

resumen las cantidades empleadas de 4-bromofenetilamina y las cantidades de [BrFEA]X obtenidas:

Tabla 6-2: Síntesis de haluros de amonio [BrFEA]X, rendimientos calculados por masa de producto contra masa de materia prima líquida.

Compuesto	Amina utilizada (g, mmol)	Producto obtenido (% rendimiento)
[BrFEA]Cl	0.4005 g (2.00 mmol)	0.4276 g (90.0 %)
[BrFEA]Br	0.4172 g (2.09 mmol)	0.5642 g (96.0 %)
[BrFEA]I	0.4136 g (2.07 mmol)	0.5276 g (77.9 %)

Para la síntesis de [OHFEA]Cl, debido a la alta solubilidad del producto en agua y la pureza del reactivo (97%), se realizó una recristalización, disolviendo 0.2260 g (1.65 mmol) de tiramina en 20 mL de dioxano (RA), bajo agitación y calentando por 10 minutos a 60 °C, se removieron impurezas sólidas por filtración a vacío, conservando una fracción por separado para recristalizar y otra para efectuar la reacción de formación de halohidrato, la cual fue mantenida bajo agitación a temperatura ambiente adicionando 1.5 mL de cloruro de hidrógeno 4.0 M en dioxano, tras unos minutos, se observó la formación de un sólido color beige diferente al polvo café obtenido por la recristalización, éste fue filtrado al vacío, obteniendo 0.1314 g de producto, equivalente a 0.76 mmol (46.0%). Los análisis estructurales del producto por DRX-C se compararon con la tiramina recristalizada, obteniendo patrones aparentemente iguales.

- c. Síntesis por coprecipitación [RFEA]₂PbX₄:** Esta familia de compuestos fue preparada una solución de dos equivalentes de un haluro de amonio [RFEA]X y un equivalente de la correspondiente sal PbX₂ en 5 mL de DMF anhidra bajo agitación y calentamiento a ~60 °C, de no disolverse los sólidos, se adicionó más DMF hasta la solubilización total y se suspendió el calentamiento para inmediatamente iniciar el goteo de tolueno anhidro hasta la formación de una turbidez persistente, momento en el cual se trasladó la solución a un baño de hielo, sin interrumpir la agitación. Al hacer este traslado, se observó la formación

de una solución lechosa que fue tratada con 15 mL adicionales de tolueno para inducir la precipitación total de la mezcla, la cual fue filtrada a vacío y lavada con hexano (5 × 5 mL). [*Tabla 6-3*]

Tabla 6-3: Síntesis de perovskitas [BrFEA]₂PbX₄ por coprecipitación

Compuesto [BrFEA] ₂ PbX ₄	[BrFEA]X (g, mmol)	PbX ₂ (g, mmol)	Producto obtenido (% rendimiento)
[BrFEA] ₂ PbCl ₄	0.1902 g (0.80 mmol)	0.1100 g (0.39 mmol)	0.2101 g (70.0 %)
[BrFEA] ₂ PbBr ₄	0.2245 g (0.80 mmol)	0.1462 g (0.39 mmol)	0.3100 g (83.6 %)
[BrFEA] ₂ PbI ₄	0.1968 g (0.6 mmol)	0.1312 g (0.28 mmol)	0.1878 g (57.3 %)*
*El producto fue pesado, pero su estructura no pudo ser confirmada dada su baja cristalinidad y conversión a PbI ₂ en su traslado hacia DRX-C			

d. Obtención de monocristales: En diferentes viales de centelleo de 20 mL se prepararon dos suspensiones en 5 mL de ACN con 0.5 mmol de cada haluro de plomo: PbCl₂ (0.1399 g/0.1318 g), PbBr₂ (0.1825 g/ 0.1839 g) y PbI₂ (0.2306 g/ 0.2333 g), a estas suspensiones se adicionaron 0.5 mL del correspondiente ácido concentrado y agitaron hasta la disolución total del haluro de plomo. Las soluciones resultantes fueron divididas en dos grupos: uno para adicionársele 155 µL de 4-bromofenetilamina (1.0 mmol) y al otro grupo, tiramina (0.141 g por vial, 1.0 mmol); una vez adicionada la amina, se agitó bajo calentamiento a 70 °C por 10 minutos, tras lo cual se sellaron los viales y suspendieron en vasos Dewar llenados con agua destilada recién hervida, tras una semana, los cristales obtenidos fueron decantados para remover el exceso de disolvente, pudiendo lavar cristales individuales con hexano y tolueno.

Síntesis de serie [BrFEA]₂PbBr_γCl_{4-γ}

Esta serie de compuestos fue preparada a partir de los haluros de amonio antes descritos, los cuales fueron mezclados con los haluros de plomo en las proporciones estequiométricas adecuadas, descritas en la *Tabla 6-4*. A la mezcla de sólidos les fue

adicionado DMF anhidra (4 mL) y bajo agitación, calentada a 50 °C; se adicionó progresivamente más DMF sin interrumpir calentamiento ni agitación hasta que se observó la disolución total de todos los componentes, adquiriendo esta diferentes tonalidades amarillentas pálidas en función del valor de *Y*. Una vez formada esta solución se trasladó a un baño de hielo y goteó tolueno anhidro hasta la formación de una turbidez blanca persistente. Inmediatamente, en una sola adición se agregaron 12 mL más de tolueno anhidro para inducir la precipitación inmediata del producto, el cual fue filtrado al vacío con lavados con hexano (6 × 5 mL). A continuación, se enlistan las proporciones empleadas para cada uno de los compuestos de la serie, cuya fórmula es propuesta según la estequiometría empleada.

Tabla 6-4: Síntesis de serie de perovskitas [BrFEA]₂PbBr_YCl_{4-Y}

Y	[BrFEA]X (g, mmol)		PbX ₂ (g, mmol)		Producto (% rend.)
	X = Cl	X = Br	X = Cl	X = Br	
0.0	0.1890 g (0.80 mmol)	N/A	0.1122 g (0.40 mmol)	N/A	0.2404 g (79.8 %)
0.5	0.1661 g (0.70 mmol)	0.0284 g (0.10 mmol)	0.0979 g (0.35 mmol)	0.0183 g (0.05 mmol)	0.2183 g (70.2 %)
1.0	0.1776 g (0.75 mmol)	0.0729 g (0.26 mmol)	0.1042 g (0.37 mmol)	0.0459 g (0.13 mmol)	0.2256 g (56.3 %)
1.5	0.1482 g (0.63 mmol)	0.1055 g (0.37 mmol)	0.0871 g (0.31 mmol)	0.0692 g (0.19 mmol)	0.3536 g (86.2 %)
2.0	0.0944 g (0.40 mmol)	0.1124 g (0.40 mmol)	0.0563 g (0.20 mmol)	0.0739 g (0.20 mmol)	0.2835 g (84.1 %)
2.5	0.0711 g (0.30 mmol)	0.1406 g (0.50 mmol)	0.0422 g (0.15 mmol)	0.0919 g (0.25 mmol)	0.2943 g (85.1 %)
3.0	0.0477 g (0.20 mmol)	0.1691 g (0.60 mmol)	0.0276 g (0.10 mmol)	0.1096 g (0.30 mmol)	0.2808 g (79.3 %)
3.5	0.0241 g (0.10 mmol)	0.1965 g (0.70 mmol)	0.0142 g (0.05 mmol)	0.1288 g (0.35 mmol)	0.3151 g (86.7 %)
4.0	N/A	0.2249 g (0.80 mmol)	N/A	0.1464 g (0.40 mmol)	0.2793 g (75.2 %)

Caracterización de los materiales

Los estudios de difracción de Rayos X de polvos (DRX-P) fueron obtenidos moliendo ~120 mg del material a estudiar y colocando el polvo en un porta muestras de vidrio en un difractómetro D5000 de la marca Siemens con geometría Bragg-Brentano, equipado con una lámpara de cobalto ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0.17902 \text{ nm}$). Todos los experimentos fueron realizados en un intervalo de 2θ entre 4.0° y 56° en incrementos de 0.022° cada 0.5 s.

Los datos de difracción de monocristal (DRX-C) fueron obtenidos de cristales enfriados rápidamente en un rango $2.324^\circ \leq \theta \leq 32.570^\circ$ en un equipo Bruker-APEX *three-circle*

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en un equipo TGA Q5000 IR de TA Instruments en porta muestras de aluminio y atmósfera de nitrógeno, en un rango de temperatura entre 50°C y 500°C de con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para los compuestos de las familias $[\text{RFEA}]\text{X}$ y $[\text{RFEA}]\text{PbX}_4$, para la serie de haluros mixtos, la rampa de calentamiento fue la misma, pero en un rango de temperaturas de 70°C a 400°C .

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron realizados en un equipo DSC Q2000 de TA Instruments empleando porta muestras de aluminio y bajo flujo de nitrógeno. La rampa de calentamiento empleada fue de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y cada análisis fue terminado 30°C debajo de los puntos de inicio de descomposición previamente estimados en TGA para cada compuesto.

La espectroscopía de absorción UV-vis se realizó con una lámpara de halógeno HL-2000 y un detector en modo reflectancia USB 4000-Vis-NIR de marca Ocean Optics en un rango λ entre 180 y 880 nm. Se colocó la sonda de reflexión (fuente-detector) a 45° de la superficie de la muestra pulverizada y midió la reflectancia, con WS-1 (PTFE) de Ocean Optics como blanco.

Los experimentos de excitación y emisión de fotoluminiscencia (PL-Ex y PL-Em) fueron realizados en un espectrofotómetro Fluoromax-4 de Horiba Scientific-Jobin Yvon,

provisto de una lámpara de arco de Xe de 150 W, monocromadores de gradilla de reflexión Czerny-Turner tanto en la línea de excitación como en la de emisión y con ventanas (*slits*) ajustables entre 0.5 y 4 nm; el detector es un tubo fotomultiplicador. Las muestras fueron medidas de acuerdo con el arreglo descrito en la **Figura 6-1**. Para todas las mediciones se colocó la muestra a 60° de la línea de excitación para minimizar la reflexión hacia la línea de emisión, así como se ajustó el tiempo de integración a 0.1 s y el voltaje del fotomultiplicador a 600 o 650 V para mantener la respuesta lineal de éste

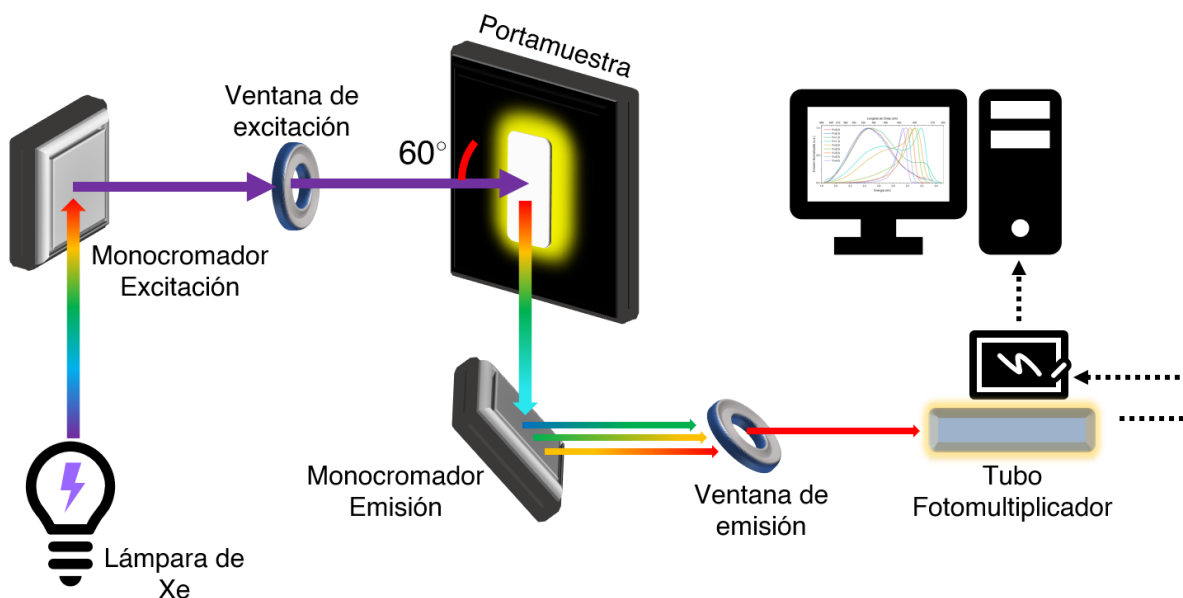


Figura 6-1: Esquema del arreglo óptico para las mediciones de fotoluminiscencia en equipo Fluoromax-4 por debajo de 3×10^6 CPS. Los espectros de PL-Em fueron obtenidos ajustando el monocromador de emisión a una λ inicial de excitación de 365 nm y haciendo un barrido de la emisión entre 380 y 720 nm en incrementos de 1 nm, ajustando en el monocromador de emisión el valor máximo de λ obtenido para obtener el espectro de PL-Ex realizando un barrido de 240 a $\lambda - 10$ nm en incrementos de 1 nm, repitiendo iterativamente el proceso. Para las mediciones de espectros no normalizados, se ajustó el mismo valor de fotomultiplicador para todos los compuestos a comparar, según la emisión más intensa sin que ésta excediera 3×10^6 CPS.

Las mediciones de matrices excitación-emisión (PL-ExEm) se realizaron con el voltaje del fotomultiplicador en 600 V y con enmascaramiento Rayleigh de segundo orden para ocultar señales de emisión en $2\lambda_{\text{excitación}}$ mediante la suspensión de lecturas en el intervalo $2\lambda \pm 5$ nm, obteniendo espectros de emisión de 390 a 700 nm en incrementos de 2 nm en cada posición del monocromador de excitación, el cual se empleó en el rango de 270 a 382 nm en incrementos de 4 nm (29 espectros por corrida).

Las mediciones de PLQY fueron obtenidas por un proveedor externo en un equipo Fluoromax Plus-P de Horiba Scientific, equipado con una lámpara de Xe de 150W empleando una esfera integradora *K-Sphere* y sulfato de bario en polvo como blanco.

Para los experimentos de *time-resolved PL*, se utilizó el mismo equipo Fluoromax Plus-P excitando la muestra con una lámpara Delta Diode-370 en 370 nm, usando el detector en modo de conteo de fotones.

Capítulo 7

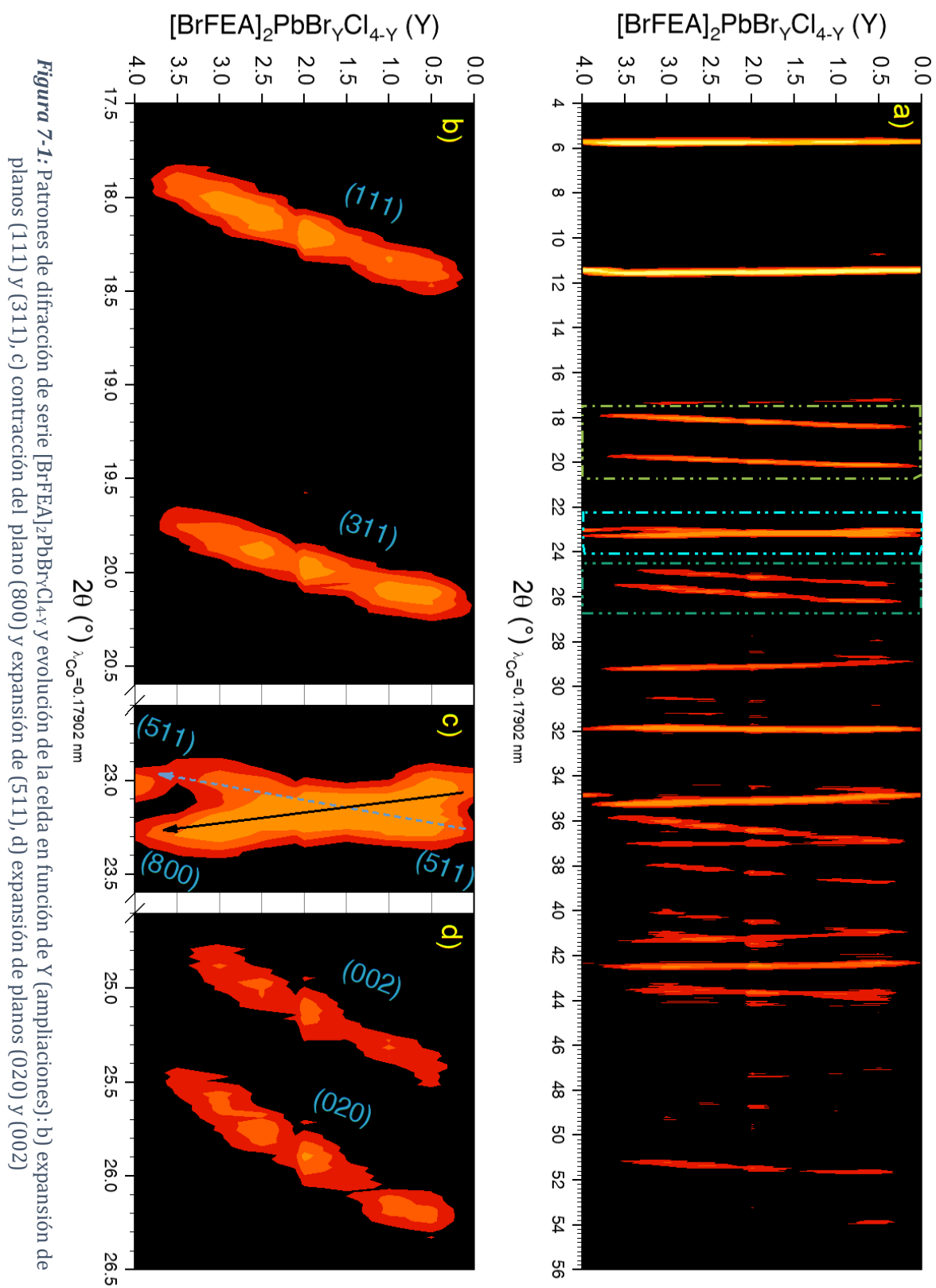
Anexos

7.1 Tablas

Tabla 7-1: Datos cristalográficos de los compuestos [BrFEA]₂PbCl₄ y [BrFEA]₂PbBr₄

Compuesto	[BrFEA] ₂ PbCl ₄	[BrFEA] ₂ PbBr ₄
Fórmula	C ₁₆ H ₂₂ Br ₂ Cl ₄ N ₂ Pb	C ₁₆ H ₂₂ Br ₆ N ₂ Pb
Fórmula de la fracción	PbCl ₄ , (C ₈ H ₁₁ BrN) ₂	PbBr ₄ , (C ₈ H ₁₁ BrN) ₂
Peso fórmula	751.16	929.00
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Fmm2</i>	<i>Fmm2</i>
Temperatura, K	100(2)	100(2)
Longitud de onda (λ), Å	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	35.563(2)	35.0616(14)
<i>b</i> , Å	7.7808(2)	8.0893(3)
<i>c</i> , Å	8.0496(2)	8.3353(3)
α, deg	90	90
β, deg	90	90
γ, deg	90	90
<i>V</i> , Å ³	2230.3(2)	2364.09(15)
<i>Z</i>	4	4
ρ, g cm ⁻³	2.237	2.610
μ, mm ⁻¹	11.631	17.281
<i>F</i> (000)	1408	1696
Tamaño del cristal, mm ³	0.275×0.162×0.087	0.169×0.139×0.048
Rango de colección, θ	2.291 a 30.488	2.324 a 32.570
Rango de índices	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 50 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-52 ≤ <i>h</i> ≤ 52 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
No. de reflexiones colectadas	4995	18034
No. de reflexiones indep. (<i>R</i> _{int})	1736 (0.0224)	2317 (0.0139)
No. de datos/restricciones/parámetros	1736 / 1 / 78	2317 / 867 / 198
Bondad de ajuste en <i>F</i> ²	1.04.	1.060
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0254, 0.0633	0.0122, 0.0312
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (todos los datos)	0.0254, 0.0633	0.0123, 0.0312
Parámetro de Flack	-0.012(9)	0.473(15)
Diferencia máxima pico/hueco, e Å ⁻³	1.836 / -1.531	0.712 / -0.611
^a <i>R</i> ₁ = Σ <i>F</i> ₀ - <i>F</i> _c /Σ <i>F</i> ₀ . ^b <i>wR</i> ₂ = [Σ <i>w</i> (<i>F</i> ₀ ² - <i>F</i> _c ²)/Σ(<i>F</i> ₀ ²) ²] ^{1/2}		

7.2 Figuras



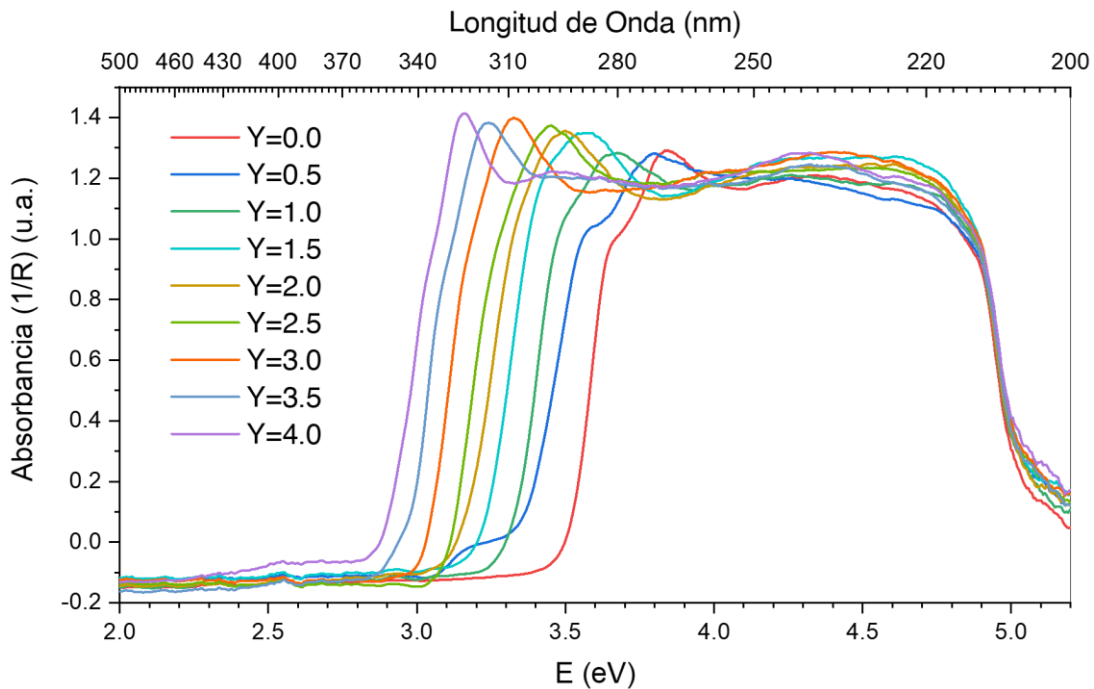


Figura 7-2: Espectros de absorbancia de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

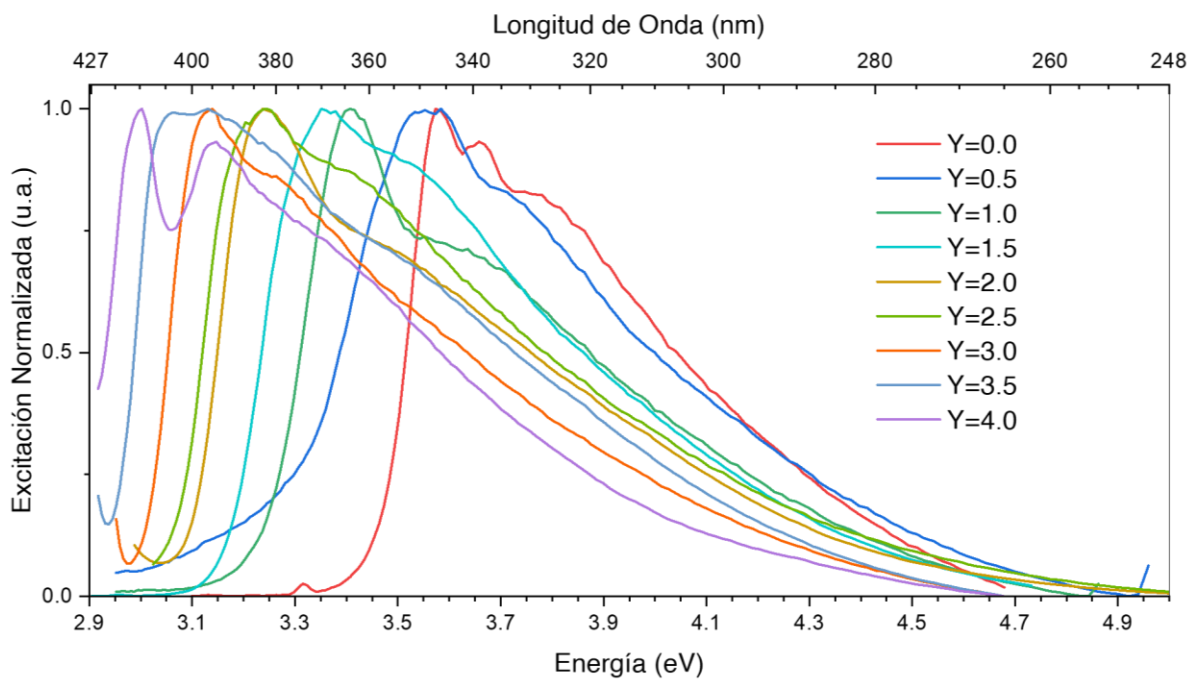


Figura 7-3: Espectros de excitación de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

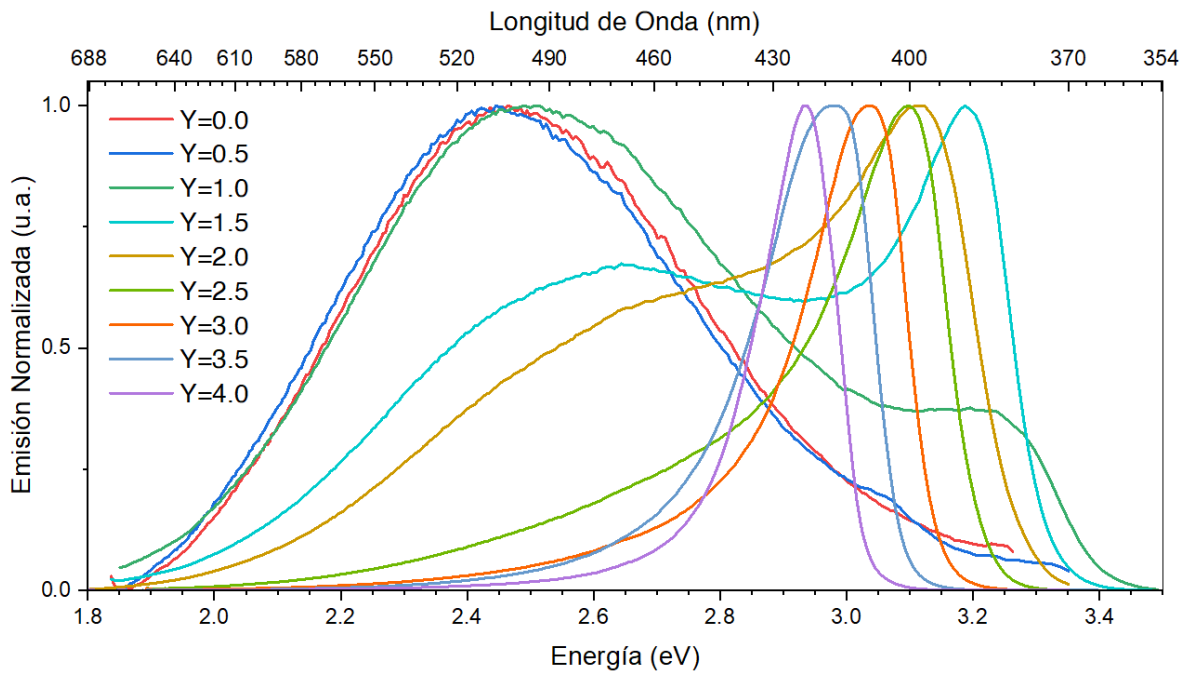


Figura 7-4: Espectros de emisión normalizados de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$

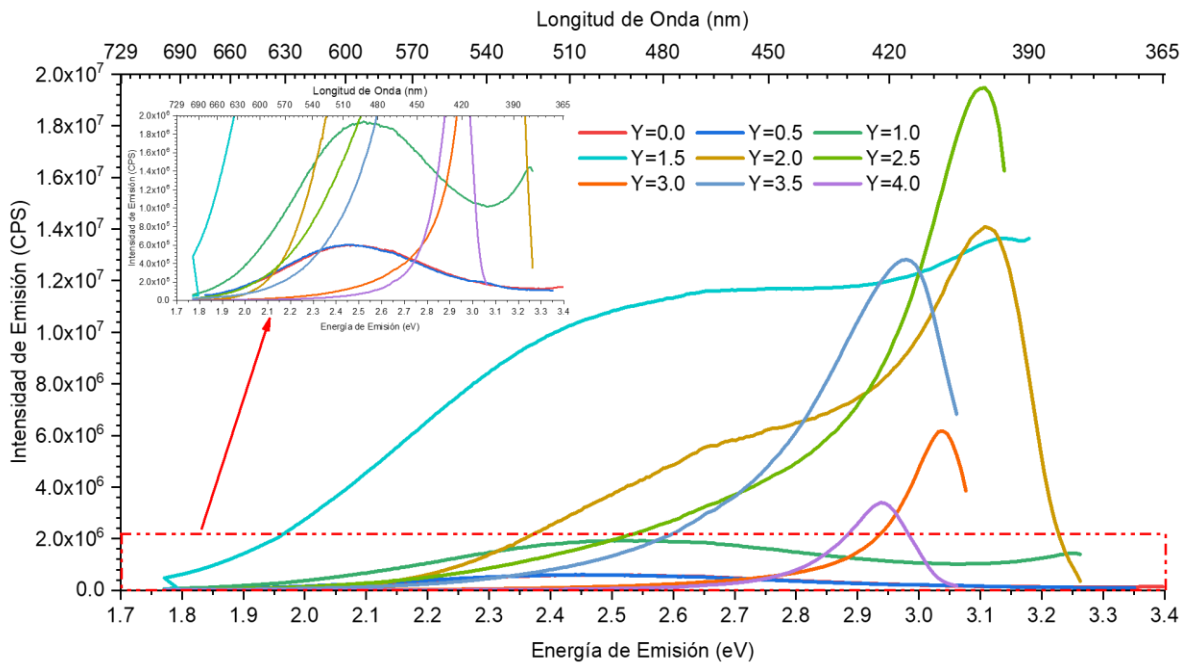


Figura 7-5: Espectros de emisión "incompletos" de serie $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$, ampliación para $Y = 0.0, 0.5$ y 1.0

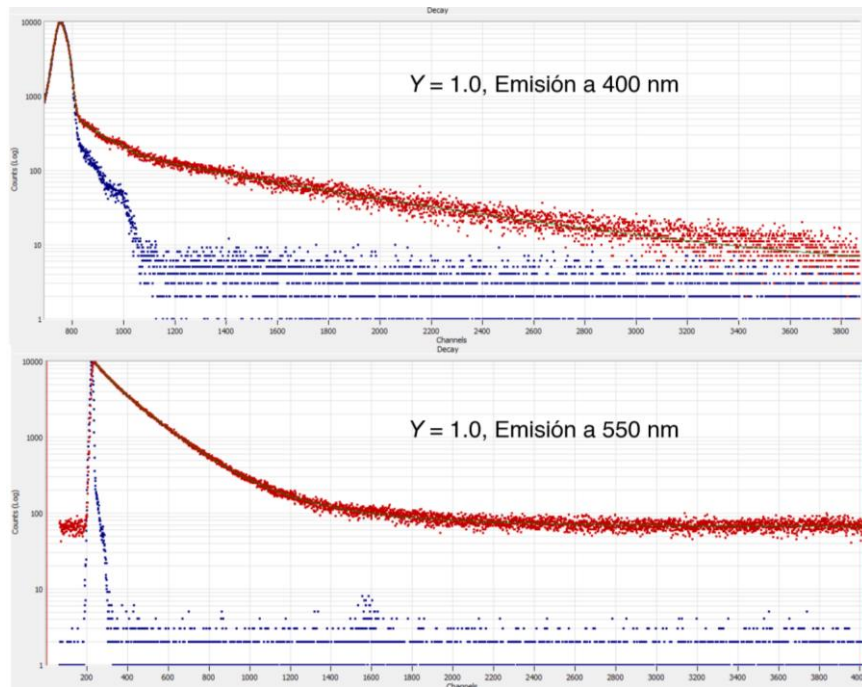


Figura 7-6: Experimentos de *time-resolved PL* para $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBrCl}_3$

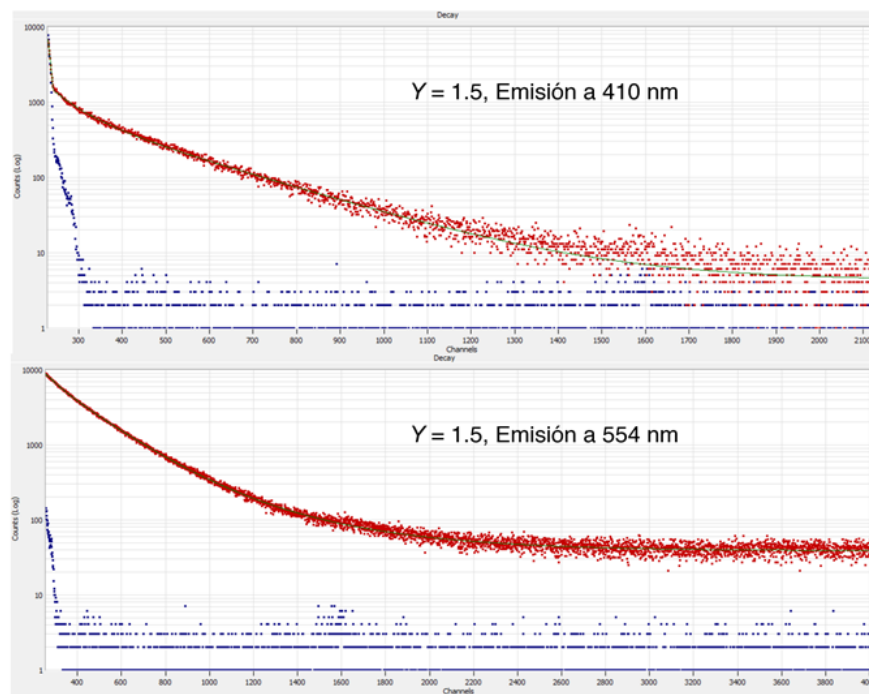


Figura 7-7: Experimentos de *time-resolved PL* para $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_{1.5}\text{Cl}_{2.5}$

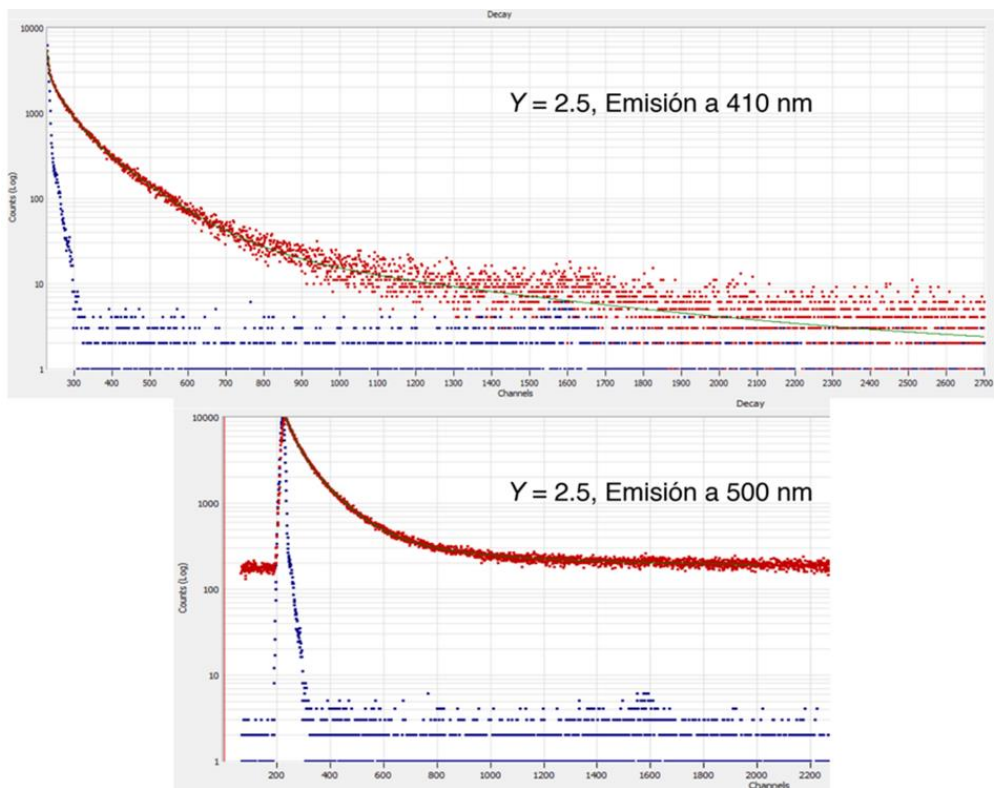


Figura 7-8: Experimentos de *time-resolved PL* para $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_{2.5}\text{Cl}_{1.5}$

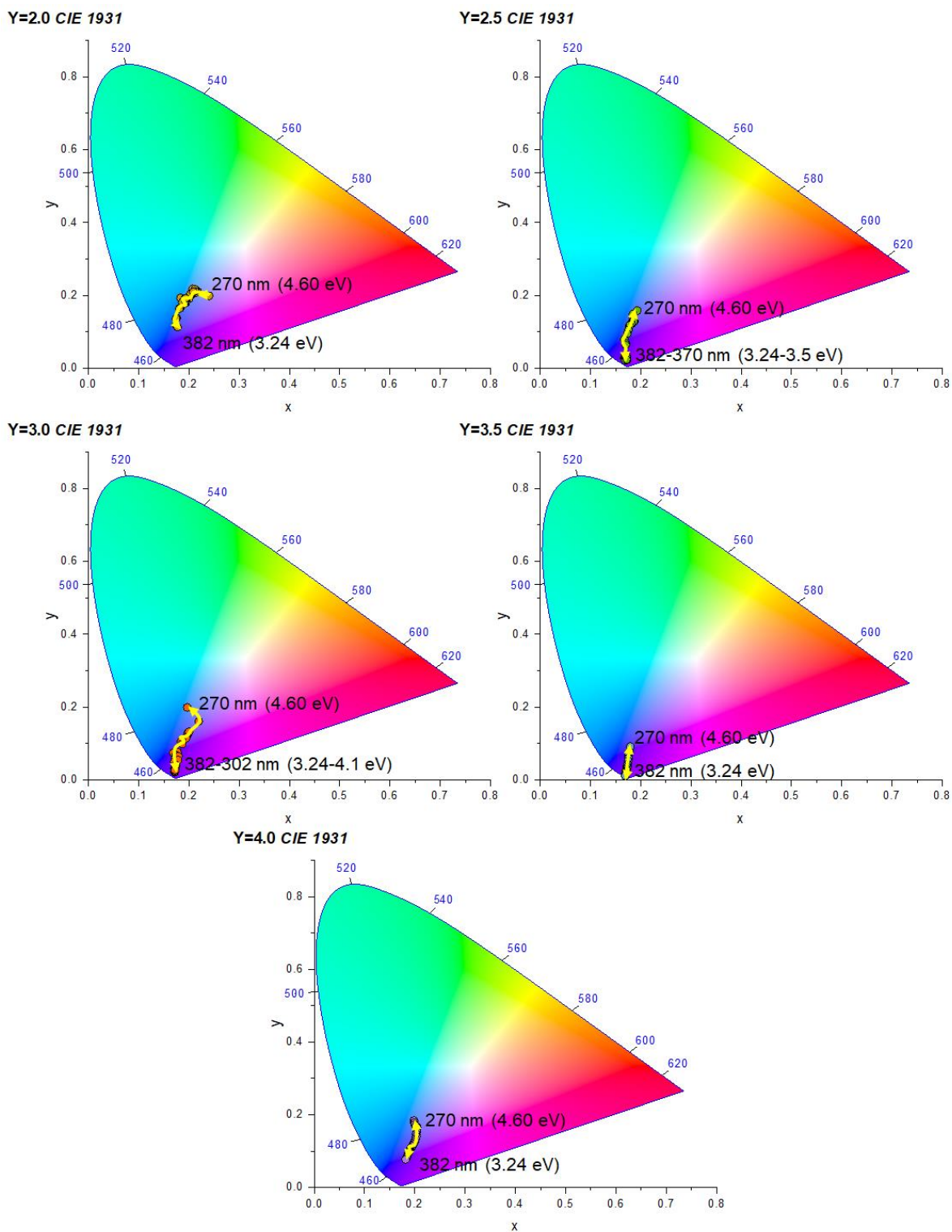


Figura 7-9: Evolución del color en el sistema CIE 1931 en función de la energía de excitación irradiada sobre $[\text{BrFEA}]_2\text{PbBr}_Y\text{Cl}_{4-Y}$ ($Y=2.0$ a 4.0)

Referencias

- (1) *World Energy Resources | 2016.*
- (2) Energy - United Nations Sustainable Development
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/> (Visitado en 21, 2020).
- (3) BP. *Full Report – BP Statistical Review of World Energy 2019.*
- (4) Chen, P. Y.; Chen, S. T.; Hsu, C. S.; Chen, C. C. Modeling the Global Relationships among Economic Growth, Energy Consumption and CO2 Emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 420–431. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.074>.
- (5) How much electricity is used for lighting in the United States? - FAQ - U.S. Energy Information Administration (EIA) <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=99&t=3> (Visitado en Abril 21, 2020).
- (6) Zisis, G. Energy Consumption and Environmental and Economic Impact of Lighting: The Current Situation. In *Handbook of Advanced Lighting Technology*; Springer International Publishing, 2016; pp 1–13. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00295-8_40-1.
- (7) Lighting – Tracking Buildings – Analysis - IEA <https://www.iea.org/reports/tracking-buildings/lighting> (Visitado en Abril 21, 2020).
- (8) Light and the Origin of Artificial Lighting. In *Studies in Inorganic Chemistry*; 1993; Vol. 17, pp 1–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-81709-9.50007-0>.
- (9) México apagará los focos incandescentes
<https://expansion.mx/economia/2013/05/30/mexico-prohibira-focos-incandescentes> (Visitado en Abril 21, 2020).
- (10) Revolution in Lamps: A Chronicle of 50 Years of Progress - Raymond Kane, Heinz Sell - Google Libros
https://books.google.com.mx/books?id=klE5qGAltjAC&pg=PA75&hl=es&source=gbs_to_c_r&cad=4#v=onepage&q&f=false (Visitado en Abril 22, 2020).
- (11) The Chemistry of Artificial Lighting Devices: Lamps, Phosphors and Cathodes - Richard C. Ropp - Google Books
<https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=eaj8BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&q=evolution+of+artificial+lighting&ots=->

S3rQS69OM&sig=QpDT4UyI_iI9ZtmJfxiTRYMKU48#v=onepage&q=evolution%20of%20artificial%20lighting&f=false (Visitado en Abril 21, 2020).

- (12) Luminescence | physics | Britannica
<https://www.britannica.com/science/luminescence/Luminescent-materials-and-phosphor-chemistry> (Visitado en Abril 21, 2020).
- (13) Interface - Summer 1998
https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum98/if_sum98.htm (Visitado en 21, 2020).
- (14) Learn about CFLs | Products | ENERGY STAR
https://www.energystar.gov/products/lighting_fans/light_bulbs/learn_about_cfls
(Visitado en Abril 22, 2020).
- (15) US EPA, O. What Are the Connections between Mercury and CFLs?
- (16) Smith, N. A. Lighting. *Electrical Engineer's Reference Book: Sixteenth Edition* **2003**, 1–31.
<https://doi.org/10.1016/B978-075064637-6/50021-6>.
- (17) Lozano, G.; Rk Rodriguez, S.; Verschuuren, M. A.; Rivas, J. G. Metallic Nanostructures for Efficient LED Lighting. *Light: Science & Applications* **2016**, 5, e16080.
<https://doi.org/10.1038/lssa.2016.80>.
- (18) Lehovec, K.; Accardo, C. A.; Jamgochian, E. Injected Light Emission of Silicon Carbide Crystals. *Physical Review* **1951**, 83 (3), 603–607.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.603>.
- (19) Zissis, G.; Shchekin, O.; Craford, M. G. Handbook of Advanced Lighting Technology. *Handbook of Advanced Lighting Technology* **2014**, 1–13. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00295-8>.
- (20) Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes 3rd Edition*.
- (21) The 2014 Nobel Prize in Physics - Press release
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/press-release/> (Visitado en Abril 24, 2020).
- (22) El-Ghoroury, H. S.; Yeh, M.; Chen, J. C.; Li, X.; Chuang, C. L. Growth of Monolithic Full-Color GaN-Based LED with Intermediate Carrier Blocking Layers. *AIP Advances* **2016**, 6 (7), 075316. <https://doi.org/10.1063/1.4959897>.
- (23) Yang, X.; Xu, X.; Zhou, G. Recent Advances of the Emitters for High Performance Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3 (5), 913–944. <https://doi.org/10.1039/c4tc02474e>.

- (24) Hu, T.; Smith, M. D.; Dohner, E. R.; Sher, M.-J. J.; Wu, X.; Trinh, M. T.; Fisher, A.; Corbett, J.; Zhu, X.-Y. Y.; Karunadasa, H. I.; Lindenberg, A. M. Mechanism for Broadband White-Light Emission from Two-Dimensional (110) Hybrid Perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (12), 2258–2263. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00793>.
- (25) Smith, M. D.; Connor, B. A.; Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (5), 3104–3139. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00477>.
- (26) Zhao, M.; Xia, Z.; Huang, X.; Ning, L.; Gautier, R.; Molokeev, M. S.; Zhou, Y.; Chuang, Y. C.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Poepelmeier, K. R. Li Substituent Tuning of LED Phosphors with Enhanced Efficiency, Tunable Photoluminescence, and Improved Thermal Stability. *Science Advances* **2019**, *5* (1), eaav0363. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0363>.
- (27) Yazdan Mehr, M.; Bahrami, A.; van Driel, W. D.; Fan, X. J.; Davis, J. L.; Zhang, G. Q. Degradation of Optical Materials in Solid-State Lighting Systems. *International Materials Reviews* **2020**, *65* (2), 102–128. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1565716>.
- (28) Mitchell, B.; Wei, R.; Takatsu, J.; Timmerman, D.; Gregorkiewicz, T.; Zhu, W.; Ichikawa, S.; Tatebayashi, J.; Fujiwara, Y.; Dierolf, V. Color-Tunability in GaN LEDs Based on Atomic Emission Manipulation under Current Injection. *ACS Photonics* **2019**, *6* (5), 1153–1161. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b01461>.
- (29) Lu, F.; Xiao, T.; Lin, J.; Ning, Z.; Long, Q.; Xiao, L.; Huang, F.; Wang, W.; Xiao, Q.; Lan, X.; Chen, H. Resources and Extraction of Gallium: A Review. *Hydrometallurgy* **2017**, *174*, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.010>.
- (30) Zhu, D.; Humphreys, C. J. Solid-State Lighting Based on Light Emitting Diode Technology. In *Optics in Our Time*; Springer International Publishing, 2016; pp 87–118. https://doi.org/10.1007/978-3-319-31903-2_5.
- (31) Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-Inorganic Electronics. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45* (1), 29–45. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>.
- (32) Chwalek, J.; Goldberg, D. J. Light-Emitting Diodes. In *Dermatologic Surgery: Step by Step*; Wiley-Blackwell, 2012; pp 382–386. <https://doi.org/10.1002/9781118412633.ch53>.
- (33) Rocanova, R.; Yangui, A.; Seo, G.; Creason, T. D.; Wu, Y.; Kim, D. Y.; Du, M.-H.; Saparov, B. Bright Luminescence from Nontoxic CsCu₂X₃ (X = Cl, Br, I). *ACS Materials Letters* **2019**, *1* (4), 459–465. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00274>.
- (34) Liang, D.; Peng, Y.; Fu, Y.; Shearer, M. J.; Zhang, J.; Zhai, J.; Zhang, Y.; Hamers, R. J.; Andrew, T. L.; Jin, S. Color-Pure Violet-Light-Emitting Diodes Based on Layered Lead

Halide Perovskite Nanoplates. *ACS Nano* **2016**, *10* (7), 6897–6904.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02683>.

- (35) Thirumal, K.; Chong, W. K.; Xie, W.; Ganguly, R.; Muduli, S. K.; Sherburne, M.; Asta, M.; Mhaisalkar, S.; Tze; Sum, C.; Han; Soo, S.; Mathews, N.; Sum, T. C.; Soo, H. sen; Mathews, N. Morphology-Independent Stable White-Light Emission from Self-Assembled Two-Dimensional Perovskites Driven by Strong Exciton-Phonon Coupling to the Organic Framework. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (9), 3947–3953.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00073>.
- (36) Mao, J.; Lin, H.; Ye, F.; Qin, M.; Burkhartsmeier, J. M.; Zhang, H.; Lu, X.; Wong, K. S.; Choy, W. C. H. All-Perovskite Emission Architecture for White Light-Emitting Diodes. *ACS Nano* **2018**, *12* (10), 10486. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06196>.
- (37) Ortiz-Cervantes, C.; Carmona-Monroy, P.; Solis-Ibarra, D. Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or Not 2D? *ChemSusChem* **2019**, *12* (8), 1560–1575.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802992>.
- (38) 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. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (15), 9291–9302. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01094>.
- (39) 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 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_4\text{Pb}_3\text{Br}_{10-x}\text{Cl}_x$. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (34), 11956–11963. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06143>.
- (40) Ganose, A. M.; Savory, C. N.; Scanlon, D. O. Beyond Methylammonium Lead Iodide: Prospects for the Emergent Field of ns^2 Containing Solar Absorbers. *Chemical Communications* **2017**, *53* (1), 20–44. <https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>.
- (41) Cai, P.; Wang, X.; Seo, H. J.; Yan, X. Bluish-White-Light-Emitting Diodes Based on Two-Dimensional Lead Halide Perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_2\text{Br}_2$. *Applied Physics Letters* **2018**, *112* (15), 26–31. <https://doi.org/10.1063/1.5023797>.
- (42) Yang, S.; Wang, Y.; Liu, P.; Cheng, Y. B.; Zhao, H. J.; Yang, H. G. Functionalization of Perovskite Thin Films with Moisture-Tolerant Molecules. *Nature Energy* **2016**, *1* (2), 1–7. <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2015.16>.
- (43) Zhang, F.; Lu, H.; Tong, J.; Berry, J. J.; Beard, M. C.; Zhu, K. Advances in Two-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Perovskites. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13*, 1154–1186. <https://doi.org/10.1039/c9ee03757h>.

- (44) Etgar, L. The Merit of Perovskite's Dimensionality; Can This Replace the 3D Halide Perovskite? *Energy and Environmental Science* **2018**, *11* (2), 234–242. <https://doi.org/10.1039/c7ee03397d>.
- (45) Correa-Baena, J.-P.; Saliba, M.; Buonassisi, T.; Grätzel, M.; Abate, A.; Tress, W.; Hagfeldt, A. Promises and Challenges of Perovskite Solar Cells. *Science* **2017**, *358* (6364), 739–744.
- (46) Stylianakis, M. M.; Maksudov, T.; Panagiotopoulos, A.; Kakavelakis, G.; Petridis, K. Inorganic and Hybrid Perovskite Based Laser Devices: A Review. *Materials* **2019**, *16* (6), 1–28. <https://doi.org/10.3390/ma12060859>.
- (47) Gebhardt, J.; Rappe, A. M. Mix and Match: Organic and Inorganic Ions in the Perovskite Lattice. *Advanced Materials* **2019**, *31* (47), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.201802697>.
- (48) Mao, L.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Hybrid Halide Perovskites: Principles and Promises. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (3), 1171–1190. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10851>.
- (49) Saporov, B.; Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (7), 4558–4596. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>.
- (50) Fu, Y.; Hautzinger, M. P.; Luo, Z.; Wang, F.; Pan, D.; Aristov, M. M.; Guzei, I. A.; Pan, A.; Zhu, X.; Jin, S. Incorporating Large A Cations into Lead Iodide Perovskite Cages: Relaxed Goldschmidt Tolerance Factor and Impact on Exciton-Phonon Interaction. *ACS Central Science* **2019**, *5* (8), 1377–1386. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00367>.
- (51) Boix, P. P.; Nonomura, K.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Current Progress and Future Perspectives for Organic/Inorganic Perovskite Solar Cells. *Materials Today* **2014**, *17* (1), 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.12.002>.
- (52) Franssen, W. M. J.; Kentgens, A. P. M. Solid-State NMR of Hybrid Halide Perovskites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2019**, *100* (March), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.03.005>.
- (53) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Noel, N. K.; Habisreutinger, S. N.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (20), 1500963. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500963>.
- (54) Vargas, B.; Torres-Cadena, R.; Reyes-Castillo, D. T.; Rodríguez-Hernández, J.; Gembicky, M.; Menéndez-Proupin, E.; Solis-Ibarra, D. Chemical Diversity in Lead-Free, Layered

- Double Perovskites: A Combined Experimental and Computational Approach. *Chemistry of Materials* **2020**, *32* (1), 424–429. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04021>.
- (55) Li, C.; Lu, X.; Ding, W.; Feng, L.; Gao, Y.; Guo, Z. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **2008**, *64* (6), 702–707. <https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- (56) Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Emsley, L. Phase Segregation in Cs-, Rb- and K-Doped Mixed-Cation (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ Hybrid Perovskites from Solid-State NMR. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (40), 14173–14180. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07223>.
- (57) Wells, H. L. Über Die Cäsium- Und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1893**, *3* (1), 195–210. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>.
- (58) Møller, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cesium Plumbahalides. *Nature* **1958**, *182* (4647), 1436. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>.
- (59) Bi, C.; Wang, S.; Wen, W.; Yuan, J.; Cao, G.; Tian, J. Room-Temperature Construction of Mixed-Halide Perovskite Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (9), 5151–5160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12607>.
- (60) Smith, M. D.; Karunadasa, H. I. White-Light Emission from Layered Halide Perovskites. *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51* (3), 619–627. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00433>.
- (61) Straus, D. B.; Kagan, C. R. Electrons, Excitons, and Phonons in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: Connecting Structural, Optical, and Electronic Properties. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (6), 1434–1447. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00201>.
- (62) He, X.; Qiu, Y.; Yang, S. Fully-Inorganic Trihalide Perovskite Nanocrystals: A New Research Frontier of Optoelectronic Materials. *Advanced Materials* **2017**, *29* (32), 1700775. <https://doi.org/10.1002/adma.201700775>.
- (63) Brandt, R. E.; Stevanović, V.; Ginley, D. S.; Buonassisi, T. Identifying Defect-Tolerant Semiconductors with High Minority-Carrier Lifetimes: Beyond Hybrid Lead Halide Perovskites. *MRS Communications* **2015**, *5* (2), 265–275. <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.26>.
- (64) Rosales, B. A.; Hanrahan, M. P.; Boote, B. W.; Rossini, A. J.; Smith, E. A.; Vela, J. Lead Halide Perovskites: Challenges and Opportunities in Advanced Synthesis and

Spectroscopy. *ACS Energy Letters* **2017**, *2* (4), 906–914.
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00674>.

- (65) Lee, J. H.; Bristowe, N. C.; Lee, J. H.; Lee, S. H.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K.; Jang, H. M. Resolving the Physical Origin of Octahedral Tilting in Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (12), 4259–4266. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00968>.
- (66) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (17), 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (67) Das, C.; Wussler, M.; Hellmann, T.; Mayer, T.; Jaegermann, W. In Situ XPS Study of the Surface Chemistry of MAPI Solar Cells under Operating Conditions in Vacuum. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (25), 17180–17187.
<https://doi.org/10.1039/c8cp01259h>.
- (68) Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, Ein Pb (II)-System Mit Kubischer Perowskitstruktur. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1978**, *1445* (August), 1443–1445.
- (69) Weber, O. J.; Marshall, K. L.; Dyson, L. M.; Weller, M. T. Structural Diversity in Hybrid Organic-Inorganic Lead Iodide Materials. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2015**, *71*, 668–678.
<https://doi.org/10.1107/S2052520615019885>.
- (70) Marchenko, E. I.; Fateev, S. A.; Petrov, A. A.; Goodilin, E. A.; Eremin, N. N.; Tarasov, A. B. Transferable Approach of Semi-Empirical Modeling of Disordered Mixed-Halide Hybrid Perovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$: Prediction of Thermodynamic Properties, Phase Stability, and Deviations from Vegard's Law. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (42), 26036–26040. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08995>.
- (71) Barth, S.; Hernandez-Ramirez, F.; Holmes, J. D.; Romano-Rodriguez, A. Synthesis and Applications of One-Dimensional Semiconductors. *Progress in Materials Science*. Pergamon August 1, 2010, pp 563–627. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.02.001>.
- (72) Katan, C.; Mercier, N.; Even, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chemical Reviews* **2019**, *119* (5), 3140–3192. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00417>.
- (73) Saidaminov, M. I.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Low-Dimensional-Networked Metal Halide Perovskites: The next Big Thing. *ACS Energy Letters* **2017**, *2* (4), 889–896.
<https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00705>.
- (74) Leveillee, J.; Katan, C.; Even, J.; Ghosh, D.; Nie, W.; Mohite, A. D.; Tretiak, S.; Andréschleife, A.; Neukirch, A. J.; Schleife, A.; Neukirch, A. J. Tuning Electronic Structure

in Layered Hybrid Perovskites with Organic Spacer Substitution. *Nano Lett.* **2019**, *19* (12). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b03427>.

- (75) Paritmongkol, W.; Dahod, N. S.; Stollmann, A.; Mao, N.; Settens, C.; Zheng, S. L.; Tisdale, W. A. Synthetic Variation and Structural Trends in Layered Two-Dimensional Alkylammonium Lead Halide Perovskites. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (15), 5592–5607. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01318>.
- (76) Huang, P.; Kazim, S.; Wang, M.; Ahmad, S. Toward Phase Stability: Dion-Jacobson Layered Perovskite for Solar Cells. *ACS Energy Letters* **2019**, *4* (12), 2960–2974. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02063>.
- (77) Yuan, M.; Quan, L. N.; Comin, R.; Walters, G.; Sabatini, R.; Voznyy, O.; Hoogland, S.; Zhao, Y.; Beauregard, E. M.; Kanjanaboos, P.; Lu, Z.; Kim, D. H.; Sargent, E. H. Perovskite Energy Funnels for Efficient Light-Emitting Diodes. *Nature Nanotechnology* **2016**, *11* (10), 872–877. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.110>.
- (78) Even, J.; Pedesseau, L.; Katan, C. Understanding Quantum Confinement of Charge Carriers in Layered 2D Hybrid Perovskites. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (17), 3733–3741. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402428>.
- (79) Traore, B.; Pedesseau, L.; Assam, L.; Che, X.; Blancon, J. C.; Tsai, H.; Nie, W.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G.; Tretiak, S.; Mohite, A. D.; Even, J.; Kepenekian, M.; Katan, C. Composite Nature of Layered Hybrid Perovskites: Assessment on Quantum and Dielectric Confinements and Band Alignment. *ACS Nano* **2018**, *12* (4), 3321–3332. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08202>.
- (80) Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J. C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; Pedesseau, L.; Even, J.; Alam, M. A.; Gupta, G.; Lou, J.; Ajayan, P. M.; Bedzyk, M. J.; Kanatzidis, M. G.; Mohite, A. D. High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Perovskite Solar Cells. *Nature* **2016**, *536* (7616), 312–317. <https://doi.org/10.1038/nature18306>.
- (81) Yantara, N.; Jamaludin, N. F.; Febriansyah, B.; Bruno, A.; Tay, Y. B.; Mhaisalkar, S.; Mathews, N. Regulating Vertical Domain Distribution in Ruddlesden-Popper Perovskites for Electroluminescence Devices. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (24), 7949–7955. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b03057>.
- (82) Zibouche, N.; Islam, M. S. Structure–Electronic Property Relationships of 2D Ruddlesden–Popper Tin- and Lead-Based Iodide Perovskites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (13), 15328–15337. <https://doi.org/10.1021/acсами.0c03061>.

- (83) Chen, Y.; Sun, Y.; Peng, J.; Tang, J.; Zheng, K.; Liang, Z. 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. *Advanced Materials* **2018**, *30* (2), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.201703487>.
- (84) Fu, Y.; Jiang, X.; Li, X.; Traore, B.; Spanopoulos, I.; Katan, C.; Even, J.; Kanatzidis, M. G.; Harel, E. Cation Engineering in Two-Dimensional Ruddlesden-Popper Lead Iodide Perovskites with Mixed Large A-Site Cations in the Cages. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (8), 4008–4021. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13587>.
- (85) Oswald, I. W. H.; Koegel, A. A.; Neilson, J. R. General Synthesis Principles for Ruddlesden-Popper Hybrid Perovskite Halides from a Dynamic Equilibrium. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (23), 8606–8614. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03817>.
- (86) Hong, X.; Ishihara, T.; Nurmikko, A. Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI₄-Based Layered Semiconductors. *Physical Review B* **1992**, *45* (12), 6961–6964. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.6961>.
- (87) Li, X.; Ke, W.; Traoré, B.; Guo, P.; Hadar, I.; Kepenekian, M.; Even, J.; Katan, C.; Stoumpos, C. C.; Schaller, R. D.; Kanatzidis, M. G. Two-Dimensional Dion-Jacobson Hybrid Lead Iodide Perovskites with Aromatic Diammonium Cations. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (32), 12880–12890. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06398>.
- (88) Mao, L.; Ke, W.; Pedesseau, L.; Wu, Y.; Katan, C.; Even, J.; Wasielewski, M. R.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Hybrid Dion-Jacobson 2D Lead Iodide Perovskites. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (10), 3775–3783. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00542>.
- (89) Mao, L.; Teicher, S. M. L.; Stoumpos, C. C.; Kennard, R. M.; Decrescent, R. A.; Wu, G.; Schuller, J. A.; Chabynyc, M. L.; Cheetham, A. K.; Seshadri, R. Chemical and Structural Diversity of Hybrid Layered Double Perovskite Halides. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (48), 19099–19109. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09945>.
- (90) Shi, P. P.; Lu, S. Q.; Song, X. J.; Chen, X. G.; Liao, W. Q.; Li, P. F.; Tang, Y. Y.; Xiong, R. G. Two-Dimensional Organic-Inorganic Perovskite Ferroelectric Semiconductors with Fluorinated Aromatic Spacers. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (45), 18334–18340. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10048>.
- (91) Baranowski, M.; Plochocka, P. Excitons in Metal-Halide Perovskites. *Advanced Energy Materials* **2020**, *1903659*. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903659>.
- (92) Exciton | physics | Britannica <https://www.britannica.com/science/exciton> (Visitado en Jun 19, 2020).

- (93) Droseros, N.; Tsokkou, D.; Banerji, N. Photophysics of Methylammonium Lead Tribromide Perovskite: Free Carriers, Excitons, and Sub-Bandgap States. *Advanced Energy Materials* **2020**, *1903258*, 1–17. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903258>.
- (94) Zhang, Y.; Wang, R.; Li, Y.; Wang, Z.; Hu, S.; Yan, X.; Zhai, Y.; Zhang, C.; Sheng, C. X. Optical Properties of Two-Dimensional Perovskite Films of $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (1), 13–19. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03458>.
- (95) Du, M. H. Microscopic Origin of Multiple Exciton Emission in Low-Dimensional Lead Halide Perovskites. *Journal of Chemical Physics* **2019**, *151* (18), 181101. <https://doi.org/10.1063/1.5127933>.
- (96) Mauck, C. M.; Tisdale, W. A. Excitons in 2D Organic–Inorganic Halide Perovskites. *Trends in Chemistry* **2019**, *1* (4), 380–393. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.003>.
- (97) Williams, R. T.; Song, K. S. The Self-Trapped Exciton. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1990**, *51* (7), 679–716. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90144-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90144-5).
- (98) Li, J.; Ma, J.; Cheng, X.; Liu, Z.; Chen, Y.; Li, D. Anisotropy of Excitons in Two-Dimensional Perovskite Crystals. *ACS Nano* **2020**, *14* (2), 2156–2161. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08975>.
- (99) Lekina, Y.; Shen, Z. X. Excitonic States and Structural Stability in Two-Dimensional Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2019**, *4* (2), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.03.005>.
- (100) Kumawat, N. K.; Liu, X. K.; Kabra, D.; Gao, F. Blue Perovskite Light-Emitting Diodes: Progress, Challenges and Future Directions. *Nanoscale* **2019**, *11* (5), 2109–2120. <https://doi.org/10.1039/c8nr09885a>.
- (101) Wang, N.; Cheng, L.; Ge, R.; Zhang, S.; Miao, Y.; Zou, W.; Yi, C.; Sun, Y.; Cao, Y.; Yang, R.; Wei, Y.; Guo, Q.; Ke, Y.; Yu, M.; Jin, Y.; Liu, Y.; Ding, Q.; Di, D.; Yang, L.; Xing, G.; Tian, H.; Jin, C.; Gao, F.; Friend, R. H.; Wang, J.; Huang, W. Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Self-Organized Multiple Quantum Wells. *Nature Photonics* **2016**, *10* (11), 699–704. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.185>.
- (102) Vashishtha, P.; Ng, M.; Shivarudraiah, S. B.; Halpert, J. E. High Efficiency Blue and Green Light-Emitting Diodes Using Ruddlesden-Popper Inorganic Mixed Halide Perovskites with Butylammonium Interlayers. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (1), 83–89. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02999>.

- (103) Hou, S.; Gangishetty, M. K.; Quan, Q.; Congreve, D. N. Efficient Blue and White Perovskite Light-Emitting Diodes via Manganese Doping. *Joule* **2018**, *2* (11), 2421–2433. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.005>.
- (104) Jung, M. H. White-Light Emission from the Structural Distortion Induced by Control of Halide Composition of Two-Dimensional Perovskites ((C₆H₅CH₂NH₃)₂PbBr_{4-x}Cl_x). *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (10), 6748–6757. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00145>.
- (105) Kepenekian, M.; Robles, R.; Katan, C.; Saponi, D.; Pedesseau, L.; Even, J. Rashba and Dresselhaus Effects in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: From Basics to Devices. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 11557–11567. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04409>.
- (106) Zhou, C.; Tian, Y.; Khabou, O.; Worku, M.; Zhou, Y.; Hurley, J.; Lin, H.; Ma, B. Manganese-Doped One-Dimensional Organic Lead Bromide Perovskites with Bright White Emissions. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9* (46), 40446–40451. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12456>.
- (107) Sun, Q.; Wang, S.; Zhao, C.; Leng, J.; Tian, W.; Jin, S. Excitation-Dependent Emission Color Tuning from an Individual Mn-Doped Perovskite Microcrystal. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (51), 20089–20096. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09143>.
- (108) Li, Q.; Liu, Y.; Chen, P.; Hou, J.; Sun, Y.; Zhao, G.; Zhang, N.; Zou, J.; Xu, J.; Fang, Y.; Dai, N. Excitonic Luminescence Engineering in Tervalent-Europium-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals and Their Temperature-Dependent Energy Transfer Emission Properties. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (50), 29044–29050. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10107>.
- (109) Jemli, K.; Audebert, P.; Galmiche, L.; Trippé-Allard, G.; Garrot, D.; Lauret, J. S.; Deleporte, E. Two-Dimensional Perovskite Activation with an Organic Luminophore. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7* (39), 21763–21769. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05279>.
- (110) Kawano, N.; Koshimizu, M.; Sun, Y.; Yahaba, N.; Fujimoto, Y.; Yanagida, T.; Asai, K. Effects of Organic Moieties on Luminescence Properties of Organic-Inorganic Layered Perovskite-Type Compounds. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (17), 9101–9106. <https://doi.org/10.1021/jp4114305>.
- (111) Boström, H. L. B.; Senn, M. S.; Goodwin, A. L. Recipes for Improper Ferroelectricity in Molecular Perovskites. *Nature Communications* **2018**, *9* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04764-x>.

- (112) Wang, H.; Wang, W.; Jin, W. J. σ -Hole Bond vs π -Hole Bond: A Comparison Based on Halogen Bond. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (9), 5072–5104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00527>.
- (113) Smith, M. D.; Watson, B. L.; Dauskardt, R. H.; Karunadasa, H. I. Broadband Emission with a Massive Stokes Shift from Sulfonium Pb–Br Hybrids. *Chem. Mater* **2017**, *29*, 7083–7087. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02594>.
- (114) Cortecchia, D.; Yin, J.; Petrozza, A.; Soci, C. White Light Emission in Low-Dimensional Perovskites. *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7* (17), 4956–4969. <https://doi.org/10.1039/c9tc01036j>.
- (115) Quan, L. N.; García de Arquer, F. P.; Sabatini, R. P.; Sargent, E. H. Perovskites for Light Emission. *Advanced Materials* **2018**, *30* (45), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201801996>.
- (116) 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. *Chemical Science* **2017**, *8* (6), 4497–4504. <https://doi.org/10.1039/c7sc01590a>.
- (117) Cortecchia, D.; Neutzner, S.; Kandada, A. R. S.; Mosconi, E.; Meggiolaro, D.; de Angelis, F.; Soci, C.; Petrozza, A. Broadband Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites: The Role of Structural Deformation. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (1), 39–42. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10390>.
- (118) Zhou, G.; Li, M.; Zhao, J.; Molokeev, M. S.; Xia, Z. Single-Component White-Light Emission in 2D Hybrid Perovskites with Hybridized Halogen Atoms. *Advanced Optical Materials* **2019**, *7* (24), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adom.201901335>.
- (119) Philippe, B.; Jacobsson, T. J.; Correa-Baena, J.-P.; Jena, N. K.; Banerjee, A.; Chakraborty, S.; Cappel, U. B.; Ahuja, R.; Hagfeldt, A.; Odelius, M.; Rensmo, H.; Kan Rensmo, H.; Rensmo, H.; Kan Rensmo, H. Valence Level Character in a Mixed Perovskite Material and Determination of the Valence Band Maximum from Photoelectron Spectroscopy: Variation with Photon Energy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (48), 26655–26666. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08948>.
- (120) Sakai, K. I.; Takemura, M.; Kawabe, Y. Lead Chloride-Based Layered Perovskite Incorporated with an Excited State Intramolecular Proton Transfer Dye. *Journal of Luminescence* **2010**, *130* (12), 2505–2507. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.026>.
- (121) Takagi, H.; Kunugita, H.; Ema, K. Influence of the Image Charge Effect on Excitonic Energy Structure in Organic-Inorganic Multiple Quantum Well Crystals. *Physical Review*

B - Condensed Matter and Materials Physics **2013**, *87* (12), 125421.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125421>.

- (122) 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. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (40), 13078–13088. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08691>.
- (123) Kitazawa, N. Excitons in Two-Dimensional Layered Perovskite Compounds: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{Br},\text{I})_4$ and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{Cl},\text{Br})_4$. *Materials Science and Engineering B* **1997**, *49* (3), 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00132-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00132-3).
- (124) Gautier, R.; Paris, M.; Massuyeau, F. Exciton Self-Trapping in Hybrid Lead Halides: Role of Halogen. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (32), 12619–12623. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04262>.
- (125) Cai, P.; Huang, Y.; Seo, H. J. Anti-Stokes Ultraviolet Luminescence and Exciton Detrapping in the Two-Dimensional Perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10* (14), 4095–4102. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01604>.
- (126) Lin, H.; Zhou, C.; Tian, Y.; Siegrist, T.; Ma, B. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Letters* **2018**, *3* (1), 54–62. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00926>.
- (127) Zhang, X.; Wu, G.; Fu, W.; Qin, M.; Yang, W.; Yan, J.; Zhang, Z.; Lu, X.; Chen, H. Orientation Regulation of Phenylethylammonium Cation Based 2D Perovskite Solar Cell with Efficiency Higher Than 11%. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (14), 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702498>.