



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis de perovskitas Ruddlesden-Popper que incorporan un  
diino conjugado*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Jessica Itxel Vasquez Matías



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** M. C. José Manuel Méndez Stivalet

**VOCAL:** Dr. David Diaz

**SECRETARIO:** Dr. Diego Solís Ibarra

**1° SUPLENTE:** Dr. Alfonso Ramon García Márquez

**2° SUPLENTE:** Dr. Guillermo Santana Rodríguez

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL LABORATORIO E-008 DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Diego Solís Ibarra

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dra. María del Carmen Ortiz Cervantes

**SUSTENTANTE (S):**

Jessica Itxel Vasquez Matías



*“La manzana no puede ser vuelta a poner de nuevo en el árbol del conocimiento; una vez que empezamos a ver, estamos condenados y enfrentados a buscar la fuerza para ver más, no menos”.*

**Arthur Miller**



---

## AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco a CONACyT por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo dentro del proyecto de Ciencia Básica A1-S-8729.

A la Universidad por la formación académica que me ha brindado, siendo uno de los resultados el desarrollo del presente trabajo.

Agradezco profundamente a mi asesor de tesis, el Dr. Diego Solís Ibarra por la guía, el tiempo y apoyo para la realización del proyecto. Así como a la Dra. Carmen Ortiz Cervantes, por toda su paciencia, ayuda y asesoría. Gracias a ambos por contagiarme su pasión por la ciencia.

A los miembros del Jurado, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Dr. David Díaz y Dr. Diego Solís Ibarra, por su tiempo para la revisión y los comentarios que ayudaron a la mejora de este escrito.

A los técnicos académicos del IIM-UNAM: a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su capacitación y apoyo en el manejo de equipos de Difracción de Rayos X, a la Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales por la obtención de análisis de TGA y DSC, al Q. Miguel Canseco por la asesoría para la obtención de espectros UV-vis y al Dr. Omar Novelo Peralta por la obtención de imágenes de SEM. Así como al Dr. David Díaz de la FQ-UNAM por el acceso para la obtención de espectros de fotoluminiscencia.

A mis compañeros de laboratorio: Denisse, German, Carina, Brenda, Priscila y Julio, así como a Diana, Dulce, Karla, Raúl, y Paulina, por hacer el trabajo más ameno y contribuir con sus consejos y ayuda a la realización de este trabajo.

A los amigos que he ido sumando poco a poco a mi vida: Angelica, Brenda, Karen, Luz, Uriel, y a los que hicieron el paso por la universidad mucho más fácil: Perla, Rebeca, Norma, Jimena y Leo.

Finalmente, a mi familia, especialmente a mis papás, hermanas y abuelita. Ustedes me motivan a seguir siempre adelante.

*A mi familia, que ha estado siempre a mi  
lado en los momentos más complicados,  
pero también en los más felices.*



---

## CONTENIDO

---

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>2.1 PEROVSKITAS</b>	<b>4</b>
2.1.1 ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	4
2.1.2 PEROVSKITAS DE HALURO	5
2.1.3 PEROVSKITAS DE HALURO HÍBRIDAS	6
2.1.4 CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA	8
<b>2.2 PEROVSKITAS DE BAJA DIMENSIONALIDAD</b>	<b>9</b>
2.2.1 PEROVSKITAS 2D	11
2.2.2 PEROVSKITAS RUDDLESEN-POPPER	12
2.2.3 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DE PEROVSKITAS 2D	14
2.2.4 VENTAJAS DE PEROVSKITAS 2D	16
2.2.5 CELDAS DE PEROVSKITAS 2D	17
<b>2.3 CATIONES ORGÁNICOS EN PEROVSKITAS 2D</b>	<b>17</b>
2.3.1 INCORPORACIÓN DE DIACETILENOS	19
<b>3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	<b>22</b>
<b>3.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>22</b>
<b>3.2 OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>22</b>
<b>3.3 HIPÓTESIS</b>	<b>22</b>



<b>4. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
<b>4.1 CONSIDERACIONES GENERALES</b>	<b>23</b>
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
<b>4.2 METODOLOGÍA</b>	<b>25</b>
4.1.1. SÍNTESIS DE $(DDA)_2(MA)_{N-1}PB_{N-1}X_{3N+1}$	25
4.1.2 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $(DDA)_2(MA)_{N-1}PB_{N-1}X_{3N+1}$	29
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>30</b>
<b>5.1 OBTENCIÓN DE LA FAMILIA <math>(DDA)_2(MA)_{N-1}PB_{N-1}X_{3N+1}</math></b>	<b>30</b>
5.1.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	33
5.1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS	35
5.1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS	39
<b>5.2 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS</b>	<b>41</b>
5.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS	42
5.2.2 PROPIEDADES ÓPTICAS	43
<b>5.3 TRATAMIENTO TÉRMICO</b>	<b>49</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>53</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>56</b>

---

## Índice de figuras

---

<b>Figura 1</b> Gráfica de la evolución en el tiempo de las mejores eficiencias certificadas a nivel laboratorio para celdas solares basadas en silicio cristalino y perovskita. Datos de NREL, Golden, CO. <sup>8</sup> .....	2
<b>Figura 2.</b> Representación de la estructura perovskita con todos los átomos (izquierda) y evidenciando la red de octaedros (derecha).....	4
<b>Figura 3.</b> Estructura de MAPbI <sub>3</sub> .....	7
<b>Figura 4.</b> Configuraciones utilizadas en celdas solares de perovskita. ....	9
<b>Figura 5.</b> Estructuras cristalinas de a) CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> b) (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> c) (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NH <sub>3</sub> )PbI <sub>4</sub> y d) (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PbI <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O correspondientes a redes 3D, 2D, 1D y 0D. <sup>26</sup> .....	10
<b>Figura 6.</b> Representación de las capas inorgánicas y orgánicas que se forman al introducir un mono y di-cación separador en una perovskita híbrida. ....	11
<b>Figura 7.</b> Representación de las familias de perovskita 2D obtenidas a partir de cortes a lo largo de los planos a) <100>, b) <110> y c) <111> de la estructura 3D. <sup>17</sup> .....	13
<b>Figura 8.</b> Perovskitas tipo Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson. <sup>30</sup> .....	14
<b>Figura 9.</b> Estructura de pozos cuánticos de una perovskita 2D en la que los separadores orgánicos actúan como las barreras y las capas inorgánicas como pozos. <sup>32</sup> .....	15
<b>Figura 10.</b> Algunos de los cationes orgánicos más utilizados en perovskitas 2D. <sup>11</sup> .....	18
<b>Figura 11.</b> a) Representación de la formación del polidiacetileno y b) de la estructura de pozos cuánticos antes y después de la polimerización. <sup>30</sup> .....	20
<b>Figura 12.</b> Deca-3,5-diin-1-amonio (DDA).....	20
<b>Figura 13.</b> Ruta de síntesis de DDA·Cl. ....	31
<b>Figura 14.</b> Fotografías de perovskitas (DDA) <sub>2</sub> (MA) <sub>n-1</sub> Pb <sub>n</sub> X <sub>3n+1</sub> n = 1, 3 y 5 en el sistema de disolventes HI-MeOH.....	32
<b>Figura 15.</b> IR de DDA y (DDA) <sub>2</sub> (MA) <sub>n-1</sub> Pb <sub>n</sub> X <sub>3n+1</sub> n = 1, 3 y 5.....	33
<b>Figura 16.</b> Patrones de DRX normalizados de (DDA) <sub>2</sub> (MA) <sub>n-1</sub> Pb <sub>n</sub> X <sub>3n+1</sub> n = 1, 3 y 5 medios a partir de sólidos microcristalinos.....	34
<b>Figura 17.</b> TGA Y DSC de perovskita (DDA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> (n = 1).....	36
<b>Figura 18.</b> TGA y DSC de perovskita (DDA) <sub>2</sub> (MA) <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> I <sub>10</sub> (n = 3).....	37
<b>Figura 19.</b> TGA y DSC de perovskita (DDA) <sub>2</sub> (MA) <sub>4</sub> Pb <sub>5</sub> I <sub>16</sub> (n = 5).....	38
<b>Figura 20.</b> Espectros de absorción medidos mediante reflectancia difusa de polvos microcristalinos de perovskitas n = 1, 3 y 5.....	39

<b>Figura 21.</b> Fotografías de las películas de perovskita $n = 1$ , $n = 3$ y $n = 5$ (a partir de disoluciones 0.8 M).....	41
<b>Figura 22.</b> Imágenes de SEM de las películas de perovskita $n = 1$ , $n = 3$ y $n = 5$ (a partir de disoluciones 0.8 M).....	42
<b>Figura 23.</b> Patrón de DRX de películas (opacos) comparado con el de polvos (traslucido) de $n = 1$ , 3 y 5.....	43
<b>Figura 24.</b> Espectro de absorción medido a partir de películas de $n = 1$ , 3 y 5. ....	44
<b>Figura 25.</b> Diagramas de $T_{auc}$ para las películas de $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_{n-1}I_{3n+1}$ para transiciones directas permitidas.....	45
<b>Figura 26.</b> Diagramas de $T_{auc}$ para las películas de $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_{n-1}I_{3n+1}$ para transiciones indirectas permitidas.....	46
<b>Figura 27.</b> Límite de Shockley-Queisser para celdas de un solo absorbente. <sup>47</sup> ....	47
<b>Figura 28.</b> Espectros de fotoluminiscencia de $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_{n-1}I_{3n+1}$ .....	48
<b>Figura 29.</b> DRX de películas de perovskita $n = 1$ tratadas térmicamente a distintas temperaturas y polvo tratado a 140 °C. ....	49
<b>Figura 30.</b> Espectro de absorbancia UV-vis de películas de perovskita $n=1$ tratadas térmicamente .....	50
<b>Figura 31.</b> DRX de películas de perovskita $n = 3$ tratadas térmicamente a distintas temperaturas y polvo tratado a 140°C.....	51
<b>Figura 32.</b> Espectro de absorbancia UV-vis de películas de perovskita $n = 3$ tratadas térmicamente .....	52
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de N-(3-butinil)-ftalimida (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	54
<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN ATP <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} de N-(3-butinil)-ftalimida (101 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	54
<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de DDA·Cl (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	55
<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN ATP <sup>13</sup> { <sup>1</sup> H} de DDA·Cl (101 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	55

---

## Índice de tablas

---

<b>Tabla 1.</b> <i>Descomposición térmica con pérdida de masa en perovskita <math>n=1</math> .....</i>	36
<b>Tabla 2.</b> <i>Descomposición térmica con pérdida de masa en perovskita <math>n=3</math> .....</i>	37
<b>Tabla 3</b> <i>Descomposición térmica por pérdida de masa en perovskita <math>n=5</math>.....</i>	38

---

## Lista de abreviaturas y acrónimos.

---

NREL	National Renewable Energy Laboratory
°	Grados
°C	Grados Celsius
nm	Nanómetros
DSSC	Del inglés, dye-sensitized solar cell, celda solar sensibilizada por colorante
PEA	Del inglés, phenethylammonium, fenetilamonio
BA	Butilamonio
FA	Formamidinio
MA	Metilamonio
EA	Etilamonio
OdA	1,8-octildiamonio
PMA	Del inglés, phenylmethyammonium, fenilmetilamonio
PA	Propilamonio
HdA	1,6-hexildiamonio
BdA	1,4-butildiamonio
4-FPEA	Del inglés, (4-fluorophenyl)ethyl]ammonium, (4-fluorofenil) etilamonio
F <sub>3</sub> EA	2,2,2-trifluoroetilamonio
3AMP	3-(aminometil)piperidinio
BBA	Ácido 4-bromobenzoico
GA	Guanidinio
ALA	prop-2-enamonio
4AMP	4-(aminometil)piperidinio
CA-BA	4-carbazol-9-ilbutan-1-amonio
PoPA	Pireno-O-propilamonio
PEI	Polietileniamonio
ThMA	Tiofenemetilamonio
DDA	Deca-3,5-diin-1-amonio
FT-IR	Del inglés, Fourier-transform infrared spectroscopy, Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DRX	Difracción de rayos X de polvos
TGA	Del inglés, Thermogravimetric analysis, Análisis termogravimétrico

DSC	Del inglés, Differential scanning calorimetry, Calorimetría diferencial de barrido
SEM	Del inglés, Scanning Electron Microscopy, Microscopia electrónica de barrido
PL	Del inglés, Photoluminescence, Fotoluminiscencia
XPS	Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (por sus siglas en inglés)
RMN	Resonancia magnética nuclear
M	Concentración molar
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) por sus siglas en inglés, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
THF	tetrahidrofurano
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
MeOH	Metanol
DCM	Diclorometano
AcOEt	Acetato de etilo
$E_g$	Ancho de banda óptico (Bandgap)
PCE	Del inglés, Power Conversion Efficiency, Eficiencia de conversión de potencia

---

## RESUMEN

---

En los últimos años las perovskitas de haluro orgánico-inorgánicas han surgido como un material prometedor para aplicaciones en optoelectrónica. En especial las perovskitas 2D se han convertido en una alternativa atractiva debido a sus ventajas sobre las perovskitas 3D, tales como su estabilidad mejorada y versatilidad química debido a la incorporación de cationes orgánicos.

En este trabajo, se describe la síntesis, caracterización estructural y evaluación de las propiedades de perovskitas de haluro híbridas 2D que incorporan un diino conjugado.

Las perovskitas con la fórmula  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $n = 1, 3$  y  $5$ ) fueron obtenidas por reacciones de autoensamblaje entre los cationes orgánicos y el haluro de plomo. Mediante el control de la estequiometría, fue posible obtener perovskitas con diferentes valores de  $n$  (espesor de las capas inorgánicas).

Por otra parte, se llevó a cabo la fabricación de películas delgadas de estos materiales mediante spin-coating y sus propiedades fueron evaluadas con mediciones de absorción y fotoluminiscencia. Los resultados mostraron que la mayoría de estas propiedades se acercan a las de las perovskitas 3D al incrementar el valor de  $n$ .

Finalmente, las películas delgadas fueron tratadas térmicamente para inducir una polimerización del catión orgánico dentro de la estructura de la perovskita y modificar las propiedades ópticas de los materiales. A pesar de que se observó una descomposición parcial de los materiales debido al tratamiento térmico, la incorporación del catión orgánico y la posible polimerización parcial en los materiales abre la posibilidad a futuras mejoras.

---

## ABSTRACT

---

In the last years organic-inorganic halide perovskites have emerged as promising materials for optoelectronic applications. Particularly the two-dimensional perovskites have become an attractive alternative due to their advantages over the 3D counterparts such as improved stability and chemical versatility due the incorporation of organic cations.

In this work, we report the synthesis, structural characterization and evaluation of the properties of hybrid two-dimensional halide perovskites that incorporates a conjugated diyne.

The perovskites with the formula  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $n = 1, 3$  y  $5$ ) were obtained by self-assembly type reactions between the organic cations and the lead halide. By controlling the stoichiometry, we were able to obtain perovskites with different  $n$  values (thickness of the inorganic layers).

The fabrication of thin films of these materials *via* spin coating was optimized and the optical properties of the thin films were evaluated by absorption and photoluminescence measurements. The results showed most of the properties reach similar performances to the 3D perovskite's as  $n$  increases.

Finally, the thin films were thermally treated in an attempt to induce the polymerization of the organic cation inside the perovskite structure and modify the optical properties of this materials. Despite that partial decomposition of the material was observed upon thermal treatment, it opens the door for future improvements.



---

## 1. Introducción

---

En la actualidad, el calentamiento global se ha vuelto una de las grandes preocupaciones a nivel mundial, las acciones cotidianas y el fruto de la evolución tecnológica que ha visto la humanidad en los últimos siglos, contribuyen de manera significativa al aumento de esta problemática. En este sentido, una de las principales fuentes de contaminación ha sido la generación de energía, siendo las fuentes más utilizadas las basadas en la quema de combustibles fósiles, lo cual genera una gran cantidad de contaminantes para el medio ambiente.<sup>1,2</sup> Mientras que la demanda energética sigue creciendo, se han puesto los ojos en la búsqueda de tecnologías limpias.

Los dispositivos fotovoltaicos que aprovechan la energía solar para la generación de energía eléctrica, han demostrado ser alternativas prometedoras a las fuentes tradicionales de energía emisoras de gases de efecto invernadero.<sup>2,3</sup> A pesar de que el ejemplo más conocido de este tipo de tecnología son las celdas solares de silicio, otras tecnologías emergentes han demostrado ser candidatos interesantes para su implementación en dispositivos de uso común.

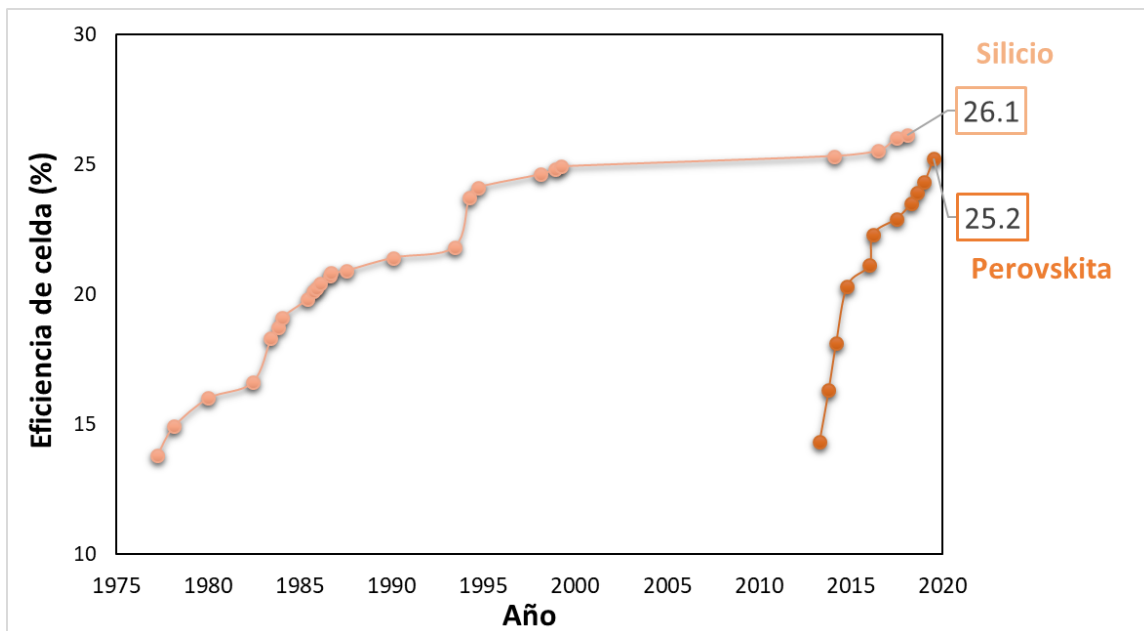
Para que cualquier tecnología fotovoltaica pueda ser construida a gran escala, debe cumplir con tres características principales: alta eficiencia, bajo costo y largo tiempo de vida.<sup>4</sup> La primera generación de celdas solares se basó en obleas de silicio cristalino y desde su primer reporte en los 50's han demostrado ser la tecnología que mejor ha cumplido con dichos requisitos. Sin embargo, para las celdas solares se requiere silicio ultra puro, lo cual eleva su precio<sup>5</sup> y genera cantidades significativas de contaminantes.

Por otro lado, la segunda generación se basa en películas delgadas y han mostrado eficiencias y estabilidad aceptables, pero con elevados costos económicos, lo que ha impedido su comercialización e implementación masiva. En la búsqueda de alternativas de bajo costo, se ha llegado a la investigación en celdas solares de tercera generación, que incluyen celdas solares de colorantes y celdas orgánicas,

que aunque pueden ser muy baratas, su desempeño es bajo en comparación con las celdas de primera generación.<sup>6</sup>

Es en este panorama, otras tecnologías emergentes han surgido. Una de las más destacadas y recientes son las celdas solares basadas en películas delgadas de perovskita. A pesar de que las perovskitas se conocen desde hace casi dos siglos, fue solo recientemente que las perovskitas de haluro orgánico-inorgánicas empezaron a recibir extraordinaria atención debido a sus propiedades que las hacen prometedores candidatos para su implementación en dispositivos optoelectrónicos, y que siguen sorprendiendo por la amplia variedad de aplicaciones que pueden tener.

La incorporación de perovskitas de haluro orgánico-inorgánicas en celdas solares fue informada por primera vez en 2009 por Tsutomu Miyasaka,<sup>7</sup> quien demostró una eficiencia del 3.9 %. En tan solo diez años, desde eficiencias de un solo dígito han pasado a tener una eficiencia récord de 25.2%<sup>8</sup> (**Figura 1**). Dicho valor es cercano al de las celdas de silicio cristalino, con la posibilidad de mejorar y acercarse al límite de Shockley-Queisser para celdas solares de una sola unión de 33.5%.<sup>9</sup>



**Figura 1** Gráfica de la evolución en el tiempo de las mejores eficiencias certificadas a nivel laboratorio para celdas solares basadas en silicio cristalino y perovskita. Datos de NREL, Golden, CO.<sup>8</sup>

Para que sea posible la construcción de celdas solares de perovskita a gran escala y puedan ser competitivas comercialmente, éstas deben ser capaces de durar al menos 10 años con una degradación mínima, por lo cual el estudio tanto de la toxicidad y degradación de las perovskitas se han convertido en un reto para la comunidad científica. Es particular el caso de los químicos, quienes han buscado el diseño de nuevos materiales con base en la enorme flexibilidad estructural y química que poseen las perovskitas.<sup>10</sup>

En la búsqueda de perovskitas con propiedades fotovoltaicas deseables, pero con una mejor estabilidad intrínseca, se ha encontrado una alternativa en las perovskitas de baja dimensionalidad. Entre esta clase de perovskitas destacan las 2D que pueden verse como una reducción dimensional de las 3D por la incorporación de cationes orgánicos grandes que separan en capas a las partes inorgánicas. Se ha encontrado que la naturaleza orgánica de los cationes incorporados puede alterar tanto la estabilidad como la funcionalidad de la estructura.<sup>11,12</sup>

A pesar de que las perovskitas 3D han mostrado mejores rendimientos de conversión energética, al incorporarse en celdas solares, las perovskitas 2D han mostrado tener una estabilidad térmica y química mejorada y un gran potencial para celdas solares, ya que es posible ajustar la conductividad y la absorción de luz mediante la modificación de su estructura utilizando distintos cationes orgánicos y variando el espesor de las capas inorgánicas.<sup>13-15</sup> Es por lo anterior, las perovskitas 2D de haluro sea han vuelto materiales semiconductores prometedores no solo para celdas solares, sino también para diversas aplicaciones optoelectrónicas.<sup>14</sup>

En este proyecto se llevó a cabo la incorporación de un diino conjugado que puede ser polimerizado como catión separador en una familia de perovskitas 2D con la finalidad de obtener materiales con propiedades ópticas y estabilidad adecuadas para su implementación en un dispositivo fotovoltaico. La preparación de perovskitas *vía* procesos de disolución simples y baratos demuestra el inmenso potencial de esta tecnología de películas delgadas para celdas solares, para así convertirse en una alternativa de bajo costo a las tecnologías fotovoltaicas disponibles actualmente.

---

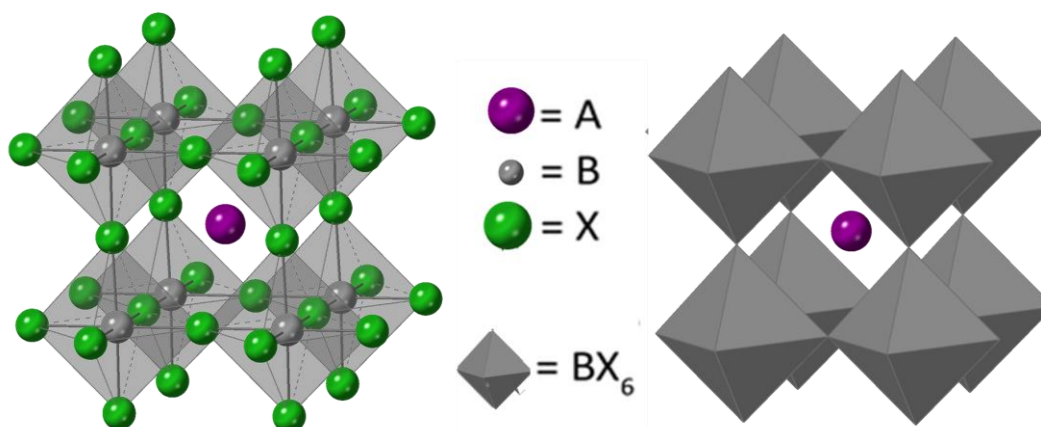
## 2. Antecedentes

---

### 2.1 Perovskitas

#### 2.1.1 Estructura tipo perovskita

Se denomina perovskita tanto al mineral *titanato de calcio* ( $\text{CaTiO}_3$ ) nombrado por el mineralólogo prusiano Gustav Rose en honor a Lev A. Perovski en 1839, como a cualquier material que adopte una estructura cristalina semejante a la de este mineral. Los materiales con la estructura tipo perovskita tienen una fórmula mínima  $\text{ABX}_3$ , donde A es un catión, B es un catión de tamaño diferente y X es un anión. En la estructura cubica ideal, el catión B tiene coordinación octaédrica, por lo que puede representarse como una red 3D de octaedros  $\text{BX}_6$  que comparten vértices; con el catión A acomodado en el hueco que forman ocho de estos octaedros<sup>11,6</sup> y balanceando la carga del anión extendido  $\text{BX}_3$  (**Figura 2**).



**Figura 2.** Representación de la estructura perovskita con todos los átomos (izquierda) y evidenciando la red de octaedros (derecha).

A pesar de que existen limitados ejemplos de minerales perovskita naturales, se encontró que muchas variantes de la estructura tipo perovskita pueden ser obtenidas sintéticamente reemplazando y/o quitando de manera parcial o completa tanto los cationes A y B como el anión en la posición X,<sup>15</sup> demostrando ser una estructura cristalina muy versátil. Este ajuste de los componentes principales deriva en una gran cantidad de materiales con distintas propiedades dependiendo de la

combinación de cationes y aniones empleada, lo cual permite flexibilidad al elegir perovskitas para aplicaciones específicas.<sup>16</sup> Poco después de su descubrimiento, se encontraron óxidos de metal inorgánicos que poseían esta estructura y tuvieron una amplia variedad de aplicaciones ferroeléctricas, piezoeléctricas, dieléctricas y piroeléctricas.<sup>6</sup>

Para elegir a los átomos que se podrían utilizar para la formación de materiales tipo perovskita se deben tomar en cuenta limitaciones en cuanto a tamaño, carga y consideraciones químicas ya que sólo hay un número limitado de iones que pueden dar como resultado a una red de perovskita 3D. Considerando a todos los iones en la estructura de perovskita como esferas y con el concepto de empaquetamiento, se puede hablar del factor de tolerancia de Goldsmith, que es el tamaño que deben tener los átomos para cumplir con la estructura de perovskita. Otro factor que debe tenerse en cuenta es el balance de carga de los iones. Por ejemplo, si X es un halógeno (carga  $-1$ ), entonces A deberá ser monovalente y B divalente.<sup>17</sup> Además del tamaño y la carga, también debe tomarse en cuenta las preferencias de coordinación o enlace de los iones metálicos, que pueden influir en la estructura química.

### 2.1.2 Perovskitas de haluro

Una de las principales clasificaciones de las perovskitas es aquella que se basa en el anión que se encuentra en la posición X, pudiendo ser estos óxidos ( $O^{2-}$ ), sulfuros ( $S^{2-}$ ), nitruros ( $N^{3-}$ ) o halógenos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), entre otras. Un subgrupo que ha cobrado relevancia en los últimos años es el de las perovskitas de haluro, que son aquellas que tienen halógenos como anión X. Las perovskitas de haluro tienen cationes divalentes en la posición B (como  $Pb^{2+}$ ) y cationes monovalentes más grandes en la posición A, tales como Cs, Rb, K, Na,  $NH_4$  o pequeños cationes orgánicos como metilamonio (MA) o formamidinio (FA).<sup>15</sup> Su descubrimiento data de la década de 1890 cuando Wells *et al.* presentaron un estudio de la síntesis de compuestos de haluros de plomo incluyendo  $CsPbX_3$ ,<sup>18</sup> y en 1957, C. K Moller descubrió que  $CsPbCl_3$  y  $CsPbBr_3$  tenían estructura de perovskita.<sup>19</sup>

Este tipo de perovskitas han mostrado tener interesantes propiedades ópticas y electrónicas.<sup>16</sup> Cuando tienen metales pesados en la posición B suelen mostrar propiedades de semiconductores y su naturaleza dual de cristal iónico y semiconductor<sup>6</sup> permite un ajuste fácil de sus propiedades ópticas. Son, en la mayoría de los casos, semiconductores de banda directa con un ancho de banda (“*bandgap*”) se suele encontrar en el espectro visible.<sup>20</sup>

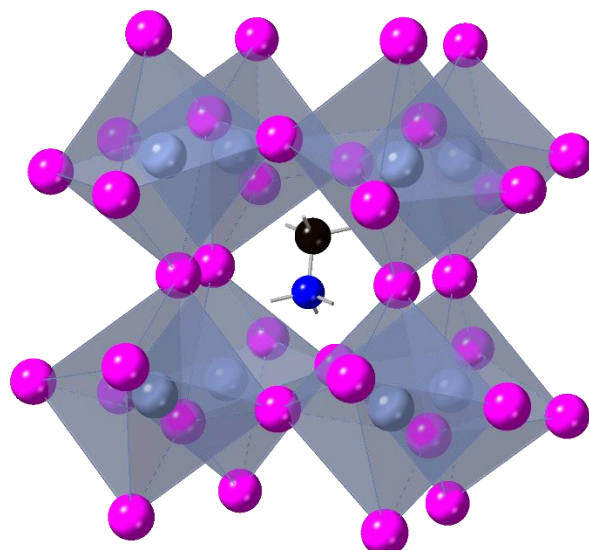
El interés que ha despertado la familia de materiales basada en perovskitas de haluro de metales se debe a las características de que presentan, tales como 1) estructuras electrónicas que proveen de bandgaps ajustables, gran absorción de luz, masas electrón/hueco relativamente bajas y balanceadas 2) flexibilidad de ajuste estructural, y de las propiedades ópticas y electrónicas usando componentes tanto orgánicos como inorgánicos y 3) síntesis fácil de cristales y películas de alta calidad, que permiten una rápida optimización de dispositivos.

En lo que respecta a las propiedades ópticas de estos materiales, en particular la longitud de onda de absorción, pueden ajustarse al cambiar el halógeno de la posición X (Cl, Br, I)<sup>3</sup> y/o su proporción en la estructura.<sup>6</sup> Por lo tanto, el bandgap está determinado por esta composición: los halógenos más pesados reducen el bandgap debido a la mayor deslocalización de electrones en átomos más grandes y menos electronegativos por lo que se traslapan mejor con los orbitales del metal.<sup>10,21</sup>

Con el descubrimiento de sus propiedades, las perovskitas de haluro han encontrado muchas aplicaciones que son reflejo de su versatilidad.

### 2.1.3 Perovskitas de haluro híbridas

El proceso de síntesis simple de  $\text{CsPbX}_3$ <sup>18</sup> llevo a la búsqueda de otros cationes que reemplazaran al Cs y el primer reporte de halogenuros orgánico-inorgánicos tipo perovskita fue en 1978 por Webber, quien encontró que el catión orgánico metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , o MA) podía reemplazar al Cs para formar triyoduro de plomo metilamonio, abreviado  $\text{MAPbI}_3$  (**Figura 3**).<sup>22</sup>



**Figura 3.** Estructura de MAPbI<sub>3</sub>.

El MAPbI<sub>3</sub> se ha convertido en una de las perovskita más utilizadas como absorbente en celdas solares, ya que muestra una excelente movilidad tanto de electrones como de huecos<sup>6</sup>. La alta simetría y bandgap directo del MAPbI<sub>3</sub> contribuyen a los excepcionalmente altos coeficientes de absorción de este material.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos permiten combinar propiedades deseables de ambos componentes.<sup>23</sup> Mientras que los materiales inorgánicos presentan una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas, las moléculas orgánicas se caracterizan por sus propiedades ópticas de alta eficiencia, polarizabilidad, facilidad de procesamiento y diversidad estructural. El confinamiento de moléculas orgánicas en un red inorgánica mejora la respuesta óptica no lineal de los compuestos orgánicos, ya que la red inorgánica restringe el movimiento de las moléculas orgánicas.<sup>23</sup>

En el caso de las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, al menos uno de los cationes A o B o el anión X son de naturaleza orgánica, típicamente el catión A es el orgánico, mientras que B es un metal y X es un halogeno.<sup>17</sup> El catión orgánico en la posición A suele ser una sal de amonio primaria (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).<sup>15,24</sup>

En las últimas décadas, una gran variedad de perovskitas de haluro fue sintetizadas utilizando distintos cationes orgánicos además del metilamonio y las perovskitas híbridas de halogenuro se han vuelto una nueva promesa como absorbentes de luz en celdas solares.

#### 2.1.4 Celdas solares de perovskita

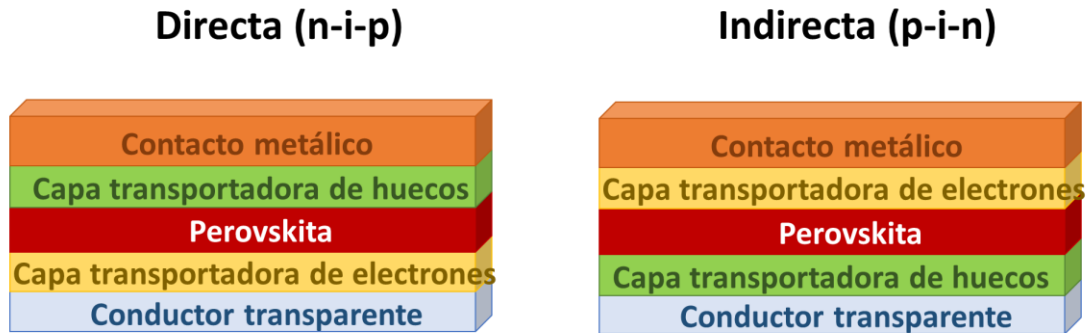
Desde el primer reporte de perovskitas híbridas en 2009,<sup>7</sup> la eficiencia de conversión de potencia (PCE por sus siglas en inglés) ha crecido rápidamente hasta el último reportado en 2019 de 25.2%.<sup>8</sup> El desarrollo tan rápido de esta tecnología contrasta con el de otro tipo de celdas, como las hechas con silicio que pasaron de un 14% en 1976 a 26.1% en 2019 (**Figura 1**).<sup>8</sup> En este punto del desarrollo de esta tecnología, los esfuerzos principales se concentran en el mejoramiento de la eficiencia y estabilidad a largo plazo de los materiales.<sup>3</sup>

Los factores que contribuyen al buen desempeño y alta eficiencia de celdas solares de perovskita son 1) un coeficiente de absorción óptico alto ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) que permite el uso de películas delgadas, 2) poca recombinación (tolerancia a defectos) y 3) transferencia de carga bien blanceada,<sup>6</sup> además de su fácil procesabilidad y extremadamente bajos costos de producción.

Las celdas solares de perovskita han tenido avances importantes en los últimos años, en parte utilizando conocimientos de campos más establecidos como las celdas solares orgánicas para determinar arquitecturas y contactos adecuados. La configuración utilizada en este tipo de celdas solares en un inicio se basó en la misma que es empleada para las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC por sus siglas en inglés),<sup>6</sup> por lo que se utilizó el método de depósito conocido como spin-coating (recubrimiento por centrifugación) y arquitectura tipo sándwich. Actualmente, ha sido ampliamente aceptado que su funcionamiento es similar al de celdas solares de estado sólido *n-i-p* (*directa*) ó *p-i-n* (*indirecta*) (**Figura 4**), donde, a diferencia de las celdas solares de colorante, la perovskita funciona como un absorbente intrínseco entre dos contactos selectivos. En general se trata de un vidrio conductor transparente que sirve como sustrato, sobre la que se coloca una capa de un material transportador de electrones (configuración directa) o



transportador de huecos (configuración indirecta), seguido de la capa de perovskita que sirve como absorbente, al final se coloca una capa transportadora de huecos o electrones y un contacto metálico.<sup>3</sup>



**Figura 4.** Configuraciones utilizadas en celdas solares de perovskita.

Debido a sus excelentes propiedades ópticas, una de las perovskitas más estudiadas para su uso como absorbente en celdas solares es  $\text{MAPbI}_3$ . A pesar de que las eficiencias más altas se han reportado para las celdas basadas en este compuesto, estas son bastante propensas a la degradación por humedad debido a la naturaleza higroscópica del catión metilamonio.<sup>4</sup> Tanto la parte inorgánica como la orgánica se degradan a especies que no poseen las propiedades fotovoltaicas deseadas.

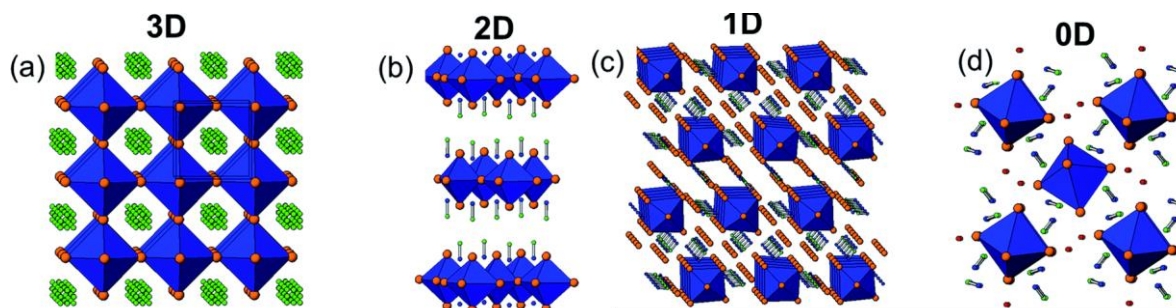
Para construcción y comercialización de celdas solares de perovskita a gran escala se necesitan resolver problemas de toxicidad y estabilidad, por lo que recientemente se han realizado estudios con la finalidad de mejorar la eficiencia y durabilidad de los dispositivos basados en perovskitas ya que se debe garantizar su funcionamiento bajo radiación solar real y en condiciones ambiente por un periodo de al menos 10 años.

## 2.2 Perovskitas de baja dimensionalidad

A pesar de que las perovskitas 3D han sido ampliamente estudiadas debido a sus excelentes funciones fotovoltaicas, existen limitaciones en cuanto a tamaño, carga y consideraciones químicas para que pueda darse como resultado una fase 3D.

Para perovskitas de haluro, la suma de los estados de oxidación de los cationes debe ser III, y el tamaño del catión A deber ser lo suficientemente pequeño para

estar en la cavidad de la red octaédrica.<sup>25</sup> Sin embargo, existen un número limitado de cationes A que, dado su tamaño, pueden estar en la red octaédrica. A la fecha, solo se conocen estructuras 3D razonablemente estables con los cationes Cs, Rb, K, Na, amonio (NH<sub>4</sub>), metilamonio (MA) y formamidinio (FA).<sup>11</sup> Por otro lado, si el catión utilizado es muy grande “se rompe” la red tridimensional de octaedros de la perovskita, dando lugar a redes de menor dimensionalidad.

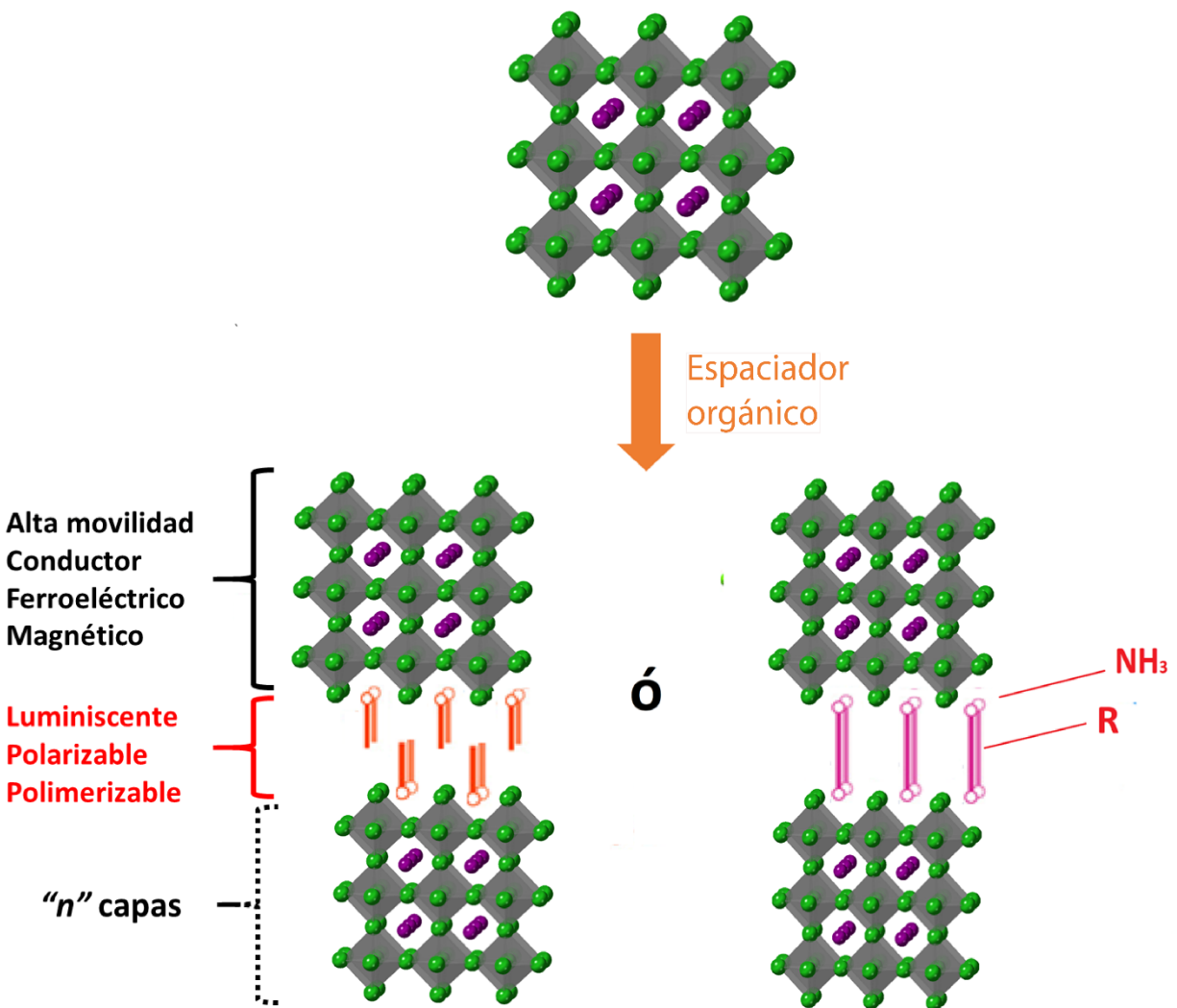


**Figura 5.** Estructuras cristalinas de a)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  b)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  c)  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)\text{PbI}_4$  y d)  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  correspondientes a redes 3D, 2D, 1D y 0D.<sup>26</sup>

A diferencia de la estructura  $\text{ABX}_3$ , las familias de perovskitas de baja dimensionalidad presentan una variedad estructural y química mayor. Las perovskitas bajo-dimensionales se basan también en octaedros  $\text{BX}_6$ , dando lugar a laminas 2D, alambres 1D e incluso a clúster 0D de los octaedros (**Figura 5**). Es importante recalcar que el concepto dimensionalidad en estos casos se refiere a la conectividad de los octaedros y no a la morfología de las partículas.<sup>17</sup> La flexibilidad estructural y química que este ajuste de la dimensionalidad representa da lugar a interesantes compuestos ya que el bandgap de las perovskitas de haluro puede modularse no solo mediante el ajuste de su composición sino también por el control de su dimensionalidad. Además, el poder elegir un catión orgánico con distintas propiedades químicas y físicas le dan una dimensión adicional en cuanto a la modulación de sus propiedades y por lo tanto, los hacen atractivos para muy diversas aplicaciones.<sup>13</sup>

### 2.2.1 Perovskitas 2D

Las perovskitas 2D pueden ser vistas como la reducción dimensional de la red tradicional 3D.<sup>11,24</sup> Tienen la fórmula mínima  $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , donde  $A'$  es un catión orgánico mono o divalente que funge como separador de las capas de perovskita  $ABX_3$ <sup>14</sup>. Es así que  $n$  puede ser interpretado como el número de capas de octaedros inorgánicos que son separados por el catión orgánico de mayor tamaño (**Figura 6**).<sup>11,24</sup> Mientras el valor de  $n$  aumenta, la estequiometría se acerca asintóticamente a la de una perovskita 3D y se vuelve más difícil obtener fases puras.<sup>13,14</sup>



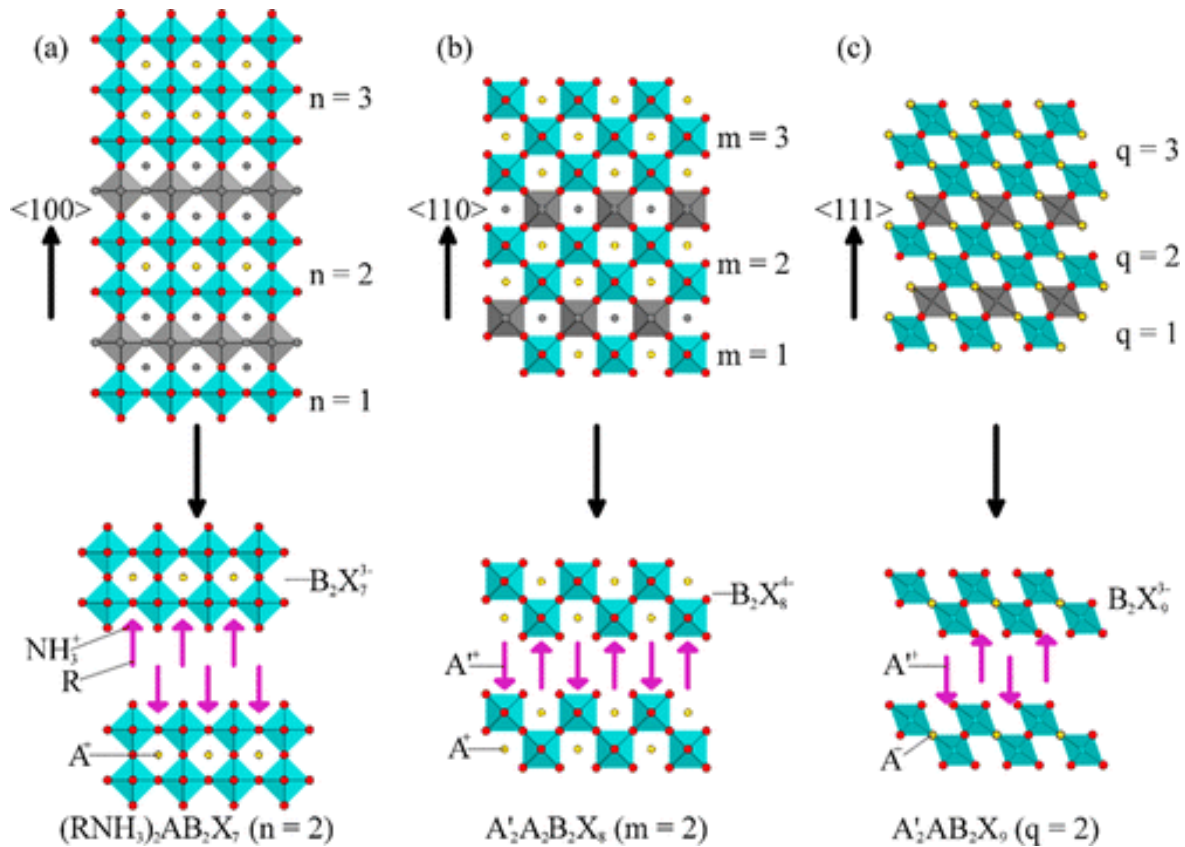
**Figura 6.** Representación de las capas inorgánicas y orgánicas que se forman al introducir un mono y di-catión separador en una perovskita híbrida.

La primera perovskita de haluro laminada fue descrita por Murayama *et al.* en 1986 con la intercalación de hexilamonio entre las capas inorgánicas.<sup>27</sup> Cuando se realizó el primer informe en 1991 de una perovskita multicapa con  $n = 2$  ((PEA)<sub>2</sub>(MA)Pb<sub>2</sub>I<sub>7</sub>),<sup>28</sup> los autores anticiparon que este material pertenecía a una familia de perovskitas de haluro multicapa y pensaron que la perovskita cubica y la perovskita 2D con  $n = 1$  eran los dos extremos de una serie. Si bien una cantidad de perovskitas 2D han sido estabilizados cationes orgánicos, el número de perovskitas multicapa es aún baja en comparación.<sup>24</sup> Los cationes orgánicos utilizados en  $n = 1$  pueden distorsionar la red de perovskita, por lo que se esperaría que solo los cationes que inducen pequeñas distorsiones sean capaces de ser utilizados en perovskitas multicapa.

Este tipo de perovskitas combinan la flexibilidad de las moléculas orgánicas (en términos de permitir el ajuste de sus propiedades y su relativamente simple procesabilidad) y la movilidad inorgánica en un solo material.<sup>13</sup> Mientras que los cationes orgánicos tienen una gran influencia en las propiedades químicas, tales como la solubilidad, la estabilidad, hidrofobicidad y cristalinidad; la composición y espesor de las capas inorgánicas ( $n$ ) definen las propiedades ópticas y electrónicas del material.<sup>11</sup>

### 2.2.2 Perovskitas Ruddlesen-Popper

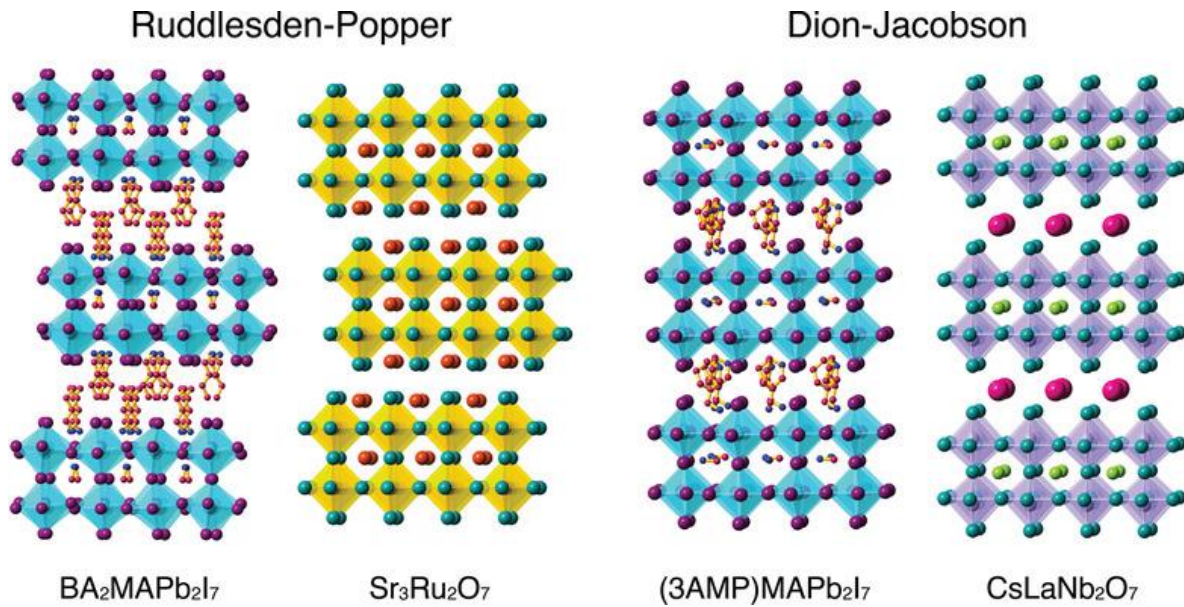
La clasificación más común de las perovskitas 2D se basa en la relación estructural de sus capas orgánicas e inorgánicas con la estructura 3D. Conceptualmente, las láminas de las perovskitas 2D son obtenidas mediante cortes en los planos cristalográficos  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$  (**Figura 7**)<sup>11,24</sup> lo que resulta en tres familias de perovskitas 2D.



**Figura 7.** Representación de las familias de perovskita 2D obtenidas a partir de cortes a lo largo de los planos a)  $\langle 100 \rangle$ , b)  $\langle 110 \rangle$  y c)  $\langle 111 \rangle$  de la estructura 3D.<sup>17</sup>

Las perovskitas de la familia orientada en el plano  $\langle 100 \rangle$  son obtenidas al remover una capa de octaedros a lo largo del plano  $\langle 100 \rangle$  en la estructura  $ABX_3$  y son las más comunes. Dentro de esta familia  $\langle 100 \rangle$  se encuentra una subclasificación que las divide entre tipo Ruddlesden-Popper (RP) y Dion-Jacobson (DJ). La primera familia es la más utilizada en celdas solares,<sup>29</sup> en ésta cada capa inorgánica se encuentra confinada entre bicapas de cationes alquilamonio y presentan una gran capacidad para controlar el espesor de las capas inorgánicas, lo cual es una propiedad deseable para aplicaciones fotovoltaicas. Lo que las diferencia, es que el caso de las perovskitas DJ los octaedros se acomodan exactamente sobre los de la otra capa, como se muestra en la **Figura 8**.





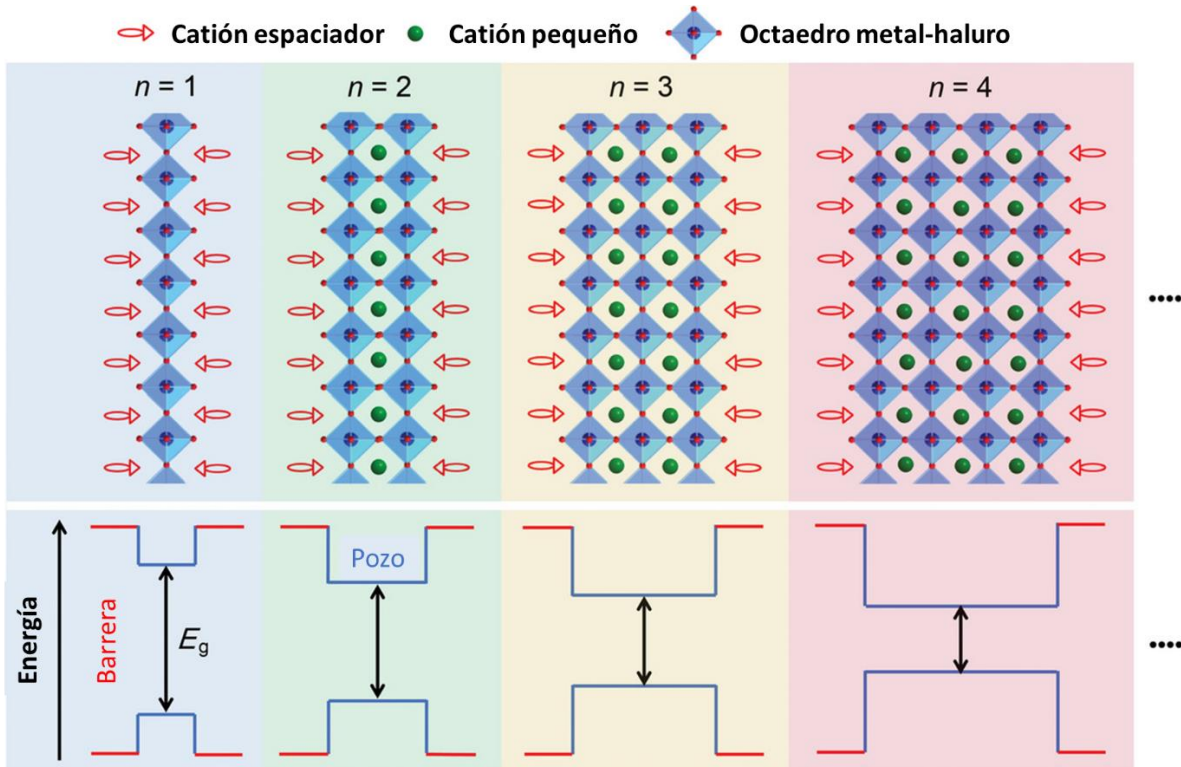
**Figura 8.** Perovskitas tipo Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson.<sup>30</sup>

### 2.2.3 Propiedades electrónicas y ópticas de perovskitas 2D

En los últimos años, el estudio de la relación estructura-propiedades en perovskitas híbridas ha sido beneficioso para el entendimiento de la estructura electrónica y propiedades de este tipo de materiales.<sup>24</sup> Al igual que las perovskitas 3D, las perovskitas 2D poseen una banda de valencia (BV) en la que contribuyen los orbitales  $p$  de los átomos de halógeno hibridizados con algunos orbitales  $s$  del metal y una banda de conducción (BC) en la que los orbitales  $p$  del halogenuro predominan.<sup>24</sup> Sin embargo, en las perovskitas 2D, existen distorsiones estructurales en la capa inorgánica que tienen influencia en el bandgap, diagramas de banda y otras propiedades.<sup>24</sup>

La estructura electrónica de este tipo de perovskitas tiene una configuración única que da lugar a interesantes propiedades físicas. Comúnmente los cationes utilizados en perovskitas 2D son ópticamente inertes<sup>13</sup> y de naturaleza aislante, por lo que la energía de transición óptica está determinada principalmente por el bandgap de la parte inorgánica que es mayormente conductora. Al ser el gap energético de las capas orgánicas mucho mayor al de las capas inorgánicas se forma naturalmente un arreglo de barreras y pozos cuánticos (**Figura 9**).<sup>31</sup> El ancho

de la barrera depende solamente de la longitud del catión A', mientras que el ancho del pozo puede ser ajustado variando el número de las placas de perovskita ( $n$ ) lo que contribuye al confinamiento de la estructura.<sup>14</sup>



**Figura 9.** Estructura de pozos cuánticos de una perovskita 2D en la que los separadores orgánicos actúan como las barreras y las capas inorgánicas como pozos.<sup>32</sup>

Se ha identificado el concepto de confinamiento cuántico como un factor importante para explicar las inusuales propiedades optoelectrónicas de las perovskitas monocapa y multicapa<sup>24</sup> y se debe discutir en términos de la estructura de pozos cuánticos. Cuando los electrones y huecos se encuentran confinados en el pozo, se observa un aumento de la recombinación radiativa y energías de enlace más fuertes para el excitón que en un material 3D.<sup>24</sup> Todo esto deriva en que las propiedades ópticas y electrónicas puedan ser modificadas mediante la composición química, particularmente el valor de  $n$ , por lo que una manera de ajustar los efectos de confinamiento cuántico es jugando con el grosor de las capas inorgánicas.<sup>13,14</sup> Al

incrementar el espesor de las capas inorgánicas el bandgap se vuelve más pequeño, acercándose asintóticamente al valor para una perovskita 3D (cuando  $n$  tiende a infinito) y la fotoluminiscencia se recorre a menores energías. De hecho, la mayoría de las propiedades de las perovskitas 2D se acercan más a las de una perovskita 3D conforme  $n$  aumenta.<sup>11,12</sup>

#### 2.2.4 Ventajas de perovskitas 2D

Las perovskitas híbridas 2D se han visto recientemente como alternativas a las 3D debido a que han mostrado una mejor estabilidad ante condiciones ambientales además de una mayor procesabilidad.<sup>33</sup> Perovskitas 3D con MA han mostrado tener problemas de estabilidad frente al calor y la humedad, degradándose rápidamente al estar expuestas a condiciones ambientales.<sup>4</sup> Por otro lado, se ha descrito que las perovskitas 2D son más estables tanto al calor como a la humedad<sup>12,34</sup> debido a su naturaleza, generalmente hidrofóbica del catión orgánico de mayor tamaño que reemplaza a los cationes volátiles. Sin embargo, presentan retos tales como coeficientes de absorción menores y transporte de electrones deficiente en comparación con sus análogos 3D, lo que hacen que tengan un menor desempeño.<sup>13</sup>

Como se ha explicado, su estructura confinada permite el ajuste de sus propiedades físicas al variar el grosor de las capas inorgánicas. Las perovskitas de baja dimensionalidad con valores pequeños de  $n$ , muestran mejor estabilidad que las de valores grandes, sin embargo se ha encontrado que para perovskitas con valores de  $n$  mayores se obtiene una mejor eficiencia de conversión de energía en celdas solares además de una aceptable estabilidad<sup>6</sup>.

Con respecto a la preparación de fases puras de perovskitas con  $n > 1$  y la preparación de películas delgadas las coloca como candidatos prometedores en el campo de las celdas solares de perovskita.<sup>24</sup> Por otra parte, la tolerancia que tienen de incorporar cationes de diversos tamaños y grupos funcionales además de la posibilidad de cambiar el metal, el haluro y el espesor de las láminas inorgánicas (valor de  $n$ ), vuelven infinitas las posibles perovskitas 2D que podrían ser utilizadas.<sup>11</sup>



### 2.2.5 Celdas de perovskitas 2D

La primera celda de perovskita de haluro 2D reportada se realizó utilizando fenetilamonio (PEA) y se encontró una eficiencia de 4.73% para  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  y una estabilidad a la humedad mejorada en relación a las celdas de  $\text{MAPbI}_3$ .<sup>12</sup> En 2015, Kanatzidis *et al.* presentaron la fabricación de una celda de perovskita 2D,  $(\text{BA})_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  con la obtención de fases puras con  $n > 1$  utilizando butilamonio (BA) como catión separador, con un PCE de 4.02% para  $n = 3$ .<sup>34</sup> Posteriormente, utilizando la técnica de hot casting (moldeado en caliente) para asegurar el alineamiento perpendicular de las capas de perovskita al sustrato, se alcanzó una eficiencia de 12.5 % con  $n = 4$ .<sup>35</sup>

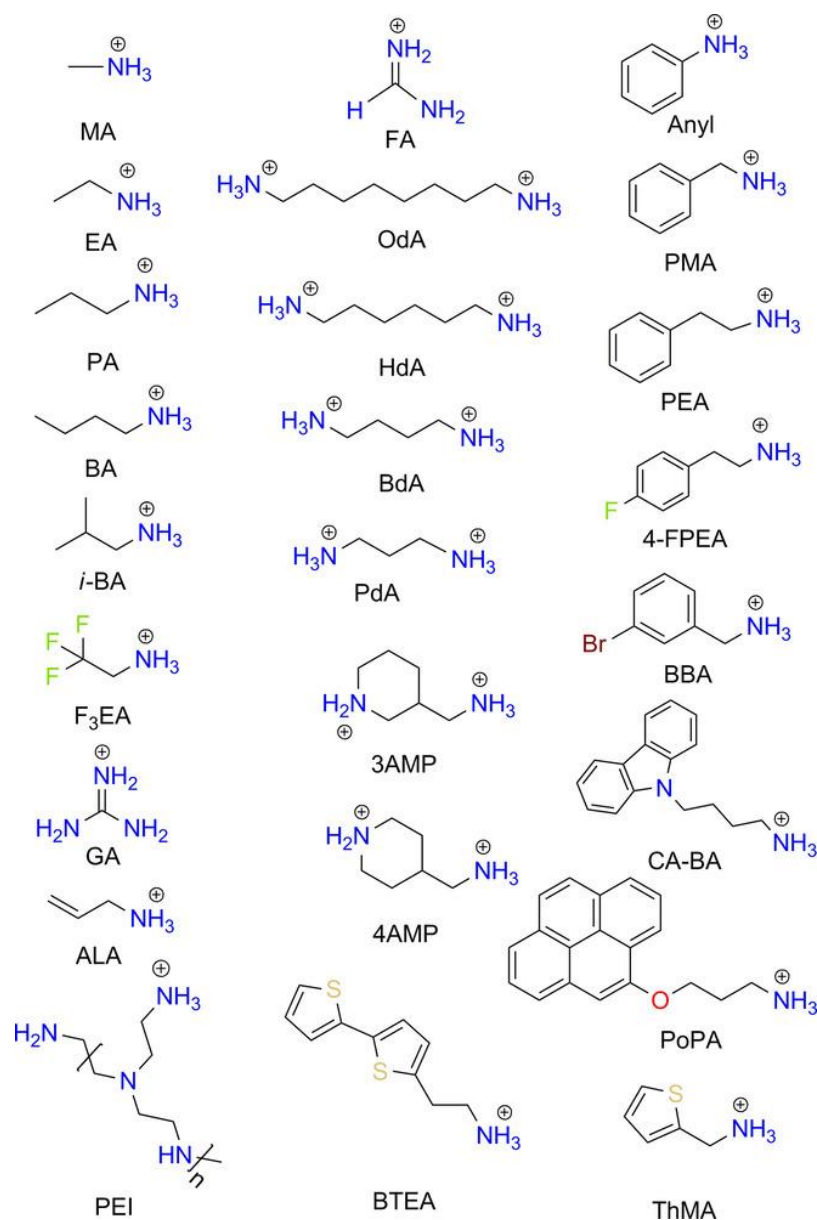
En contraste con sus homólogos 3D, las celdas de perovskita 2D presentan mejoras en estabilidad, pero una baja eficiencia en comparación. Esta es atribuida a la inhibición de transporte de carga<sup>35</sup> por los cationes orgánicos que actúan como paredes aislantes entre las capas inorgánicas conductoras. Sin embargo, su diversidad ofrece grandes oportunidades de investigación para disminuir la diferencia entre estos dos tipos de perovskita y aprovechar las ventajas de ambas familias de materiales.

### 2.3 Cationes orgánicos en perovskitas 2D

La parte orgánica de las perovskitas consiste comúnmente en una capa o bicapa de cationes orgánicos que se extiende entre las capas inorgánicas.<sup>13</sup> A pesar de que PEA y BA han sido los cationes más utilizados,<sup>11</sup> la flexibilidad para elegir entre una amplia variedad de cationes orgánicos es una de las ventajas de las perovskitas 2D (**Figura 10**) y esta versatilidad química lleva a una extensiva exploración de las posibles estructuras y propiedades ópticas de estos compuestos híbridos.

Existen algunas consideraciones que se deben tomar en cuenta al elegir el catión A. Primero, éste debe tener un grupo funcional terminal que pueda interaccionar iónicamente con la estructura inorgánica, pero sin que el resto de la molécula interaccione con los componentes B y X. El grupo funcional más común es el grupo amonio<sup>17</sup> y si se utilizan cationes alquilamonio, la parte amonio es la que

interacciona con los halógenos de la capa inorgánica mediante puentes de hidrógeno. Aunque no hay restricción de tamaño y las distancias entre capas inorgánicas pueden ser ajustadas dependiendo de la longitud de los cationes orgánicos,<sup>24</sup> en las perovskitas 2D hay una restricción para el ancho, ya que deben caber en el área definida por los halógenos terminales de cuatro octaedros que comparten vértices.<sup>17</sup>



**Figura 10.** Algunos de los cationes orgánicos más utilizados en perovskitas 2D.<sup>11</sup>

A pesar de que en la mayoría de los casos no afectan las propiedades ópticas o electrónicas de los materiales, el catión orgánico cobra gran importancia en las propiedades químicas de los materiales. Muchas de las ventajas de las perovskitas 2D parten de su capacidad e incorporar cationes orgánicos más grandes, menos volátiles y generalmente hidrofóbicos<sup>11</sup> que resulta en materiales y celdas solares con mejor desempeño y estabilidad térmica y química.<sup>33</sup> Los resultados de esta estrategia han sido prometedores ya que el método puede servir para dos propósitos simultáneos: pasivación de las trampas y protección contra el medio ambiente.

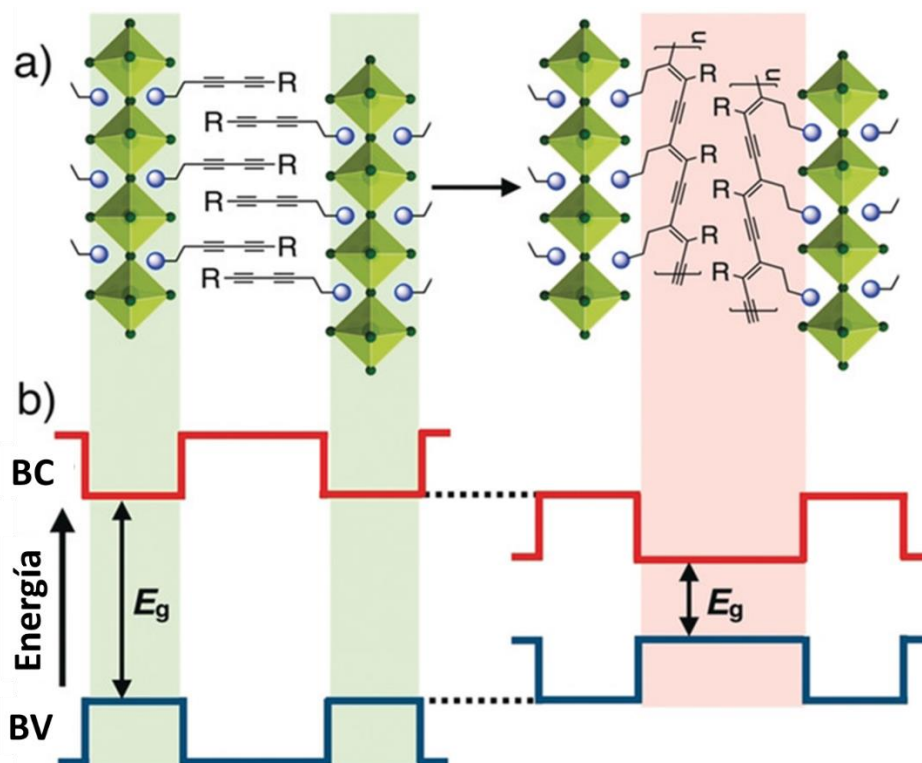
Aun cuando incrementar la longitud de las cadenas de las sales de alquilamonio es un método para mejorar la hidrofobicidad, se ha observado una menor eficiencia debido al bajo transporte de carga en distancias interplanares más grandes<sup>33</sup>. Elegir un catión con anillos aromáticos o dobles enlaces puede mejorar el transporte a través de la estructura de perovskita,

Por otro lado, las interacciones entre los grupos orgánicos pueden estabilizar o desestabilizar la estructura de perovskita. Estas interacciones pueden incluir puentes de hidrógeno y halógeno, pi-pi e interacciones de van der Waals, en moléculas complejas pueden tener un efecto crucial al direccionar la estructura.<sup>11</sup>

### 2.3.1 Incorporación de diacetilenos

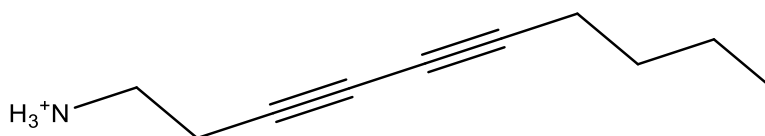
Para los cationes orgánicos más utilizados (cationes amonio primarios no conjugados) el gap HOMO-LUMO es significativamente mayor al gap de la red inorgánica, por lo que los estados moleculares no contribuyen al máximo de la banda de valencia ni al mínimo de la banda de conducción.<sup>24</sup> Sin embargo, algunos cationes orgánicos pueden tener también influencia en propiedades optoelectrónicas.

Por ejemplo, se han hecho reportes como con el uso de haloalcanos o de cationes altamente conjugados reduce el bandgap de las perovskitas.<sup>36</sup> Las perovskitas de baja dimensionalidad que contienen cationes orgánicos más conjugados pueden tener una transferencia de energía entre la parte inorgánica y la orgánica.<sup>21</sup>



**Figura 11.** a) Representación de la formación del polidiacetileno y b) de la estructura de pozos cuánticos antes y después de la polimerización.<sup>30</sup>

En 2019 Ortiz- Cervantes *et al.* reportaron que la incorporación de diinos conjugados en perovskitas de bromo 2D con  $n = 1$  y su posterior polimerización térmica resulta en la formación de perovskitas que incluyen polidiacetilenos en su estructura (**Figura 11**). Debido a que esta polimerización invierte la estructura de pozos cuánticos que generalmente presentan las perovskitas 2D se vio una mejora en las propiedades optoelectrónicas.<sup>30</sup> Además, una de las ventajas de perovskitas que contienen unidades polimerizadas es la mejora de la estabilidad al aire y al medio ambiente debido a las láminas de polímero que actúan como protectoras.<sup>17</sup>



**Figura 12.** Deca-3,5-diin-1-amonio (DDA)

El proyecto que se presenta a continuación se basa en el diino reportado por Ortiz-Cervantes, *et. al.*<sup>30</sup>, el deca-3,5-diin-1-amonio (**Figura 12**) con formula  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$  y abreviado DDA. Se tiene como motivación el estudio del cambio del ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) en la posición X de la estructura por yoduro ( $\text{I}^-$ ) ya que este tipo de perovskitas suelen presentar un menor bandgap debido a la mayor deslocalización de electrones que hace que se traslapen mejor con los orbitales del metal. Así mismo, se busca el ajuste del espesor de las capas inorgánicas y la formación de películas para su posible incorporación en un dispositivo optoelectrónico. Finalmente, se espera inducir polimerización en las películas con la finalidad de mejorar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales tal como se observó en la perovskita de bromo.

---

### 3. Objetivos e hipótesis

---

#### 3.1 Objetivo General

Diseñar, sintetizar y evaluar las propiedades optoelectrónicas de materiales tipo perovskita con fórmula  $A'_2(MA)_{n-1}Pb_{n-1}I_{3n+1}$  incorporando un diino conjugado en la posición A' y donde  $n = 1, 3$  y  $5$ .

#### 3.2 Objetivos particulares

- ✓ Llevar a cabo la síntesis del catión orgánico deca-3,5-diin-1-amonio en forma de cloruro, que se incorporará en el material tipo perovskita Ruddlesden-Popper.
- ✓ Sintetizar materiales tipo perovskita híbrida 2D ajustando el grosor de las capas inorgánicas al modificar la metodología de Ortiz-Cervantes, *et. al.*<sup>30</sup>
- ✓ Optimizar la formación de películas delgadas de las perovskitas sintetizadas con base en el sustrato utilizado, forma de depósito y concentración del precursor.
- ✓ Inducir una polimerización térmica del catión orgánico dentro de la estructura de perovskita
- ✓ Caracterizar los materiales obtenidos y evaluar sus propiedades mediante análisis térmico, DRX, espectroscopias IR y UV-vis, fotoluminiscencia y SEM.

#### 3.3 Hipótesis

La incorporación del diino conjugado en las estructuras tipo perovskita y el tratamiento térmico de las películas delgadas de estos materiales favorecerá la disminución del bandgap óptico por efecto de una inversión de la estructura de pozos cuánticos debida a la polimerización del catión orgánico.

---

## 4. Sección experimental

---

### 4.1 Consideraciones generales

Los reactivos para la síntesis de los materiales fueron adquiridos de proveedores comerciales y utilizados tal y como se recibieron: 1-hexino 98% (Sigma-Aldrich), acetato de cobre (II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 98% (Sigma Aldrich), piridina anhidra 99.8% (Sigma-Aldrich), hidrato de hidracina 50-60%, cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 99.5% (JT Baker), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 99 % (JT Baker), ácido clorhídrico 4.0 M en dioxano (Sigma-Aldrich), metilamina 44% w/w (Alfa Aesar) ácido yodhídrico (HI) 57% en  $\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), yoduro de plomo (II) ( $\text{PbI}_2$ ) 99 % (Sigma Aldrich).

Los disolventes fueron de grado reactivo o de mayor pureza: diclorometano (DCM) 95% (Tecsiquim), Hexano 95% (Tecsiquim), hexano 98% (Sigma-Aldrich), acetato de etilo 95% (Tecsiquim), dietiléter (Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano (THF) anhidro 99% (Sigma-Aldrich), N,N-dimetilformamida (DMF) (Sigma-Aldrich), Metanol 95% (Tecsiquim). El dietiléter, THF, DMF y metanol utilizados fueron secados y degasificados utilizando un sistema de purificación de disolventes de JC Meyer.

Todos los procedimientos se realizaron en condiciones ambiente a menos que se indique lo contrario.

### Técnicas de caracterización

Las reacciones fueron monitoreadas mediante cromatografía de capa fina utilizando DCM como fase móvil.

Para el depósito de películas se utilizó un spin coater marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPP/UD2.

Se obtuvieron espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  con un equipo RMN Bruker Avance 400.

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un Bruker ATR en el rango de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  midiendo 32 barridos por muestra.

Los patrones de difracción de rayos X en polvos y en película se obtuvieron con un difractor marca RIGAKU modelo ULTIMA IV, con radicación de una lámpara de Cu ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) y detector de centelleo.

Los análisis termogravimétricos de las muestras se obtuvieron en un equipo TGA Q5000IR de TA Instruments bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  y rampa de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ . Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se hicieron en un equipo DSC Q2000 de TA Instruments bajo la misma atmósfera y rampa de calentamiento.

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu U-260 equipado con una esfera integradora y un sistema de dos lámparas de halógeno y deuterio para la obtención de espectros de absorción en sólido y en película.

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron con un Espectrofluorómetro Horiba Fluoromax-4C\_0936D-0312-FM.

Se obtuvieron imágenes de la morfología de las películas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JEM-ARM200F mediante la técnica contraste Z.

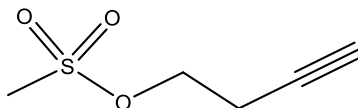


## 4.2 Metodología

### 4.1.1. Síntesis de $(\text{DDA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_{n+1}$

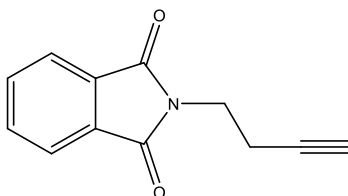
#### *Síntesis de cloruro de deca-3,5-diin-1-amonio (DDA•Cl)*

La síntesis de 3-butilil metanosulfonato y N-(3-Butinil)-ftalimida se basó en una modificación a la metodología reportada por Hess, et. al.<sup>37</sup> como se muestra a continuación:



3-butilil metanosulfonato

Se agregó 3.1 mL de cloruro de metanosulfonilo (4.58 g, 40 mmol) y 5.6 mL de trietilamina (4.05 g, 40 mmol) a un matraz con 2.5 mL de 3-butinol (2.3 g, 33 mmol) en dietiléter seco (25 mL, 1.3 M) a 0 °C. Se dejó agitando por 3 horas, enseguida se realizó una extracción con  $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$  (3x10 mL) y se evaporó el disolvente para obtener un aceite amarillo (4.5 g, 30 mmol, 90%).

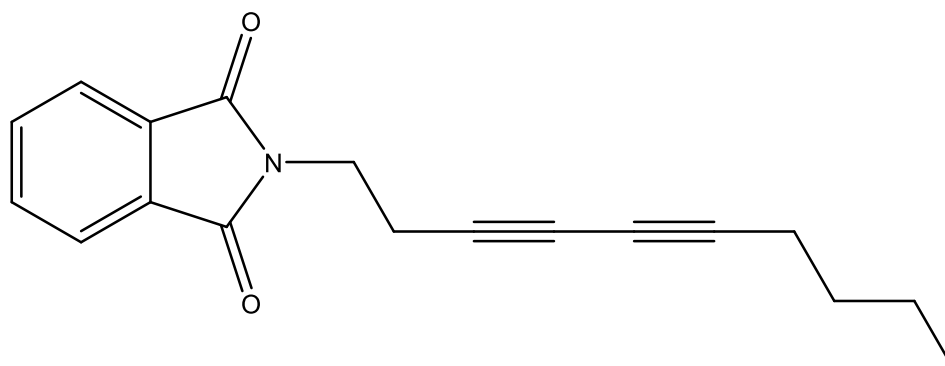


N-(3-Butinil)-ftalimida

El producto anterior se colocó en un matraz con *N*-ftalimida de potasio (6.6 g, 36 mmol) en presencia de KI (0.59 g, 36 mmol) utilizando DMF como disolvente (25 mL, 1.2 M). Se agitó durante 8 horas a 100 °C y al terminar la reacción se adicionó agua helada, el sólido obtenido se filtró y lavó con hexano (3x10 mL) resultando un sólido blanco con 76.9 % de rendimiento (4.4 g, 23 mmol).

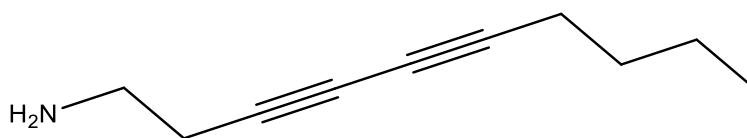
RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.88 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.75 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.90 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.64 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.98 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{C-H}$ ). RMN ATP <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 134.06(2x $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.99(2x $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 123.38(2x $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 77.36 ( $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 70.27 ( $\text{C}_{\text{sp}}$ ), 36.53 ( $\text{NCH}_2$ ), 18.35 ( $\text{CH}_2$ ).

A partir de aquí se siguió la metodología para la síntesis de cloruro de deca-3,5-diin-1-amonio (DDA•Cl) descrita por Ortiz-Cervantes et. al:<sup>30</sup>



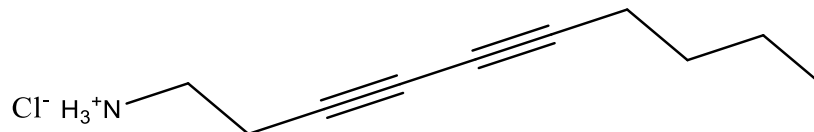
*N*-(3,5-decadiin)-ftalimida

La *N*-(3-Butinil)-ftalimida (1.85 g, 9.3 mmol) se colocó en un matraz con 5.3 mL de 1-hexino (3.8 g, 46.4 mmol) en presencia de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.37 g, 1.8 mmol, 20% mol) y piridina (2.25 mL, 27.8 mmol). Utilizando THF como disolvente (18.6 mL, 0.5 M), se calentó a 60 °C con agitación intensa durante 48 horas. A terminar la reacción se extrajo la fase orgánica con una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3x20 mL), se lavó una vez con HCl 10% y se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se purificó mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-AcOEt 9:1 para la obtención de *N*-(3,5-decadiin) ftalimida en forma de un sólido amarillento con un rendimiento de 55.4% (1.4386g, 5.15 mmol).



Deca-3,5-diin-1-amina

En un matraz con un agitador magnético colocó *N*-(3,5-decadiín) ftalimida (1.40 g, 5.02 mmol), hidracina dihidratada (0.51 mL, 10.5 mmol) y etanol (37 mL, 0.135 M). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas y se enfrió a temperatura ambiente. La solución se diluyó con etanol y se filtró, se concentró y se disolvió en DCM, se lavó con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (10%) y se secó sobre sulfato de sodio. Al final, solución se concentró para obtener un aceite.



Cloruro de deca-3,5-diin-1-amonio (DDA•Cl)

El producto se disolvió en 5 mL de DCM y se añadió gota a gota HCl (12.5 mL, 50.2 mmol, 4.0 N en dioxano) en un baño de hielo, la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos, luego la mezcla se filtró y se lavó con éter dietílico para obtener un sólido blanco con un rendimiento del 50.6% (472 mg, 2.4 mmol).

Los datos de la caracterización de este producto corresponden a los previamente descritos en la literatura.

#### *Síntesis de Yoduro de metilamonio (MAI).*

De acuerdo a la metodología descrita por Pareja-Rivera et.al.<sup>38</sup>, se mezcló HI concentrado (7.7 mL, 57% en agua) con metilamina (7 mL, disolución 40%) a 0 °C por dos horas con agitación vigorosa en atmósfera de nitrógeno. Se evaporó utilizando un rotavapor y el sólido resultante se filtró y lavó con dietiléter. Se dejó secando al vacío toda la noche para obtener un sólido cristalino blanco con un rendimiento de 70% (8.67g, 78 mmol).

#### *Síntesis de (DDA)<sub>2</sub>(MA)<sub>4</sub>Pb<sub>5</sub>X<sub>16</sub> (n = 5).*

Se colocó en un vial seco 310 mg de PbI<sub>2</sub> (0.67 mmol, 5 equiv.) con 2 mL de HI (disolución al 57%) y 50 µL de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> acuoso. El vial se enfrió en nitrógeno líquido. En viales separados se disolvió 85.8 mg de MAI (0.540 mmol, 4 equiv.) en 1 mL de MeOH y 50 mg de DDA•Cl (0.270 mmol, 2 equiv) en 1 mL de metanol. La adición posterior de las disoluciones en metanol a la mezcla bajo agitación magnética causó la precipitación de un sólido rojo oscuro. La solución se dejó llegar a temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El sólido se aisló por filtración, se lavó con hexano frío y se secó al vacío obteniéndose un rendimiento de 73.3 % respecto al Pb.

#### *Síntesis de $(DDA)_2(MA)_2Pb_3X_{10}$ ( $n = 3$ ).*

Se colocó en un vial seco 186 mg de  $PbI_2$  (0.40 mmol, 3 equiv.) con 2 mL de HI (disolución al 57%) y 50  $\mu$ L de  $H_3PO_2$  acuoso. El vial se enfrió en nitrógeno líquido. En viales separados se disolvió 42.8 mg de MAI (0.270 mmol, 2 equiv.) en 1 mL de MeOH y 50 mg de DDA·Cl (0.270 mmol, 2 equiv) en 1 mL de MeOH. La adición posterior de las disoluciones en metanol a la mezcla bajo agitación magnética causó la precipitación de un sólido rojo cereza. La disolución se dejó llegar a temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El sólido se aisló por filtración, se lavó con hexano frío y se secó al vacío obteniéndose un rendimiento de 70.3% respecto al Pb.

#### *Síntesis de $(DDA)_2PbX_4$ ( $n = 1$ )*

Se colocó en un vial seco 62 mg de  $PbI_2$  (0.134 mmol, 1 equiv.) con 2 mL de HI (disolución 57%) y 50  $\mu$ L de  $H_3PO_2$  acuoso. El vial se enfrió en nitrógeno líquido. En un vial se disolvió 50 mg DDA·Cl (0.270 mmol, 2 equiv) en 2 mL de MeOH. La adición posterior de la disolución en metanol a la mezcla bajo agitación magnética causó la precipitación de un sólido naranja. La disolución se dejó llegar a temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El sólido se aisló por filtración, se lavó con hexano frío y se secó al vacío obteniéndose un rendimiento de 69.2% respecto al Pb.

#### *Tratamiento térmico*

Con la finalidad de tener una referencia para el tratamiento térmico que se hizo en las películas, muestras de ~50 mg de las perovskitas sintetizadas se colocaron en viales de 4 mL y se calentaron a 140°C por 18 horas. Se obtuvieron sólidos café oscuro poco solubles en DMF.

#### 4.1.2 Fabricación de películas delgadas de $(\text{DDA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$

##### *Limpieza de sustratos*

Los sustratos de vidrio se cortaron en piezas de 2.5x2.5 cm y tuvieron un proceso de limpieza con detergente, agua destilada, acetona, etanol e isopropanol. Se les realizó un tratamiento térmico a 100 °C por una hora para eliminar disolventes y posteriormente un tratamiento con plasma UV (UV ozone cleaner) para mejorar la adherencia de las películas con el sustrato.

##### *Obtención de películas por spin coating (recubrimiento por centrifugación)*

Se depositó sobre los sustratos una capa de PEDOT:PSS mediante spin coating y se realizó un tratamiento térmico de 100 °C por una hora. Se prepararon disoluciones de concentración 0.8 M respecto al Pb de la familia de perovskitas utilizando DMF como disolvente. Se depositaron 100  $\mu\text{L}$  a 1500 rpm durante 60 segundos y se sometieron a tratamiento térmico de 60 °C por 15 min para la evaporación de disolventes.

##### *Tratamiento térmico*

Con la finalidad de inducir polimerización térmica al catión orgánico en la perovskita, se realizaron tratamientos térmicos a las películas durante al menos 15 minutos en un intervalo de 60 °C a 150 °C.

---

## 5. Resultados y discusión

---

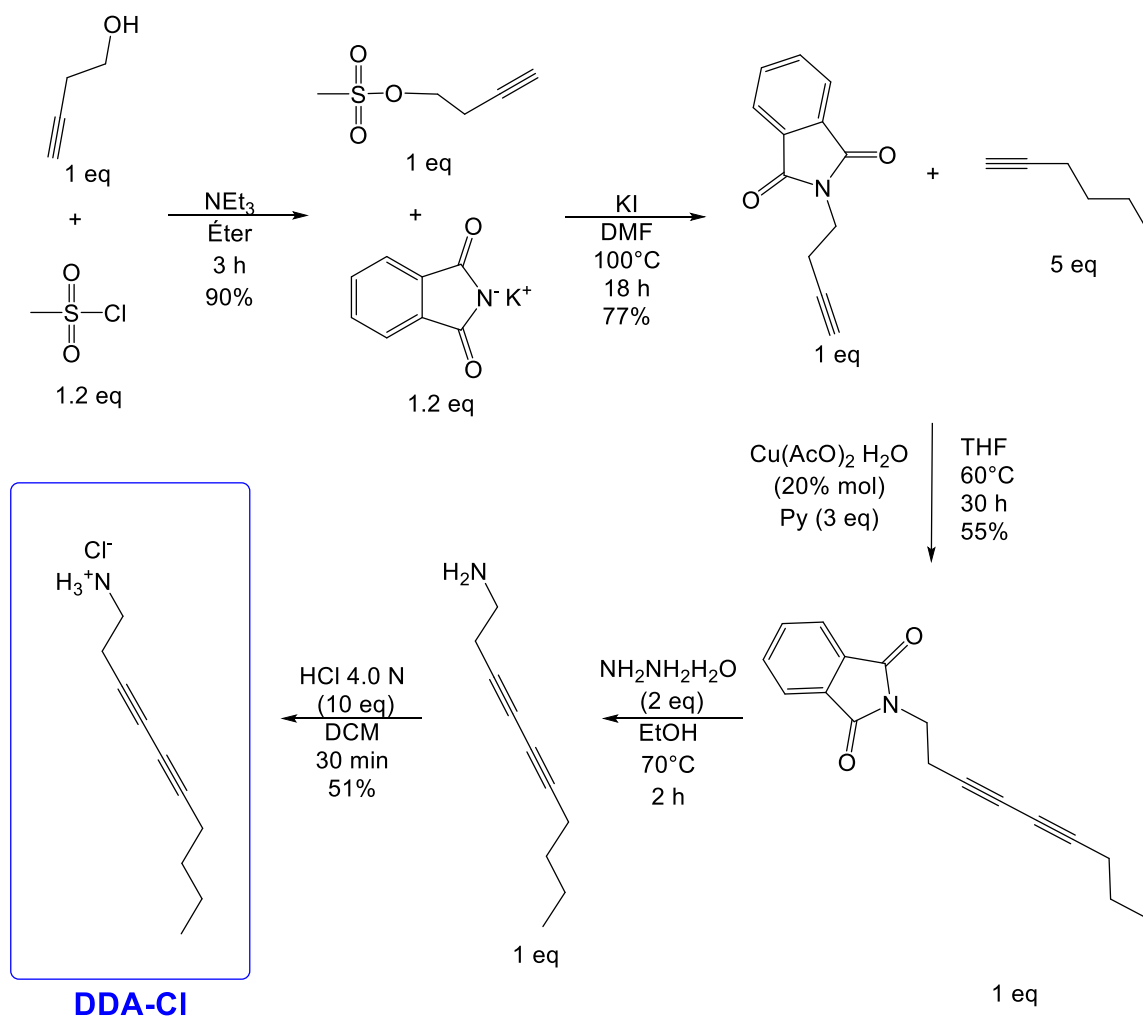
De manera general se comenzó con la síntesis de la familia de perovskitas  $(\text{DDA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  con  $n = 1, 3$  y  $5$  utilizando deca-3,5-diin-1-amonio (DDA) como catión separador. Posteriormente, se fabricaron películas delgadas de estos materiales para su tratamiento térmico y posible implementación en dispositivos optoelectrónicos. Tanto polvos como películas se caracterizaron estructuralmente y se evaluaron sus propiedades térmicas y ópticas. A continuación, se discuten cada uno de estos pasos y los resultados obtenidos.

### 5.1 Obtención de la familia $(\text{DDA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$

La síntesis de DDA·Cl se llevó a cabo con base en el procedimiento reportado por Ortiz-Cervantes, *et. al.*<sup>30</sup>, y en el de Hess, *et al.*<sup>37</sup> para la síntesis del precursor *N*-butinilftalimida de acuerdo a la ruta mostrada en la **Figura 13**. Los detalles de la síntesis y caracterización de DDA·Cl y sus precursores puede ser encontrada en la sección experimental y los anexos del presente trabajo.

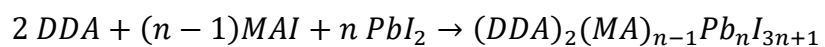
La primera reacción consiste en la formación de un éster mesilato a partir de un alcohol primario para ser usado como intermediario. En este caso, la trietilamina ( $\text{NEt}_3$ ) actúa como base no nucleofílica y neutraliza el HCl de la mezcla de reacción al formar cloruro de trietilamonio. Al ser el anión mesilato un excelente grupo saliente, se puede tener una mejor reacción de sustitución nucleofílica con la *N*-ftalamida de potasio para formar *N*-(3-butinil)-ftalamida.

La segunda parte de la síntesis empieza con un acoplamiento de Glaser entre dos alquinos terminales, la *N*-(3-butinil)-ftalamida y el 1-hexino para la obtención de un diino conjugado, utilizando la sal de cobre (II) como catalizador y piridina como base. El producto deseado es el heteroacoplamiento, y el rendimiento obtenido es atribuible a que el homoacoplamiento de los alquinos utilizados está en competencia con la reacción deseada. Posteriormente se lleva a cabo la hidrazinólisis del derivado de ftalamida para liberar la amina. Finalmente se hace reaccionar con ácido clorhídrico a baja temperatura para protonar la amina y obtener el cloruro de amonio.



**Figura 13.** Ruta de síntesis de DDA·Cl.

Con el ligante sintetizado en su forma de clorhidrato se buscó su incorporación en perovskitas con la fórmula  $(\text{DDA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  mediante el autoensamble del catión orgánico con el metal y el haluro. Debido a que se buscaba variar el grosor de la capa inorgánica con  $n = 1, 3$  y  $5$ , se pesaron cantidades estequiométricas de los precursores (MAI, DDA·Cl y  $\text{PbI}_2$ ) colocándolos en un sistema de HI estabilizado con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  y metanol, tomando como referencia la siguiente reacción de formación:



Para favorecer la formación de las fases deseadas, se formó inicialmente el precursor 3D (MAI + PbI<sub>2</sub>) y posteriormente se agregó una disolución del catión separador (DDA·Cl) resultando en la precipitación de polvos microcristalinos con rendimientos entre el 60-75% respecto al Pb.



**Figura 14.** Fotografías de perovskitas  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$   $n = 1, 3$  y  $5$  en el sistema de disolventes HI-MeOH.

Para la serie de compuestos, el color de los polvos era más oscuro conforme aumentaba el espesor de las capas inorgánicas (naranja para  $n = 1$ , rojo cereza para  $n = 3$  y vino para  $n = 5$ ) como se puede observar en la **Figura 14**.

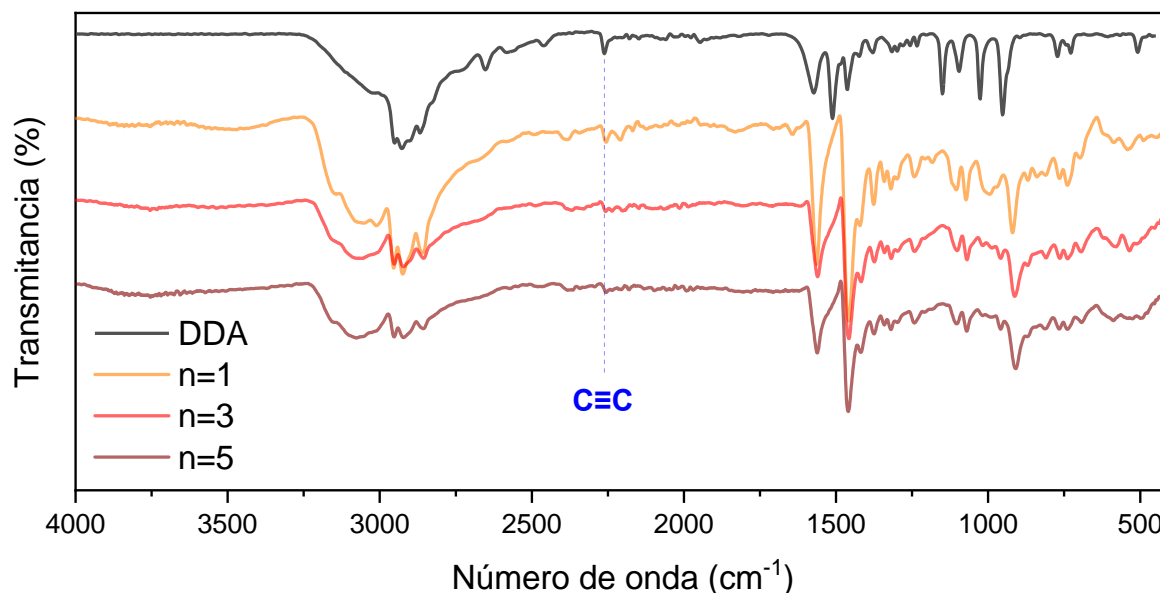
El éxito de la obtención de fases puras de los compuestos podría estar sujeto a irreproducibilidad experimental debida a la pequeña diferencia en las cantidades pesadas de los compuestos orgánicos al aumentar el valor de  $n$  y a la solubilidad de los precursores por lo que se extremaron los cuidados durante el pesado y síntesis de los compuestos.



### 5.1.1 Caracterización estructural

#### *Espectroscopia de infrarrojo*

Para corroborar que el catión orgánico se haya incorporado en los materiales finales se realizó espectroscopia de infrarrojo.



**Figura 15.** IR de DDA y  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$   $n = 1, 3$  y  $5$ .

En la **Figura 15** se puede observar tanto el IR la materia prima como el de las perovskitas. En todos los espectros se observan señales en  $\sim 3000$   $cm^{-1}$  correspondientes a vibraciones de metilos y metilenos. En  $2258$   $cm^{-1}$  se observa una señal media característica del enlace triple en acetilenos y  $1600$   $cm^{-1}$  una señal fuerte atribuible al grupo  $NH_3$  por la flexión del enlace N-H.

En los espectros de las perovskitas puede observar la aparición de una señal ancha entre  $3200-3000$   $cm^{-1}$  conocida como “banda de amonio”.<sup>39</sup> Entre  $3600$  y  $3400$   $cm^{-1}$  una banda asociada a enlaces de hidrógeno intermoleculares debido a la incorporación del catión orgánico en el material.

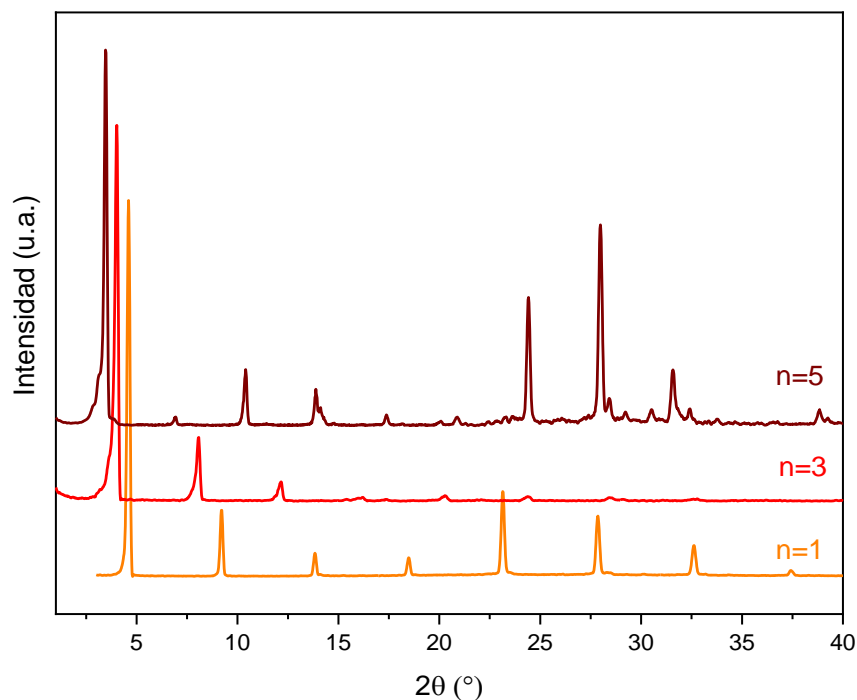
La presencia de cationes amonio en perovskitas 2D se da lugar interacciones entre los cationes de las capas orgánicas tales como puentes de hidrógeno, o interacciones entre las capas orgánicas e inorgánicas como puentes de halógeno

con los haluros de la estructura de perovskita.<sup>17</sup> Estas interacciones cobran importancia en el momento de la determinación de la orientación y conformación de la capa orgánica.

### *Difracción de Rayos X*

La técnica difracción de rayos X de polvos es una herramienta útil para conocer la cristalinidad de nuestro material y confirmar la obtención de una sola fase.

En los patrones de difracción de rayos X de polvos (**Figura 16**) se pueden observar reflexiones a bajos ángulos que no se observan regularmente en patrones de perovskitas 3D, esto se debe al aumento del parámetro de red con el crecimiento del número de capas inorgánicas y la separación (“*d*”) entre las láminas de perovskita.



**Figura 16.** Patrones de DRX normalizados de  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$   $n = 1, 3$  y  $5$  medios a partir de sólidos microcristalinos

Se puede observar un pequeño corrimiento del primer pico a menores ángulos de difracción debido a la expansión de red cristalina con el aumento del valor de  $n$ . Se ha reportado que un catión grande introducido en la red de perovskita 3D puede alterar la formación de la perovskita en una dirección específica caracterizada por el cambio en las reflexiones en bajos ángulos de difracción debido al crecimiento del parámetro de celda en el eje C ya que es de esperarse que la red octaédrica se encuentre intercalada por bicapas orgánicas a lo largo de este eje.<sup>33,40</sup>

### 5.1.2 Propiedades térmicas

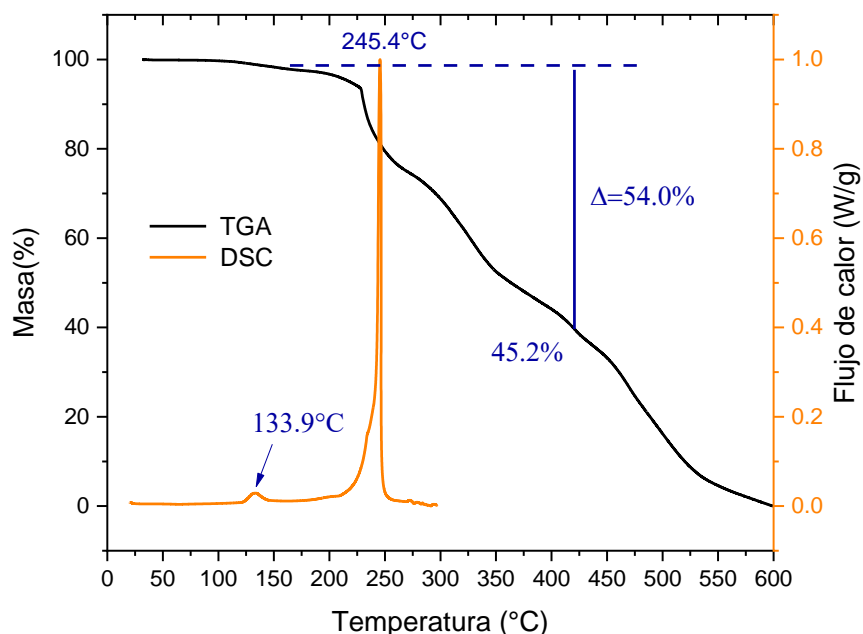
#### *Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

Un reto para este tipo de materiales es su estabilidad a la humedad y calor, por lo que se realizó el análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados para encontrar la temperatura de descomposición y posibles transiciones de fase. En las **Figura 17-19** se observa la temperatura de descomposición fue de 230 °C para  $n = 1$  y 250 °C para  $n = 3$  y 5. Esta diferencia se puede atribuir a la incorporación de otra molécula orgánica (MAI) que influiría en el proceso de descomposición de los materiales.

Las perovskitas híbridas suelen tener pérdidas de los cationes orgánicos y HX, dejando el sólido  $PbX_2$ <sup>41,42</sup>. La pérdida de productos volátiles puede ser expresado en términos del equilibrio mostrado en las **Tablas 1-3** con el equilibrio hacia la derecha de acuerdo con la regla de Le Chatelier. En general, muestran estabilidad térmica a temperaturas por debajo de esta, cuando se empieza a ver la descomposición de los cationes orgánicos en la amina primaria y ácido yodhídrico, seguido de una segunda pérdida de masa debida a la descomposición del componente inorgánico ( $PbI_2$ ) entre 400-450 °C.

Una de las cosas más interesantes de su comportamiento térmico es que, como se observa en las calorimetrías diferenciales de barrido (DSC), las transiciones de fase se encuentran en un rango de 100-214 °C, siendo la única transición que comparten los tres compuestos la de ~133 °C, esta transición independiente del valor de  $n$  puede deberse a alguna impureza o ser característica de la naturaleza del catión orgánico espaciador.

La temperatura y orden de las transiciones de fase suelen depender de la longitud de la cadena orgánica y la naturaleza de metal B. Además del normal desorden dinámico rotacional del grupo funcional amonio, las perovskitas híbridas con cationes de cadenas largas suelen tener transiciones de fusión<sup>17</sup> que podrían ser las observadas. Otra explicación para estas transiciones de fase podría ser la polimerización térmica del catión orgánico, reportada a 160 °C para la perovskita de bromo.<sup>30</sup>

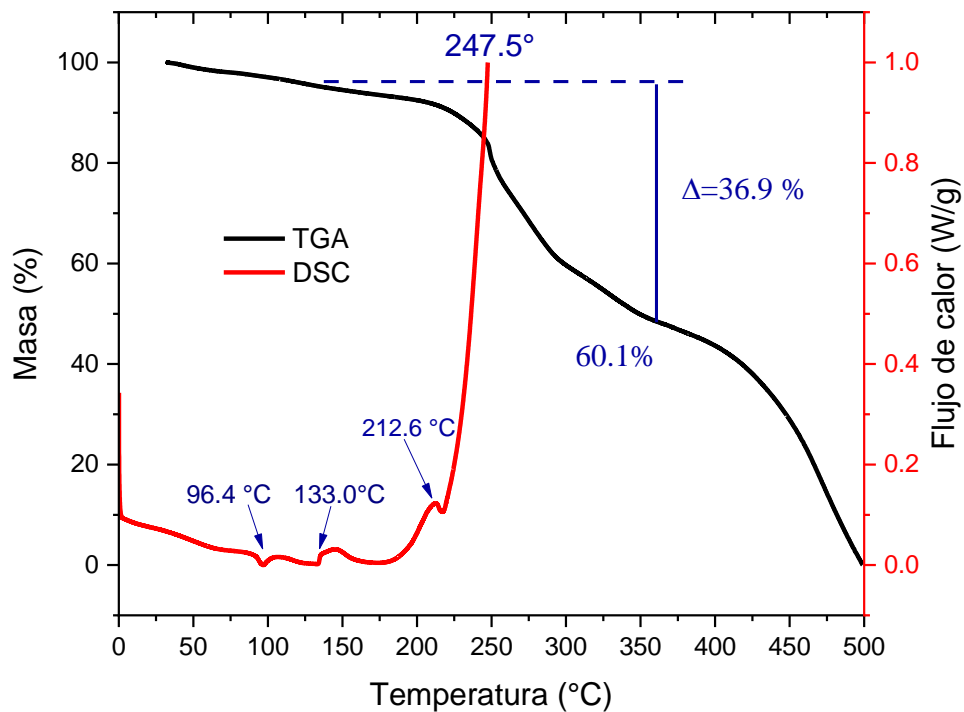


**Figura 17.** TGA Y DSC de perovskita  $(DDA)_2PbI_4$  ( $n = 1$ ).

**Tabla 1.** Descomposición térmica con pérdida de masa en perovskita  $(DDA)_2PbI_4$  ( $n = 1$ ).

$$(DDA^+)_2PbI_4 \rightleftharpoons 2 DDA + 2 HI + PbI_2$$

Masa (g)	1017.2	300.4	255.8	461.0
Porcentaje (%)	100	29.6	25.1	45.3

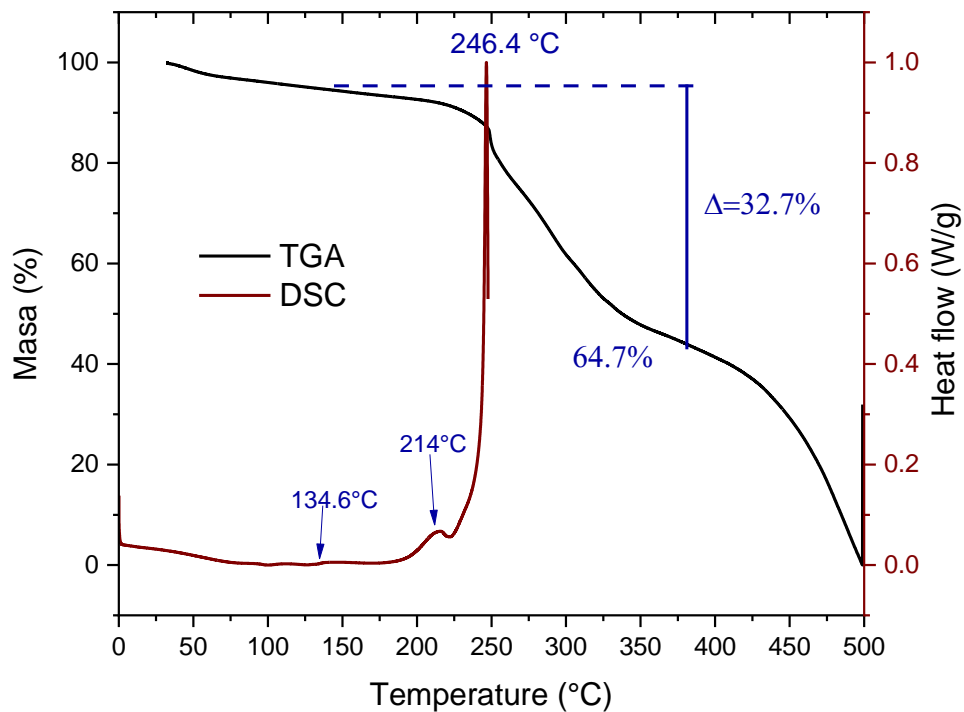


**Figura 18.** TGA y DSC de perovskita  $(DDA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$  ( $n = 3$ ).

**Tabla 2.** Descomposición térmica con pérdida de masa en perovskita  $(DDA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$  ( $n = 3$ ).

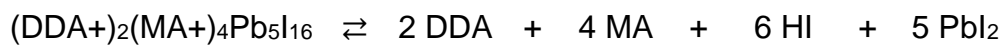


PM (g/mol)	2259.0	300.4	64.0	511.6	1383.0
Masa(%)	100	13.3	2.8	22.7	61.2



**Figura 19.** TGA y DSC de perovskita  $(DDA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$  ( $n = 5$ ).

**Tabla 3.** Descomposición térmica por pérdida de masa en perovskita  $(DDA)_2(MA)_4Pb_5I_{16}$  ( $n = 5$ ).



PM (g/mol)	3500.8	300.4	128.0	767.4	2305.0
Masa (%)	100	8.6	3.7	21.9	65.8

### 5.1.3 Propiedades ópticas

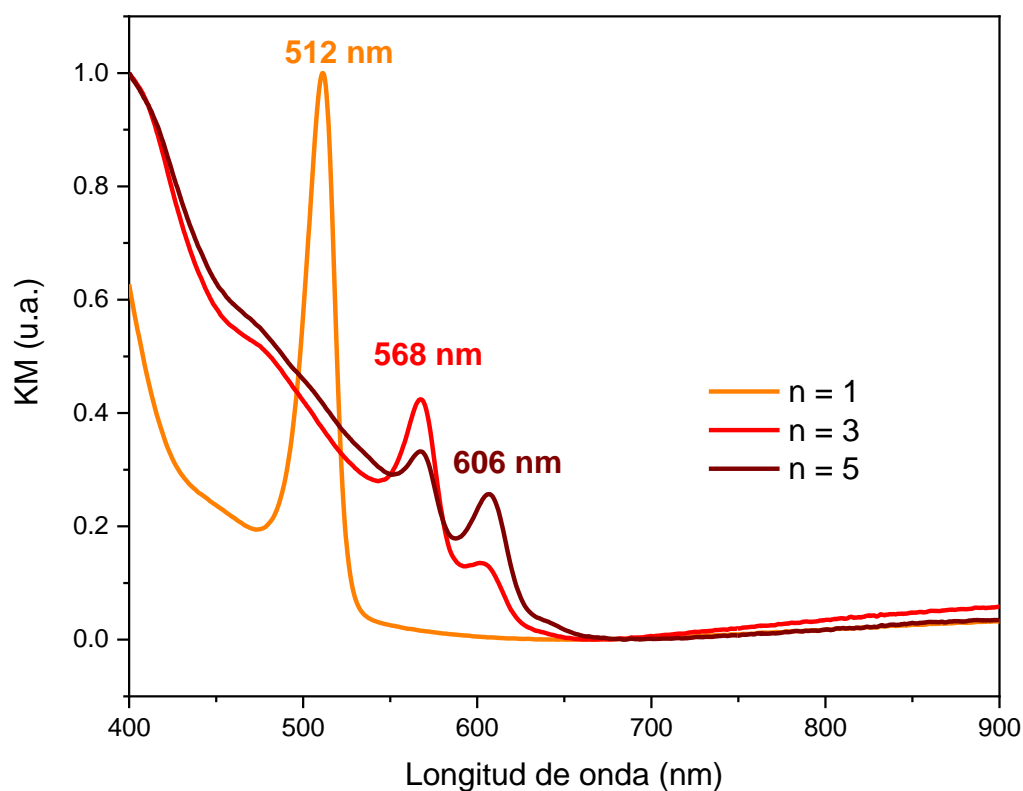
#### *Absorbancia UV-vis de sólidos*

Se obtuvieron espectros de absorbancia electrónica en la región ultravioleta visible a partir de los polvos mediante la medición de reflectancia difusa y su posterior conversión usando la transformación de Kubelka-Munk<sup>43</sup>.

$$KM = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Donde  $KM$  es la pseudo absorbancia y  $R$  la reflectancia.

Esto se realizó con la intención de identificar las transiciones ópticas asociadas a cada fase y en la **Figura 20** se pueden observar las longitudes de onda máximas asignadas a cada perovskita.



**Figura 20.** Espectros de absorción medidos mediante reflectancia difusa de polvos microcristalinos de perovskitas  $n = 1, 3$  y  $5$

En las  $n$  mayores se puede observar la presencia de varias fases debido a los retos ya mencionados para la obtención de fases puras. De hecho, se han reportado fases puras sólo hasta  $n = 7$ , y entalpías de formación en función del ancho de los capas inorgánicas muestran que los homólogos de valores más altos son energicamente inestables, colocando un límite en el número de capas posibles en una sola fase de perovskita 2D.<sup>14</sup> La presencia de distintas fases observada en los espectros de absorción contrasta con los resultados obtenidos por métodos de difracción de rayos-X de polvos, que sugieren fases cristalinas puras. Lo anterior debe ser a una distribución homogénea de dichas fases en los polvos.

Como se puede observar por el corrimiento de la longitud de onda de absorción, al aumentar el valor de  $n$  se espera que las propiedades ópticas empiecen a divergir de los compuestos puramente excitónicos ( $n = 1$ ) y acercarse a los de los compuestos 3D ( $n = \infty$ ), debido a la disminución de la proporción de DDA y el predominio de las propiedades de la perovskita 3D (MAPbI<sub>3</sub>).

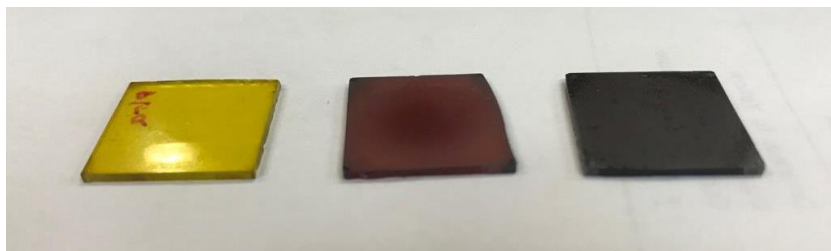


## 5.2 Fabricación de películas delgadas

Se depositaron películas delgadas de los materiales por el método de recubrimiento por centrifugación (*spin coating*) a partir de disoluciones de las perovskitas en DMF. Se realizaron distintos experimentos para encontrar las condiciones óptimas para obtener películas con la morfología y espesor adecuados para su uso en dispositivos fotovoltaicos.

En una primera aproximación, se intentó depositar directamente sobre los sustratos de vidrio de silicato sódico, pero los materiales mostraban poca adherencia. Es por ello que se intentó depositar primero, sobre el sustrato de vidrio, una capa de PEDOT:PSS y sobre ésta depositar las perovskitas. La capa de PEDOT:PSS funcionó de manera adecuada y las películas resultantes mostraron una mejor adherencia. Es importante señalar que el PEDOT:PSS es una capa conductora de huecos utilizada comúnmente en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares y LED's.

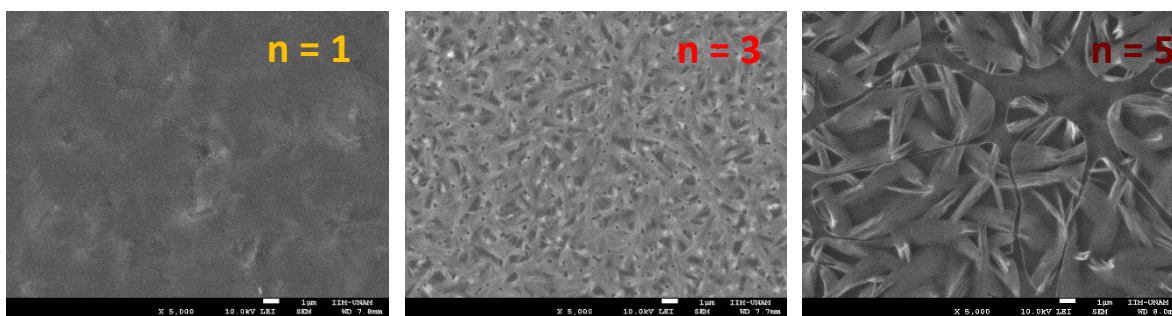
Una vez encontradas las condiciones adecuadas para el depósito de películas, se modificó la concentración de las disoluciones empleadas desde 0.225 M hasta llegar a 1 M, con el objetivo de estudiar el espesor de las películas resultantes. Se ha reportado que hay una relación directa entre la concentración de las disoluciones y el espesor de las películas obtenidas y que las capas de perovskita con un espesor de ~500 nm son capaces de absorber la mayoría de la luz.<sup>44</sup> El espesor de las capas se evaluó mediante la técnica de perfilometría, observándose un espesor de 350-450 nm para las películas a partir de disoluciones 0.8 M, que adecuado para su uso como absorbentes en celdas solares.



**Figura 21.** Fotografías de las películas de perovskita  $n = 1$ ,  $n = 3$  y  $n = 5$  (a partir de disoluciones 0.8 M).

## SEM

Se utilizó la técnica de SEM para evaluar la morfología de las películas y así encontrar las condiciones de depósito y tratamiento térmico adecuadas. Como se puede observar en las imágenes de la **Figura 22**, las películas de los tres materiales muestran un cubrimiento total y homogéneo de la superficie del sustrato.



**Figura 22.** Imágenes de SEM de las películas de perovskita  $n = 1$ ,  $n = 3$  y  $n = 5$  (a partir de disoluciones 0.8 M)

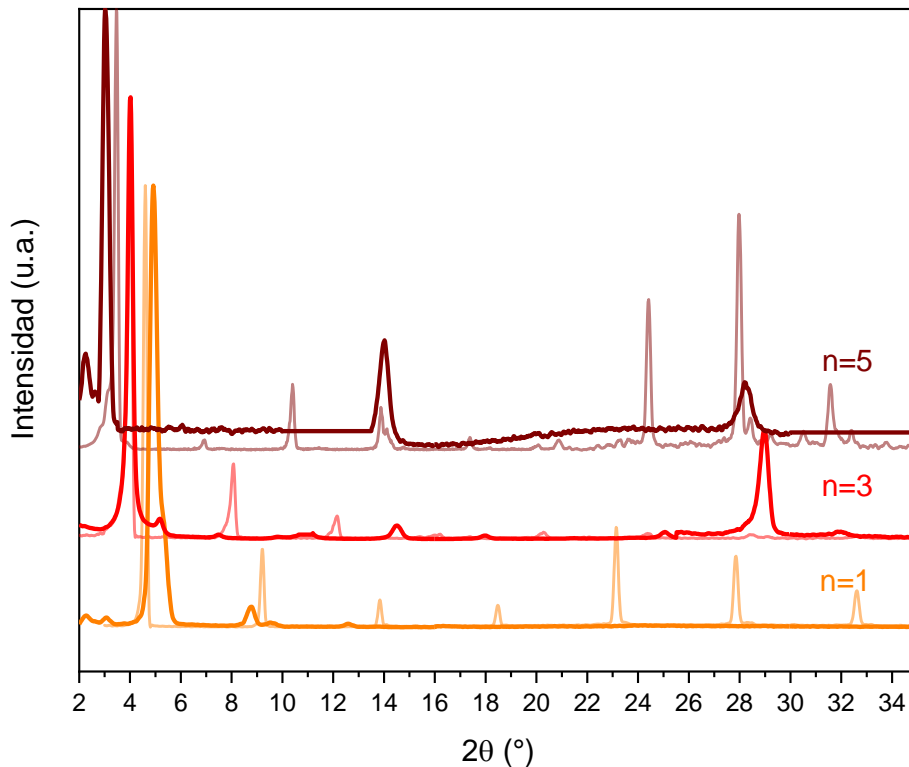
La fabricación de películas delgadas de buena calidad es de suma importancia debido a que es el primer y mayor requerimiento para alcanzar altas eficiencias de conversión energética en celdas solares.<sup>6</sup> Estudios acerca de la influencia de la morfología de las películas en el desempeño de celdas solares han mostrado que películas homogéneas y densas con granos grandes y alta cristalinidad son las que resultan en celdas con más altas eficiencias.<sup>45</sup>

### 5.2.1 Caracterización estructural de películas delgadas

#### *Difracción de Rayos X*

Se obtuvieron los patrones de las películas (**Figura 23**) para comprobar que el material se haya depositado correctamente sobre la superficie, ya que la metodología consiste en la redisolución de los compuestos en un disolvente que permita la formación de películas.

Se realizó la comparación de los patrones con las de sus respectivos polvos y se puede observar la desaparición de algunos picos, atribuible a la dirección de crecimiento preferencial de los materiales. Ejemplos de lo anterior son abundantes en la literatura cuando se trata de materiales 2D y en particular se ha reportado que los cristales de perovskitas 2D tienden a crecer paralelos al sustrato.<sup>34</sup>



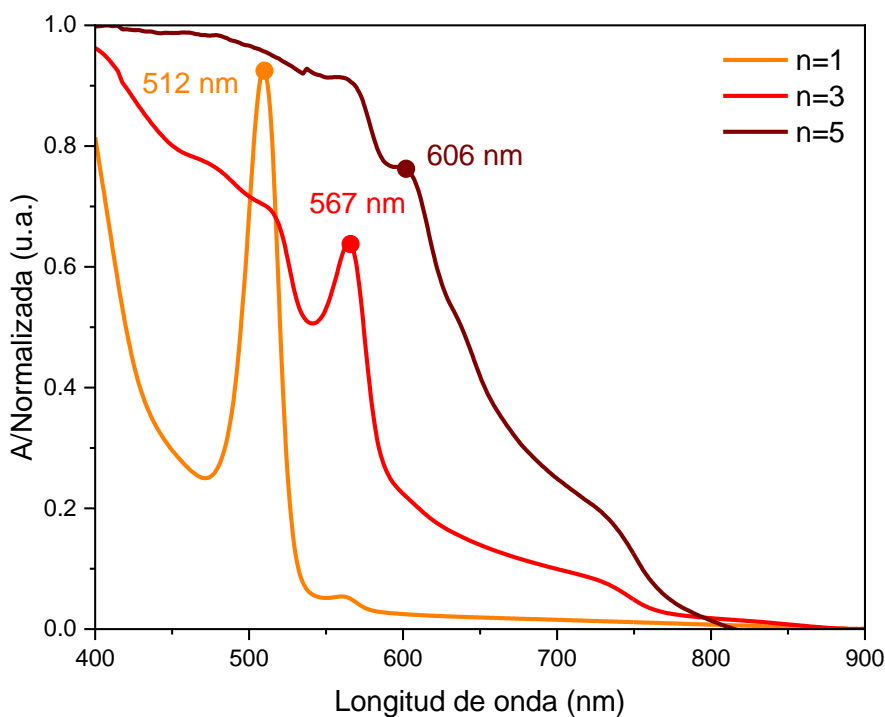
**Figura 23.** Patrón de DRX de películas (opacos) comparado con el de polvos (traslucido) de  $n = 1, 3$  y  $5$ .

Destaca también la aparición de más picos a bajos ángulos en el caso de  $n = 3$  y  $n = 5$  que podría deberse a una mayor segregación de las fases<sup>13</sup> por el proceso de redisolución y depósito de la perovskita. En otras palabras, la rápida cristalización induce la formación de múltiples fases con valores de  $n$  que van de 1 hasta mayores de 5.

### 5.2.2 Propiedades ópticas

#### Absorbancia

Con la finalidad de evaluar las propiedades ópticas de las películas que podrían incorporarse en los dispositivos fotovoltaicos, se realizaron mediciones de absorbancia UV-vis (**Figura 24**), teniendo como referencia las mediciones en polvos para el estudio de las fases formadas en las películas.



**Figura 24.** Espectro de absorción medido a partir de películas de  $n = 1$ , 3 y 5.

La presencia de más picos en los espectros de las películas de  $n = 3$  y  $n = 5$  se debe a que es común que haya una mezcla de fases cristalinas compuesta de perovskitas con diversos número de capas inorgánicas en el material,<sup>13</sup> es decir, es posible que además de  $n = 3$ , se tengan  $n = 1$  y  $n$  mayores, lo mismo ocurre en el caso de  $n = 5$ . Incluso en este último caso puede observarse una distribución mucho más homogénea de dichas fases, lo cual concuerda también con lo observado en DRX.

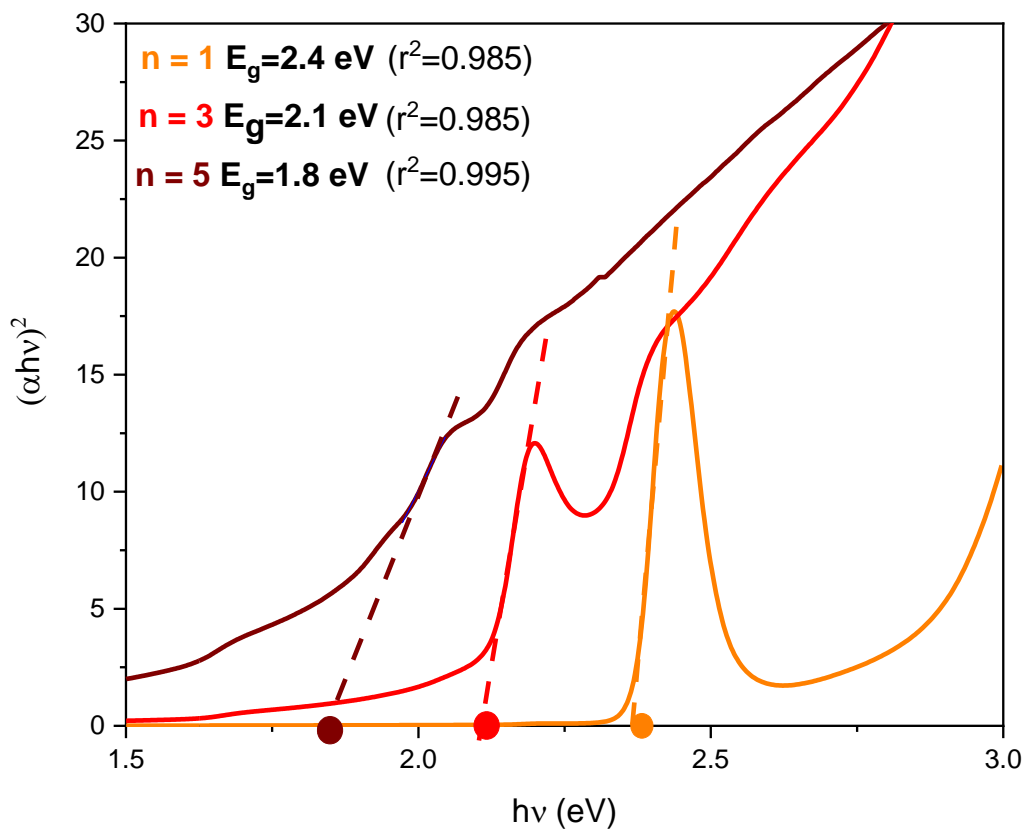
Con las mediciones de absorbancia se calculó el bandgap óptico para cada uno de los compuestos mediante diagramas de Tauc. Este método se basa en que el coeficiente de absorción puede expresarse según la siguiente ecuación<sup>46</sup>:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B (h\nu - E_g)$$

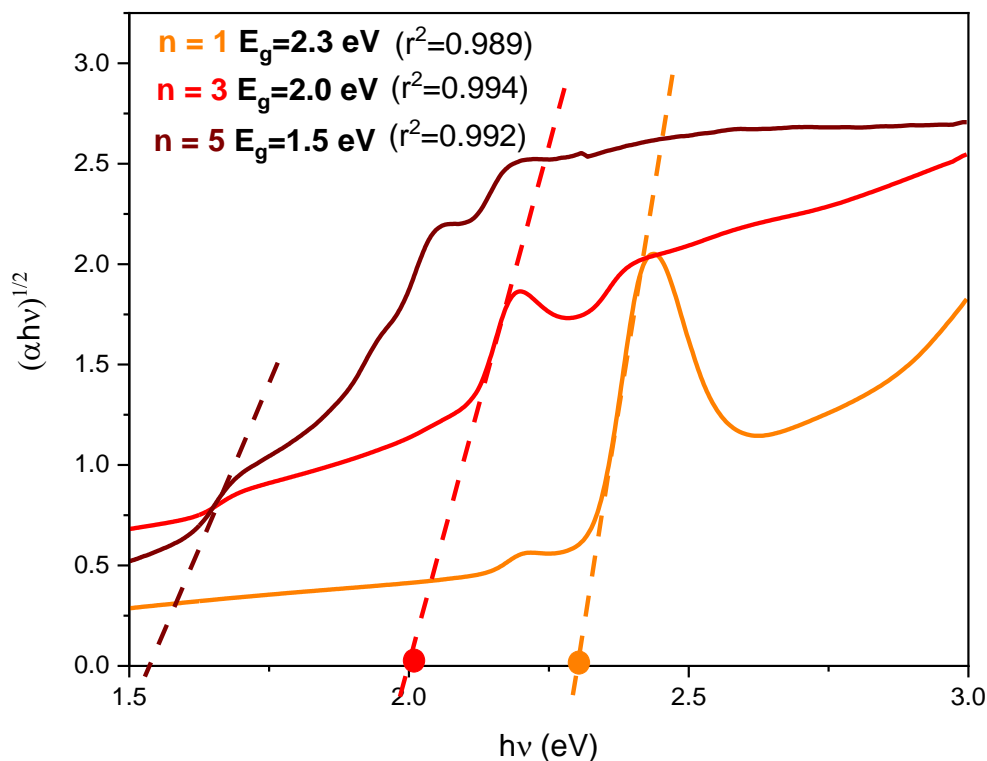
En donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $\alpha$  el coeficiente de absorción,  $r$  un exponente que depende del tipo de transición óptica (1/2 para transiciones directas y 2 para indirectas),  $E_g$  la energía del band gap y B una constante.

Para este método de determinación de bandgap se grafica  $\alpha h\nu^{1/r}$  en función de  $h\nu$ , se obtiene una línea recta y se extrapola a la abscisa para obtener la energía de banda óptica.

Generalmente las perovskitas 2D de haluro son semiconductores de bandgap directo<sup>14</sup> y ) utilizando el método de Tauc para transiciones directas permitidas ( $r = 1/2$ ) (**Figura 25**) los materiales muestran bandgaps ( $E_g$ ) con valores de 2.4 ( $n = 1$ ), 2.1 ( $n = 3$ ) y 1.8 eV ( $n = 5$ ). Se presentan también los diagramas para transiciones indirectas permitidas (**Figura 26**) de los que se obtuvieron valores ligeramente menores, un comportamiento esperado para semiconductores.

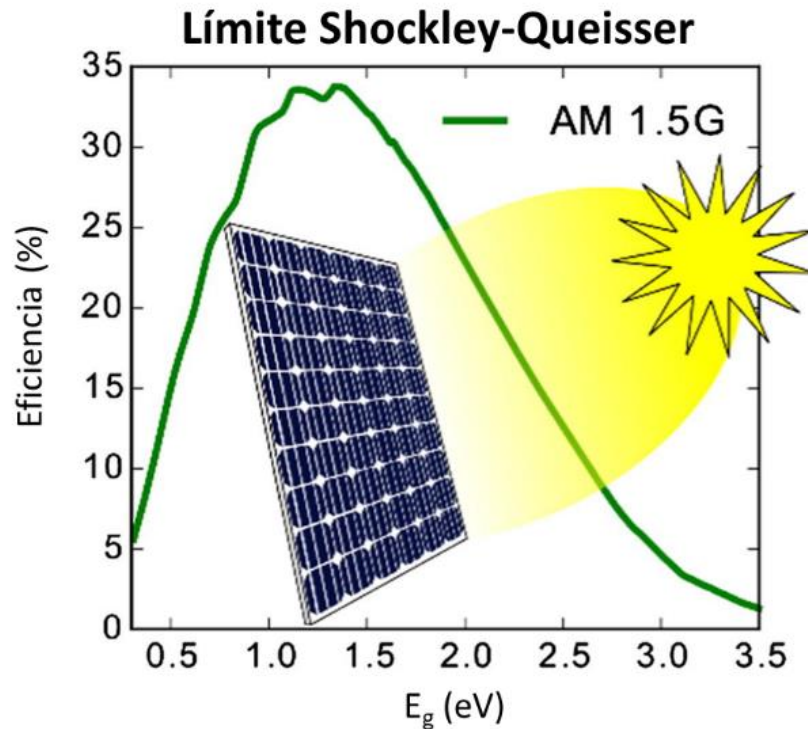


**Figura 25.** Diagramas de Tauc para las películas de  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  para transiciones directas permitidas



**Figura 26.** Diagramas de Tauc para las películas de  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  para transiciones indirectas permitidas

Se observó que el valor de  $E_g$  decrece con el incremento de  $n$ , lo cual concuerda con los comportamientos reportados para este tipo de perovskitas.<sup>34,14</sup> Mientras perovskitas 3D tienen bandas de conducción y valencia derivadas del enlace Pb-I, en las perovskitas 2D estas se vuelven un número finito de sub-bandas iguales al número de capas  $n$  sugiriendo que cada capa es electrónicamente independiente.<sup>32</sup> Al volverse las capas inorgánicas más gruesas, empiezan a acercarse asintóticamente a la perovskita 3D, siendo  $n = 5$  la perovskita con un valor más adecuado para su uso en celdas, ya que la eficiencia de una celda solar depende del valor del bandgap (**Figura 27**).

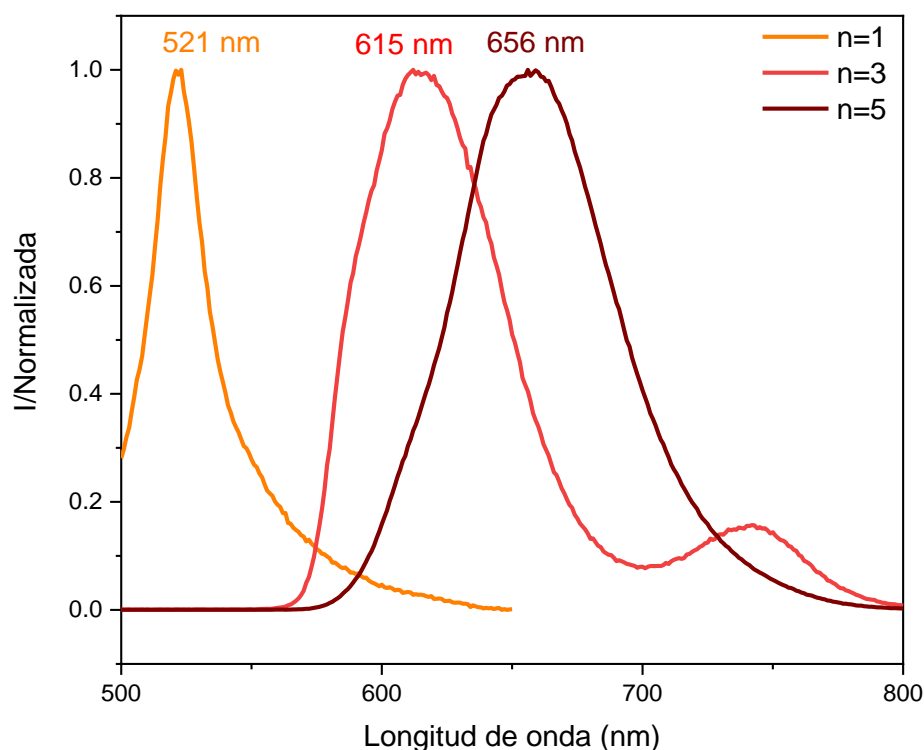


**Figura 27.** Límite de Shockley-Queisser para celdas de un solo absorbente.<sup>47</sup>

### Fotoluminiscencia (PL)

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia para conocer la radiación emitida por el material después de ser excitado ópticamente.

Como se muestra en la **Figura 28**, la energía máxima de emisión de PL muestra la misma tendencia que en absorción UV-vis al estar ambas relacionadas con el valor del bandgap. Los materiales  $n = 1$  y  $n = 5$  muestran un solo pico como es característico de familias de perovskitas 2D<sup>29</sup> debido a la recombinación radiactiva directa un excitón típico de este tipo de materiales de naturaleza excitónica.



**Figura 28.** Espectros de fotoluminiscencia de  $(DDA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ .

El máximo de emisión determinado mediante estas mediciones de PL consiste en el bandgap de transporte que es la diferencia de energía entre electrones libres y huecos no relacionados<sup>24</sup> por lo que es racional que sea distinto al determinado mediante absorción UV-vis. Puede observarse además que la diferencia entre la longitud de onda de absorción y de máximo de emisión de PL aumenta con el espesor de las capas inorgánicas atribuible a la disminución del carácter excitónico del material.

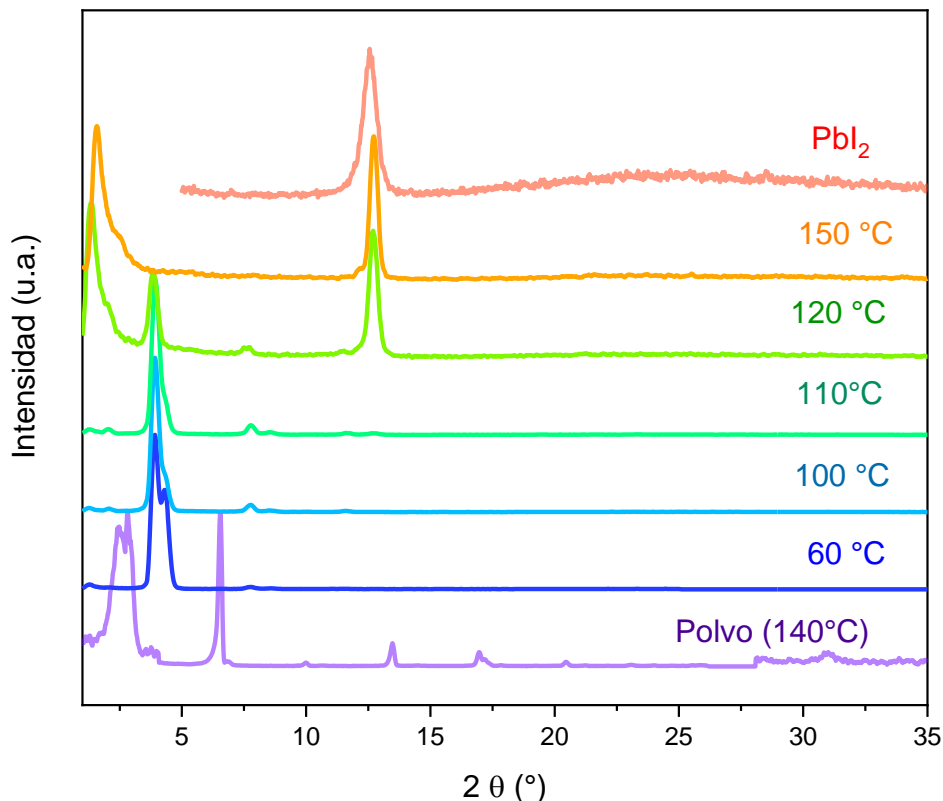
Además, para  $n = 3$  se observa la formación de un pico adicional en 750 nm que podría corresponder a una perovskita de  $n$  mayor, tal vez incluso  $n = \infty$  ( $MAPbI_3$ ), considerando que se ha reportado un máximo de emisión para  $MAPbI_3$  de  $\sim 770$  nm.



### 5.3 Tratamiento térmico

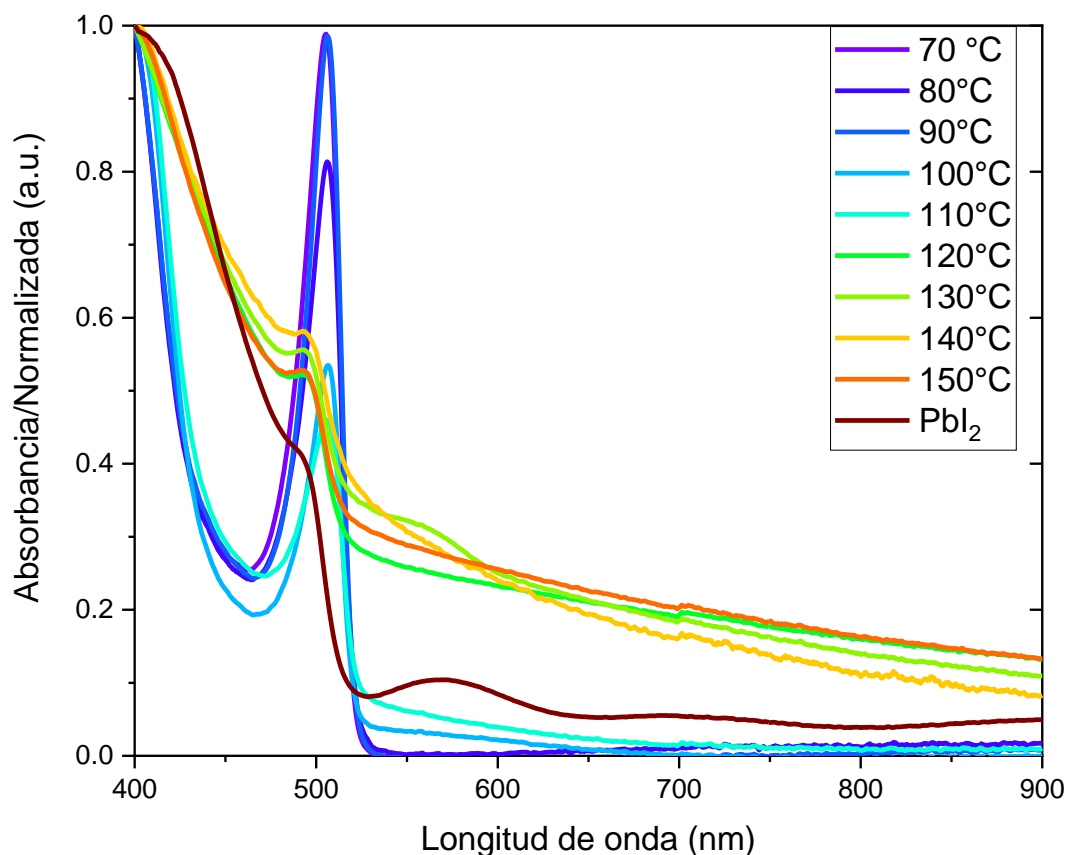
Se les realizó un tratamiento térmico a las películas  $n = 1$  a temperaturas entre 60 y 150 °C con la intención de inducir la polimerización que se observó en las perovskitas de bromo en polvo.<sup>30</sup> De acuerdo con los resultados de DSC, se podría esperar que la transición a 130 °C fuese la correspondiente a una transición de fase.

En el patrón de DRX (**Figura 29**) se puede observar la desaparición del primer pico de difracción asociado al eje  $c$  y la aparición de un pico a menores ángulos y otro en 12.5° para el tratamiento a partir de una temperatura de 120 °C. Estos dos picos parecen coincidir con los observados el DRX de la perovskita en polvo tratada térmicamente a 140 °C. Sin embargo, el pico de 12.5 °C está asociado a la formación de  $\text{PbI}_2$  por lo que se comparó también con el patrón de DRX de una película de yoduro de plomo.



**Figura 29.** DRX de películas de perovskita  $n = 1$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas y polvo tratado a 140 °C.

Por otra parte, en el espectro UV-vis (**Figura 30**) se puede observar la aparición de un pico asociado a la presencia de  $\text{PbI}_2$  en 510 nm también a partir de 120 °C. Se esperaría que, como en el caso de la perovskita de bromo<sup>30</sup>, la longitud de onda de absorción presentara un corrimiento hacia el rojo, indicando una disminución del bandgap óptico por efecto de la polimerización de la molécula orgánica e inversión de la estructura de pozos cuánticos.



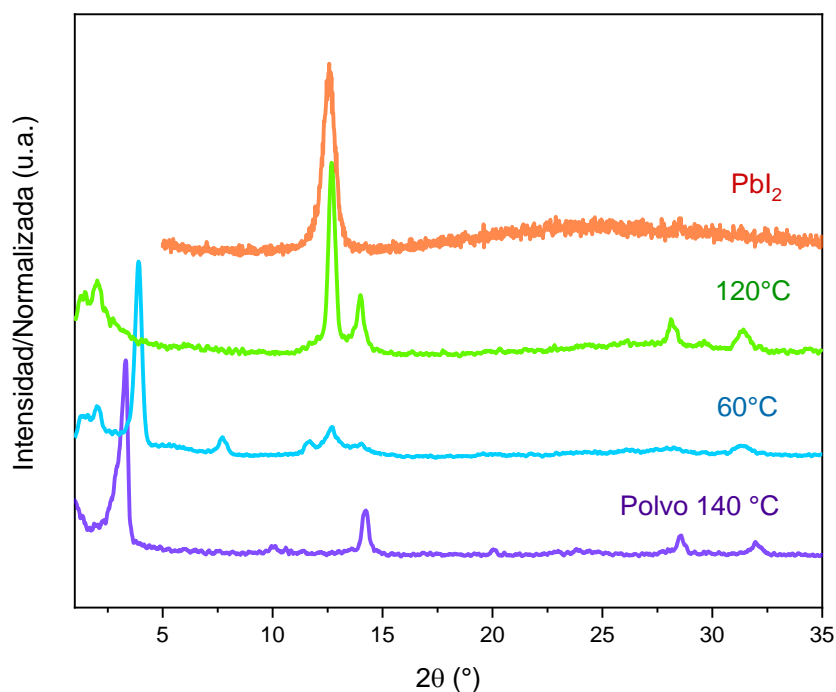
**Figura 30.** Espectro de absorción UV-vis de películas de perovskita  $n=1$  tratadas térmicamente

Una de las posibles explicaciones es que la polimerización sea parcial, solamente una muy pequeña cantidad del material es polimerizado como en el caso de las perovskitas de bromo,<sup>48</sup> al mismo tiempo que ocurre una degradación del material no polimerizado.

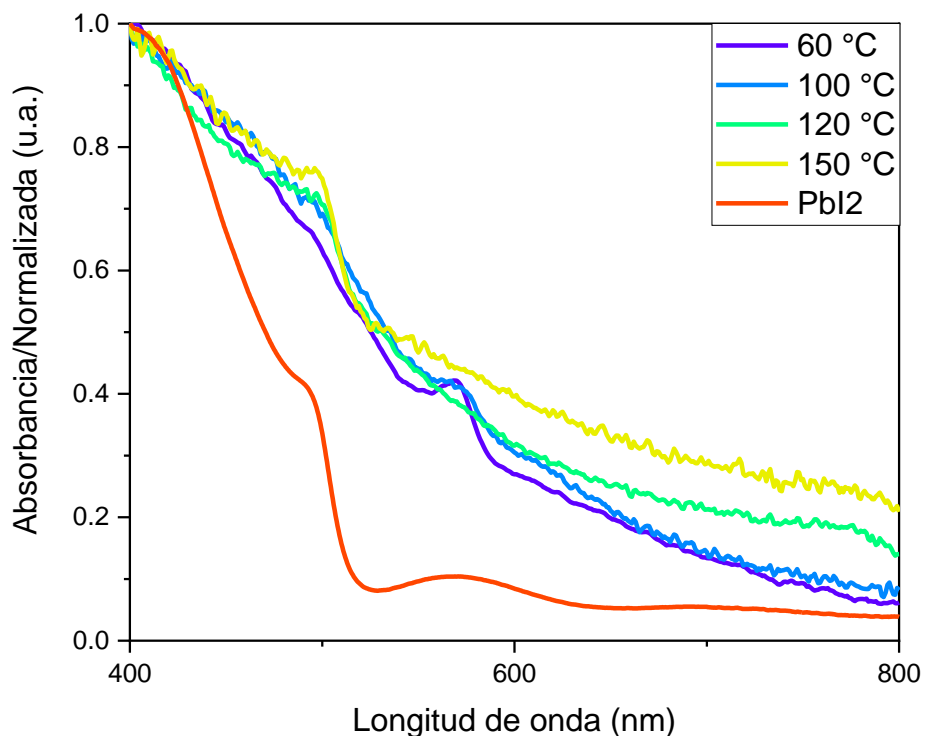
De igual manera, se han encontrado reportes de que el PEDOT:PSS, la capa utilizada como transportadora de electrones, puede empezar a degradarse a partir

de 100 °C por un calentamiento prolongado. Este polímero se encuentra disuelto en una mezcla de agua/etanol por lo que, aunque se realiza un tratamiento térmico para evaporar estos disolventes, cualquier residuo podría resultar en la degradación de la perovskita por evaporación de agua al momento de calentar. Se sabe que las moléculas de agua penetran fácilmente en las estructuras tipo perovskita debido a puentes de hidrógeno para formar compuestos hidratados, lo cual altera las propiedades de la perovskita y un alto ingreso de agua puede causar degradación irreversible de la perovskita a  $\text{PbI}_2$  y otros componentes.

En el caso de la perovskita  $n = 3$  (**Figura 31**) se realizó el tratamiento térmico en el mismo intervalo y mostro un comportamiento similar. En este caso, al calentar la película a 120 °C el patrón de rayos X mostro además de la desaparición del primer pico de difracción, la aparición de otros dos, uno que podría corresponder a la fase polimerizada en  $\sim 14^\circ$  y el pico correspondiente a yoduro de plomo en  $12.8^\circ$ .



**Figura 31.** DRX de películas de perovskita  $n = 3$  tratadas térmicamente a distintas temperaturas y polvo tratado a 140°C.



**Figura 32.** Espectro de absorción UV-vis de películas de perovskita  $n = 3$  tratadas térmicamente

Los espectros UV-vis (**Figura 32**) muestran como a partir de 100 °C aparece un pico asociado al  $\text{PbI}_2$  en 510 nm, antes de la temperatura que se observó para la perovskita  $n = 1$ . Es importante señalar que, aunque las perovskitas 2D presentan una resistencia a la luz mejorada en comparación con las 3D, cuando un catión orgánico grande se coloca en la estructura de perovskita para reducir su dimensionalidad, su estabilidad térmica puede disminuir por efecto de una menor atracción electrostática entre las capas. Una forma de mejorar esto podría ser usando cationes inorgánicos pequeños como Cs en lugar de metilamonio, que es bastante volátil, para incrementar la estabilidad térmica.

---

## 6. Conclusiones

---

Se introdujo un diino conjugado (DDA) como catión separador en una familia de perovskitas 2D con yodo como halogenuro, reteniendo la estructura tipo perovskita y las propiedades optoelectrónicas características de este tipo de materiales. Además, fue posible obtener perovskitas de tipo RP con distintos valores de  $n$  (1, 3, 5).

Con la redisolución de los polvos microcristalinos se pudieron obtener películas homogéneas de las perovskitas, mostrando una mayor segregación de fases la película de  $n = 5$ .

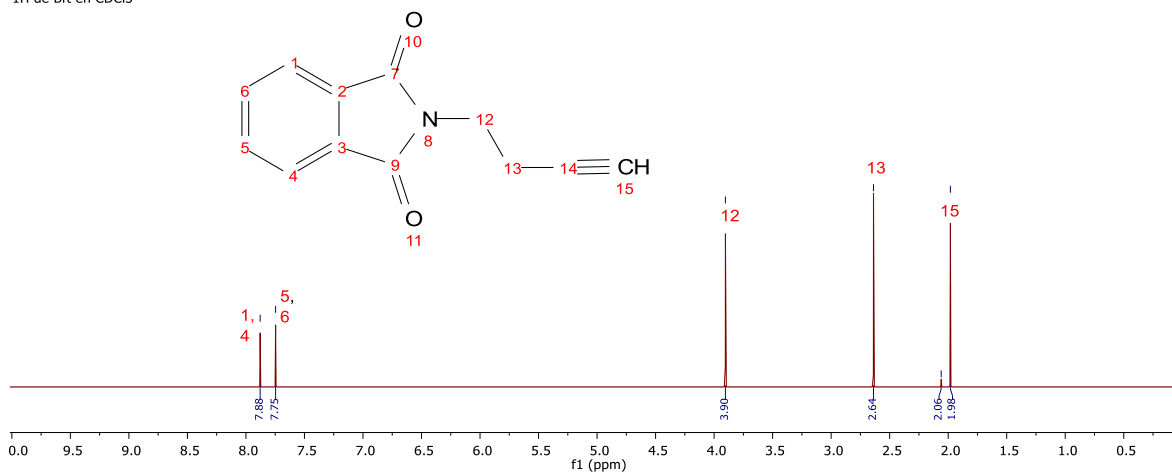
Se observó como al incrementar el valor de  $n$ , las propiedades de la familia de las perovskitas 2D se acercaban a las de su homólogo 3D ( $\text{MAPbI}_3$ ) conforme se incrementa el valor de  $n$ . Por lo que una manera de tener propiedades optoelectrónicas deseables y estabilidad mejorada es perovskitas 2D con valores de  $n$  diferentes de 1.

Los bandgaps calculados para los tres materiales fueron 2.4 ( $n = 1$ ), 2.1 ( $n = 3$ ) y 1.8 ( $n = 5$ ) eV considerando transiciones directas permitidas, siendo a partir de  $n=3$  valor adecuado para su uso en celdas solares.

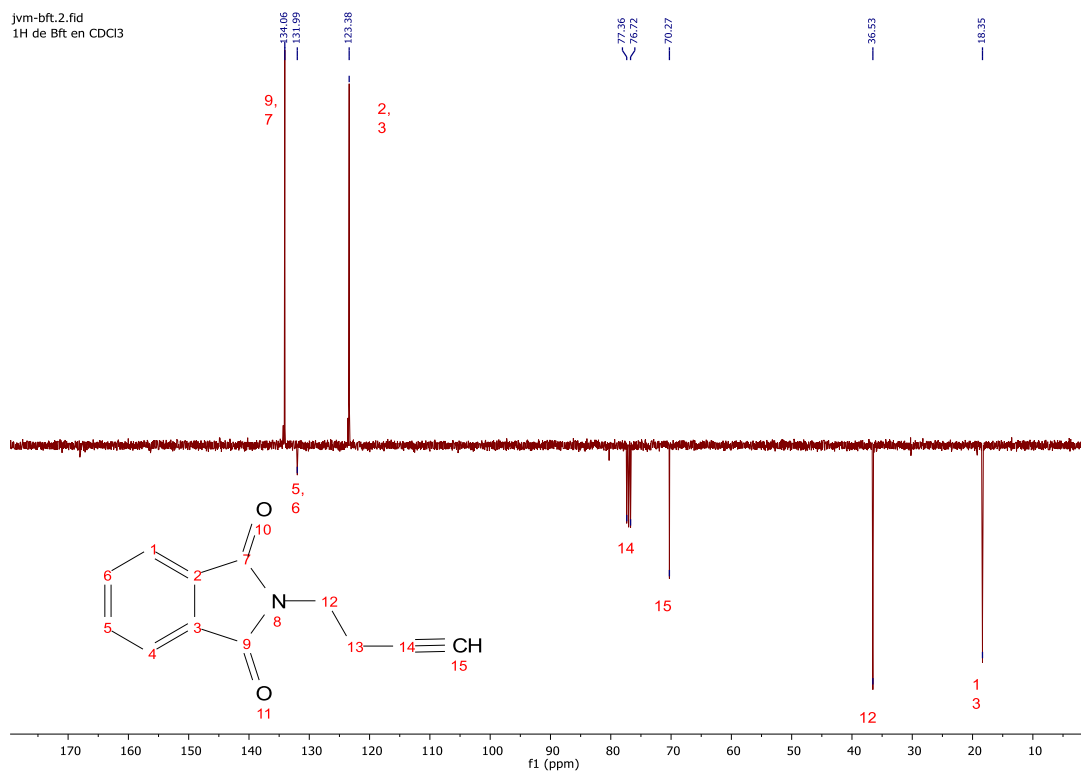
Se realizaron tratamientos térmicos, y a pesar de que parece haber degradación en el material en forma de película delgada, también es posible una polimerización parcial de los materiales. Lo anterior sugiere que utilizando una capa distinta a PEDOT:PSS y buscando una alternativa más estable al catión MA en el caso de  $n$  mayores podría ser posible inducir una polimerización del catión orgánico en el material, ya que se pudo llevar a cabo la polimerización de los polvos microcristalinos. Otra alternativa sería modificar el catión orgánico en búsqueda de temperaturas de polimerización más bajas.

# ANEXOS

jvm-bft.1.fid  
1H de Bft en CDCl<sub>3</sub>



**Figura 33.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de N-(3-butinil)-ftalimida (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



**Figura 34.** Espectro de RMN ATP <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de N-(3-butinil)-ftalimida (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



## REFERENCIAS

1. Electricity - Fuels & Technologies - IEA. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity>. Consultado el 6 de abril de 2020
2. Assadi, M. K., Bakhoda, S., Saidur, R. & Hanaei, H. Recent progress in perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 81 2812–2822 (2018).
3. Correa-Baena, J. P. *et al.* Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science* vol. 358 739–744 (2017).
4. Conings, B. *et al.* Intrinsic Thermal Instability of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite. *Adv. Energy Mater.* **5**, (2015).
5. Green, M. A. & Ho-Baillie, A. Perovskite Solar Cells: The Birth of a New Era in Photovoltaics. *ACS Energy Letters* vol. 2 822–830 (2017).
6. Jena, A. K., Kulkarni, A. & Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chem. Rev.* **119**, 3036–3103 (2019).
7. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. & Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050–6051 (2009).
8. Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Consultado el 12 de febrero de 2020.
9. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
10. Slavney, A. H. *et al.* Chemical Approaches to Addressing the Instability and Toxicity of Lead-Halide Perovskite Absorbers. *Inorganic Chemistry* vol. 56 46–55 (2017).
11. Ortiz-Cervantes, C., Carmona-Monroy, P. & Solis-Ibarra, D. Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or not 2D? *ChemSusChem* **12**, 1560–1575 (2019).
12. Smith, I. C., Hoke, E. T., Solis-Ibarra, D., McGehee, M. D. & Karunadasa, H. I. A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 11232–11235 (2014).
13. Etgar, L. The merit of perovskite's dimensionality; Can this replace the 3D halide perovskite? *Energy Environ. Sci.* **11**, 234–242 (2018).
14. Myae Soe, C. M. *et al.* Structural and thermodynamic limits of layer thickness in 2D halide perovskites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116**, 58–66 (2019).
15. Akkerman, Q. A. & Manna, L. What Defines a Halide Perovskite? *ACS Energy Lett.* 604–610 (2020) doi:10.1021/acsenergylett.0c00039.
16. Ou, Q. *et al.* Band structure engineering in metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications. *Nano Mater. Sci.* (2019) doi:10.1016/j.nanoms.2019.10.004.
17. Saparov, B. & Mitzi, D. B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for



- Functional Materials Design. *Chemical Reviews* vol. 116 4558–4596 (2016).
18. Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **3**, 195–210 (1893).
  19. Møller, C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides. *Nature* **182**, 1436 (1958).
  20. Jeon, N. J. *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **13**, 897–903 (2014).
  21. Smith, M. D., Connor, B. A. & Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. (2019) doi:10.1021/acs.chemrev.8b00477.
  22. Weber, D. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **33**, 1443–1445 (1978).
  23. Mitzi, D. B., Chondroudis, K. & Kagan, C. R. Organic-inorganic electronics. *IBM J. Res. Dev.* **45**, 29–45 (2001).
  24. Katan, C., Mercier, N. & Even, J. Quantum and Dielectric Confinement Effects in Lower-Dimensional Hybrid Perovskite Semiconductors. *Chem. Rev.* **119**, 3140–3192 (2019).
  25. Park, N. G., Grätzel, M. & Miyasaka, T. *Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: From fundamentals to device architectures. Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures* (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-35114-8.
  26. Sum, T. C. & Mathews, N. Advancements in perovskite solar cells: Photophysics behind the photovoltaics. *Energy and Environmental Science* vol. 7 2518–2534 (2014).
  27. Dolzhenko, Y. I., Inabe, T. & Maruyama, Y. In Situ X-Ray Observation on the Intercalation of Weak Interaction Molecules into Perovskite-Type Layered Crystals (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> and (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub>. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 563–567 (1986).
  28. Calabrese, J. *et al.* Preparation and Characterization of Layered Lead Halide Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2328–2330 (1991).
  29. Jung, M. H. Hydrophobic perovskites based on an alkylamine compound for high efficiency solar cells with improved environmental stability. *J. Mater. Chem. A* **7**, 14689–14704 (2019).
  30. Ortiz-Cervantes, C., Román-Román, P. I., Vazquez-Chavez, J., Hernández-Rodríguez, M. & Solis-Ibarra, D. Thousand-fold Conductivity Increase in 2D Perovskites by Polydiacetylene Incorporation and Doping. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 13882–13886 (2018).
  31. Chang, J. *et al.* Enhanced Performance of Red Perovskite Light-Emitting Diodes through the Dimensional Tailoring of Perovskite Multiple Quantum Wells. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 881–886 (2018).
  32. Cheng, L. *et al.* Multiple-Quantum-Well Perovskites for High-Performance Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **32**, 1–9 (2020).

33. Liu, G. *et al.* Introduction of Hydrophobic Ammonium Salts with Halogen Functional Groups for High-Efficiency and Stable 2D/3D Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–9 (2019).
34. Cao, D. H., Stoumpos, C. C., Farha, O. K., Hupp, J. T. & Kanatzidis, M. G. 2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7843–7850 (2015).
35. Tsai, H. *et al.* High-efficiency two-dimensional ruddlesden-popper perovskite solar cells. *Nature* **536**, 312–317 (2016).
36. Passarelli, J. V. *et al.* Enhanced Out-of-Plane Conductivity and Photovoltaic Performance in  $n = 1$  Layered Perovskites through Organic Cation Design. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 7313–7323 (2018).
37. Hess, W. & Burton, J. W. Palladium-Catalysed Cyclisation of *N*-Alkynyl Aminomalonates. *Chem. – A Eur. J.* **16**, 12303–12306 (2010).
38. Pareja-Rivera, C., Solís-Camero, A. L., Sánchez-Torres, M., Lima, E. & Solís-Ibarra, D. On the True Composition of Mixed-Cation Perovskite Films. *ACS Energy Lett.* **3**, 2366–2367 (2018).
39. Nakanishi, K. *Infrared absorption spectroscopy, practical.* (San Francisco, 1962).
40. Stoumpos, C. C. *et al.* Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* **28**, 2852–2867 (2016).
41. Dualeh, A., Gao, P., Seok, S. II, Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters. *Chem. Mater.* **26**, 6160–6164 (2014).
42. Nenon, D. P. *et al.* Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. *Energy Environ. Sci.* **9**, 2072–2082 (2016).
43. Kubelka, P. & Munk, F. *An Article on Optics of Paint Layers.* (1931).
44. Correa-Baena, J.-P. *et al.* Unbroken Perovskite: Interplay of Morphology, Electro-optical Properties, and Ionic Movement. *Adv. Mater.* **28**, 5031–5037 (2016).
45. Philippe, B. *et al.* Valence Level Character in a Mixed Perovskite Material and Determination of the Valence Band Maximum from Photoelectron Spectroscopy: Variation with Photon Energy. *J. Phys. Chem. C* **121**, 26655–26666 (2017).
46. Davis, E. A. & Mott, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag.* **22**, 903–922 (1970).
47. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy* **130**, 139–147 (2016).
48. Román-Román, P. I. *et al.* Incorporation of conjugated diynes in perovskites and post-synthetic modification. (2020).