

# **TRABAJO DE FIN DE GRADO**

**Facultad de Ciencias**

**Grado en Química**



## **Síntesis y caracterización de perovskitas 2D híbridas orgánicas-inorgánicas basadas en haluros.**

**Curso: 2020-2021.**

**Autor: Fernando Peñalba Solís.**

**Tutores: Juan Jesús Gallardo Bernal, María Teresa Aguilar Sánchez.**



# ÍNDICE

<b>1.RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>2.ABSTRACT</b> .....	<b>2</b>
<b>3.INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
3.1.Perovskitas .....	3
3.2.Perovskitas Orgánicas-Inorgánicas basadas en haluros.....	3
3.2.1.Perovskitas 3D .....	3
3.2.2.Perovskitas 2D.....	4
3.3.Efecto del dopaje en las perovskitas.....	6
3.4.Aplicaciones de las perovskitas 2D.....	7
3.3.1.Celdas Solares .....	7
3.3.2.Light-emitting diodes (LEDs) .....	8
3.3.3.Fotodetectores.....	8
3.3.4.Transistores.....	8
<b>4.OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
<b>5.MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>11</b>
5.1.Reactivos y Disolventes.....	11
5.2.Procedimiento Experimental .....	11
5.2.1.Síntesis de las sales precursoras .....	12
5.2.2. Síntesis de las perovskitas.....	13
5.2.3.Preparación de perovskitas para caracterización .....	14
5.3.Equipos e instrumentación .....	16
5.3.1.Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	16
5.3.2.UV-Vis en modo reflectancia difusa.....	16
5.3.3.Espectroscopía de Fotoluminiscencia.....	19
5.3.4.Difracción de Rayos X.....	20
5.3.5.Microscopía Electrónica de Barrido .....	20
5.3.6.Microscopía Electrónica de Transmisión.....	21
<b>6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>23</b>
6.1.Caracterización de las perovskitas .....	23
6.1.1.Comparación entre perovskitas cambiando la posición A.....	23
6.2.Caracterización de las perovskitas dopadas .....	31
6.2.1.Comparación entre perovskitas dopadas en la posición X .....	31
6.2.2.Comparación entre perovskitas dopadas en la posición B y X.....	35
<b>7.CONCLUSIONES</b> .....	<b>41</b>

<b>8.BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>43</b>
<b>9.ANEXOS.....</b>	<b>47</b>

## ABREVIATURAS

- **FTIR:** Infrarrojo por Transformada de Fourier
- **UV-Vis:** Ultravioleta-Visible
- **DRX:** Difracción Rayos X
- **PL:** Fotoluminiscencia
- **SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido
- **TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión
- **E<sub>g</sub>:** Energía de la banda prohibida o band gap

# 1.RESUMEN

Hoy en día, las perovskitas se estudian mundialmente debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas para utilizarlas, por ejemplo, en las celdas solares. Esta alternativa a las celdas solares de silicio cristalino, cuya eficiencia de conversión de energía es similar o incluso superior, y su coste mucho menor, es sin ninguna duda bastante interesante. Sin embargo, las perovskitas tienen muchas más aplicaciones además de las celdas solares. Existen diferentes tipos de perovskitas, como las perovskitas 3D, las cuales han demostrado tener una eficiencia de conversión de energía superior a las perovskitas 2D. A pesar de ello las perovskitas 2D muestran mayor estabilidad que las perovskitas 3D y mucha más versatilidad.

El principal problema de las perovskitas 3D es su baja resistencia a la humedad, lo que las hace inestables bajo condiciones ambiente. Las perovskitas 2D, sin embargo, han demostrado una gran resistencia a la humedad, y, por tanto, son más estables bajo condiciones ambiente. Las perovskitas 2D tienen una fórmula general  $A_2A'_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , donde A es un catión alquilamonio de cadena larga, A' es un catión alquilamonio B es un metal divalente, X es un halógeno y n es el número de capas. En este trabajo se ha realizado un estudio de perovskitas 2D con n=1 (monocapa), modificando la cadena de carbono unida al catión amonio en la posición A (cadena de 4, 12 y 16 átomos de C), B siendo  $Pb^{2+}$  y X siendo  $I^-$ . También se realizó el dopado con  $Eu^{2+}$  en la posición B, simultáneamente añadiendo  $Br^-$  en la posición X, y con  $Br^-$  únicamente en la posición X.

Se realizó una caracterización amplia de las perovskitas sintetizadas mediante diversas técnicas de caracterización. La caracterización será útil para analizar las propiedades de las perovskitas 2D de cara a determinar su utilidad.

## 2.ABSTRACT

Nowadays, perovskites are studied worldwide due to their excellent optoelectronic properties to be used in solar cells. This alternative to crystalline silicon, whose power conversion efficiency is similar or even higher, and its cost way lower, is without any doubts quite interesting. However, perovskites have many more applications besides solar cells. Also, there are different types of perovskites, for example 3D perovskites, which have showed to have better power conversion efficiency than 2D perovskites. Nonetheless, 2D perovskites show higher stability than 3D perovskites and much more versatility.

The main issue of 3D perovskites is their low moisture resistance, what makes them unstable under ambient conditions. Nonetheless, 2D perovskites have proved a high moisture resistance, and therefore, more stable under ambient conditions. The general formula of 2D perovskites is  $A_2A'_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , where A is a long chain alkylammonium cation, A' is an alkylammonium cation, B is a divalent metal, X is an halogen and n is the number of layers. In this work, it has been studied 2D perovskites with n=1 (mono-layered), varying A depending of the carbon numbers in the ammonium cation (4, 12 and 16), B being  $Pb^{2+}$  and X being  $I^-$ . Also, it was doped with  $Eu^{2+}$  in B position, simultaneously adding  $Br^-$  in X position, and finally, doped- $Br^-$  in X position only.

A wide characterization of the synthesized perovskites was carried out using several characterization techniques. The characterization will be useful to analyze the properties of 2D perovskites in order to determine their utility.

## 3.INTRODUCCIÓN

### 3.1.Perovskitas

La perovskita fue descubierta en 1839 por Gustav Rose en las montañas de Rusia Ural, aunque su nombre es dado por el mineralogista Lev Perovski<sup>1</sup>. Este mineral estaba compuesto de óxido de calcio y titanio ( $\text{CaTiO}_3$ ). A pesar de ello, durante los años se han ido nombrando perovskitas a cualquier compuesto con el mismo tipo de estructura cristalina que el  $\text{CaTiO}_3$ , con una composición química  $\text{ABX}_3$ . En el caso de las perovskitas con los metales  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{4+}$  y X siendo  $\text{O}^{2-}$ , la estructura ideal tiene al catión B formando octaedros  $[\text{BO}_6]$  con un número de coordinación de 6, mientras que A forma una estructura FCC con un número de coordinación de 12 con respecto a  $\text{X}^{2,3}$ .

Al igual que se ha ampliado el término de perovskita para compuestos de composición  $\text{ABX}_3$ , también se ha ido nombrando perovskitas a compuestos cuyas estructuras deriven de ésta. La perovskita con composición química  $\text{ABX}_3$  forma estructuras 3D, pero es posible tener estructuras de menores dimensiones con una composición química que derive de ésta<sup>3</sup>.

### 3.2.Perovskitas híbridas Orgánicas-Inorgánicas basadas en haluros

En este trabajo se ha realizado un estudio de este tipo de perovskitas principalmente, más concretamente de las perovskitas 2D, a pesar de ello se procederá a explicar y comparar algunas características de las perovskitas 2D y 3D para entender cuáles son las ventajas de cada tipo.

#### 3.2.1.Perovskitas 3D

Las perovskitas 3D han sido investigadas en todo el mundo de forma exhaustiva desde que aparecieron en 2012 datos sobre su eficiencia de conversión de energía en celdas solares, que rondaban el 10%<sup>4</sup>. Después de años de investigación se han obtenido dispositivos con eficiencia de conversión de energía de hasta un 25% con este tipo de perovskitas<sup>5</sup>. El yoduro de plomo metilamonio ( $\text{MAPbI}_3$ ) parece haber sido la perovskita más popular debido a sus simples técnicas de síntesis<sup>6</sup>. No obstante, tienen una baja resistencia a la humedad, asociada a los cambios de fase e hidrólisis de  $\text{MAPbI}_3$ , lo que

hace que sea inestable, y que tengan que buscarse soluciones a estos problemas<sup>6</sup>. A su vez, este tipo de perovskita tiene una limitación, el catión amonio A. En la fórmula  $ABX_3$  se puede modificar tanto B como X, pero A tiene que ser un alquilamonio de cadena corta (metilamonio o formamidinio), o  $Cs^+$ , lo que limita las opciones de este tipo de estructura al tamaño y la forma del catión amonio<sup>7</sup>.

### 3.2.2. Perovskitas 2D

Las perovskitas 2D, de fórmula general  $A_2 A'_{n-1} B_n X_{3n+1}$ , a pesar de su menor eficiencia de conversión de energía al respecto, al menos a día de hoy, han demostrado tener una gran estabilidad térmica y resistencia a la humedad muy superior a las perovskitas 3D, gracias a los cationes amonio voluminosos que están presentes en la estructura, que forman fuertes interacciones van der Waals entre dichos cationes y los octaedros  $BX_6$ <sup>8</sup>. Estas propiedades suponen un menor coste para los dispositivos relacionados por ejemplo con celdas solares o light-emitting diodes (LEDs). Sin embargo, la energía de enlace de excitación y el band gap de estas perovskitas es muy alto, pero estas propiedades pueden disminuirse añadiendo capas a la estructura, con diferentes cationes amonio<sup>8</sup> (en el caso de espaciado entre capas con  $n > 1$  el catión amonio no tiene por qué ser voluminoso) como espaciados entre los octaedros  $[BX_6]$ , aunque es difícil hacer perovskitas 2D multicapas sin comprometer la estructura o su estabilidad, es decir, a mayor n, más inestable puede volverse la estructura, además de requerirse métodos de fabricación más complejos y costosos<sup>9</sup>. Se ha estudiado a su vez que en las perovskitas 2D se incluyan cationes alquilamonio pequeños, típicos de las perovskitas 3D, como el metilamonio, por ejemplo, de tal forma que pueda formarse una estructura 2D mediante los dos cationes amonio voluminosos que proporcionen la estabilidad esperada de esta estructura, tal y como se muestra en la *figura 1*.

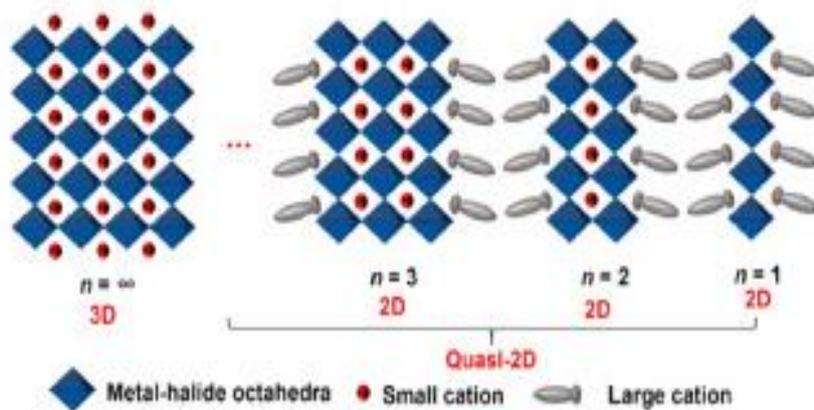


Figura 1. Distribución de perovskitas 3D y 2D Orgánicas-Inorgánicas basadas en haluros<sup>8</sup>.

Entre dichas capas puede formarse una estructura 3D entre espaciados de octaedros que puedan aumentar la eficiencia de conversión energética que le falta a la estructura 2D en comparación, así, pudiendo compensarse los problemas de estabilidad de la estructura 3D con la baja eficiencia de conversión de energía de la estructura 2D<sup>10</sup> El estudio de métodos de síntesis de perovskitas 2D multicapas y de sus propiedades por tanto, es muy amplio, y abarca muchas posibilidades. Puede buscarse aumentar la eficiencia de conversión energética o la estabilidad, entre otras, pese a poder complicarse el método de síntesis. La propuesta de estudio de este trabajo se centra únicamente en las perovskitas 2D monocapa, en la variación de propiedades con ese catión amonio voluminoso que debe ir en todas las perovskitas 2D, lleven las capas que lleven, y en la variación en B y en X, para ver ese efecto que puede tener independientemente del número de capas. Las posibilidades varían desde esa estabilidad térmica y resistencia a la humedad mencionadas anteriormente, a la variación de intensidad en diferentes longitudes de onda, mayores o menores intensidades dependiendo de la variación en la estructura, o en los cambios de fase. En la *figura 2* podemos ver la importancia de que toda perovskita 2D, independientemente de su número de capas, debe tener 2 cationes amonio voluminosos, que actúan como separadores, tipo sándwich, entre capas.

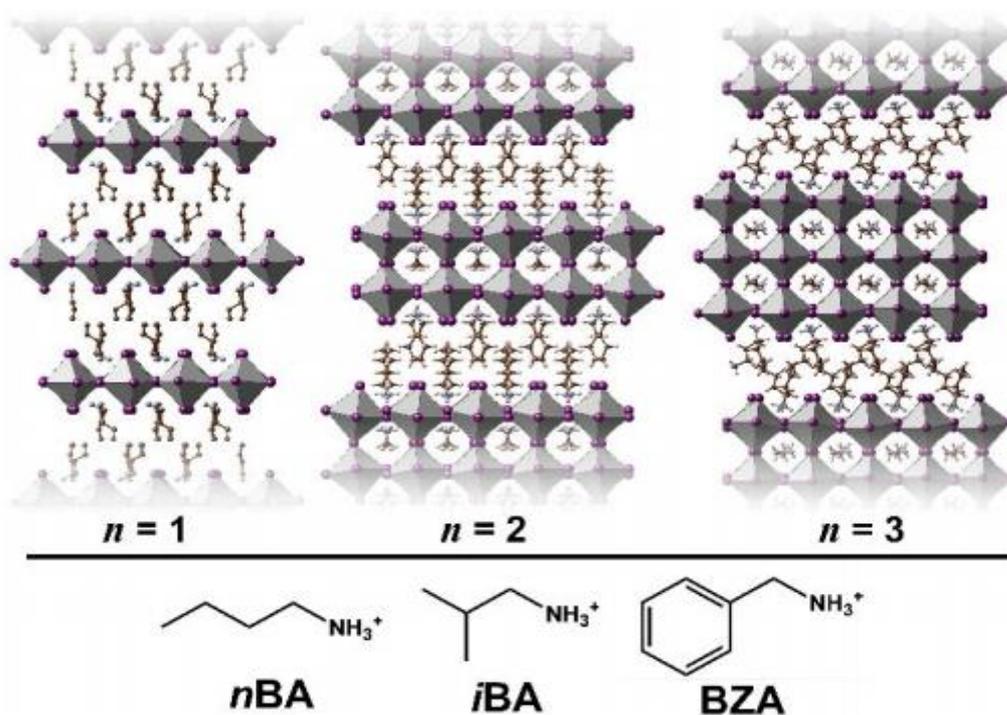


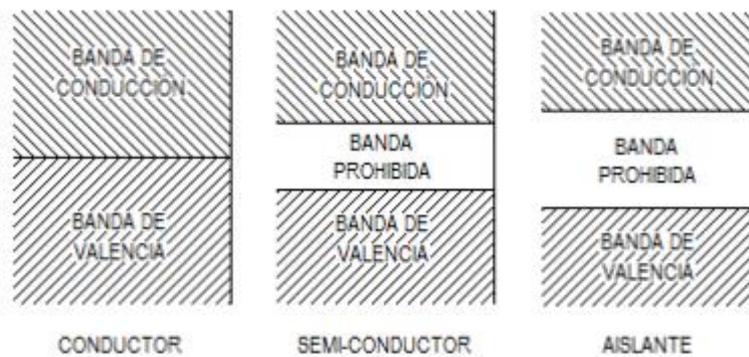
Figura 2. Espaciado entre octaedros  $[BX_6]$  mediante cationes amonio voluminosos<sup>11</sup>.

### 3.3.Efecto del dopaje en las perovskitas

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, este trabajo consiste principalmente en el dopaje de las perovskitas, y no solo en su síntesis. El dopaje consiste en añadir diferentes átomos en una única posición, como por ejemplo, en B para  $A_2 A'_{n-1} B_n X_{3n+1}$ . Al tener dos o más átomos en la misma posición, pueden variar las propiedades de la perovskita de forma notable. Pero no puede doparse tan fácilmente ya que, los átomos difieren en los radios iónicos, pudiendo provocar deformaciones en la estructura, y obteniendo así perovskitas de diferentes dimensiones a las que se busquen, o que ni tan siquiera lleguen a formarse<sup>3</sup>.

El objetivo principal del dopaje que se busca en este trabajo es el de la variación de los picos de intensidad en función de la longitud de onda en la que se dan, que podrán observarse en la espectroscopía de fotoluminiscencia, cuyo fenómeno es llamado up-and down-conversion luminescence<sup>12</sup>. Mediante este fenómeno pueden variar las emisiones de luz de un compuesto para conseguir que emita luz de diferentes colores y tonalidades, es decir, que varíe la longitud de onda de emisión.

Otra propiedad de estudio debido al efecto del dopaje de las perovskitas es la modificación del band gap. El band gap es la energía necesaria para que un electrón se excite y pase de la banda de valencia, que se encuentra llena, a la banda de conducción, que está vacía, produciéndose así un transporte de electrones, y por lo tanto, una corriente eléctrica. En función del valor del band gap los materiales pueden clasificarse como conductores, semiconductores o aislantes, tal y cómo puede observarse en la *figura 3*.



*Figura 3. Clasificación de los materiales en función de su band gap<sup>13</sup>.*

Las perovskitas son materiales semiconductores, con un valor de band gap intermedio entre el de los materiales aislantes y conductores. La modificación del band gap mediante el dopaje por tanto, es de gran importancia, ya que se puede conseguir que la energía del band gap disminuya o aumente, en función de la utilidad que se le vaya a dar<sup>13</sup>.

### **3.4.Aplicaciones de las perovskitas 2D**

Una de las principales aplicaciones de estas perovskitas, al igual que de las 3D, es para el uso en celdas solares<sup>14</sup>, pero además existen otro tipo de aplicaciones como light-emitting diodes<sup>15</sup>, fotodetectores<sup>16</sup> o transistores<sup>17</sup>.

#### **3.3.1.Celdas Solares**

Ya se ha visto que las perovskitas 3D han sido las principales candidatas a utilizarse en celdas solares como posible sustituto al silicio, dada su alta eficiencia de conversión de energía. Sin embargo, su baja estabilidad a la humedad<sup>9</sup>, que hace que se descompongan con facilidad, no ha podido ser mitigada a lo largo de los años con ningún

tipo de solución. Las perovskitas 2D sin embargo, además de su alta estabilidad, parecen ser más fáciles de modificar para conseguir esa alta eficiencia de conversión de energía de lo que son las perovskitas 3D para conseguir una mayor estabilidad, siendo sin duda materia de estudio para cumplir esta función con mayor eficacia que las perovskitas 3D de cara a un futuro próximo.

### **3.3.2.Light-emitting diodes (LEDs)**

Posiblemente los LEDs sean la aplicación donde más puedan destacar las perovskitas 2D, y esto se debe principalmente a la facilidad para modificar la longitud de onda a la que emiten luz estos semiconductores, junto por supuesto, a su gran estabilidad y alto rendimiento cuántico. Modificando el catión amonio, dopando en las posiciones del metal divalente o del halógeno o incluso aumentando el número de capas de la estructura pueden obtenerse todo tipo de tonalidades de color. Conseguir emisión de colores básicos como el rojo, el azul o el verde es a día de hoy bastante sencillo mediante las perovskitas 2D, sin embargo, las tonalidades intermedias de color son más complejas de obtenerse, como por ejemplo, el cian, que sirve para fabricar LEDs de color blanco<sup>18</sup>.

### **3.3.3.Fotodetectores**

Los fotodetectores son dispositivos optoelectrónicos capaces de convertir las señales de luz en señales eléctricas y tienen aplicaciones muy útiles como pueden ser la espectroscopía, los biosensores o para comunicación óptica, entre otras<sup>15</sup>. Los fotodetectores a su vez tienen fotodiodos, fotoconductores y fototransistores. Por supuesto, las propiedades fotovoltaicas y optoelectrónicas de las perovskitas 2D son de gran valor para los fotodetectores, pero hay una propiedad en concreto que hace brillar a estos semiconductores, y es la facilidad para modificar el band gap, además de tener un band gap directo.

### **3.3.4.Transistores**

Las perovskitas 2D pueden tener un papel muy importante en los transistores debido a su alto transporte de carga horizontal. Una gran ventaja que aportan las perovskitas 2D para los transistores es su gran variedad a la hora de modificar la estructura. Poder variar el catión A de la estructura en la perovskita, así como tener varias capas, permite tener

una gran variedad de estructuras cristalinas, lo que beneficia a los transistores. También conviene que el catión A en la perovskita sea de gran volumen e hidrofóbico, ya que puede generar la oxidación del metal, y a su vez trampas de carga, por lo que los cationes más voluminosos tendrán más peso en esta aplicación. Por último, destacar que los transistores amplifican la señal eléctrica de los fotodetectores que se han visto previamente, por lo que las perovskitas 2D nos ofrecen la posibilidad de estar en un dispositivo optoelectrónico que a su vez forma parte de otro dispositivo que está usando este mismo semiconductor.

## 4.OBJETIVOS

Se proponen varios objetivos en este estudio de las perovskitas 2D, en el cual se sintetizan diferentes tipos de perovskitas monocapa, en las cuales se varía su composición química en todas las posiciones, A, B y X, de diferentes formas:

- Sintetizar perovskitas 2D híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros de metal.
- Modificar la cadena alquílica de los cationes alquilamonio para determinar el efecto que tiene en las propiedades de la perovskita.
- Efectuar el dopaje de las perovskitas con  $\text{EuBr}_2$  y  $\text{PbBr}_2$  para ver el efecto de  $\text{Eu}^{2+}$  sobre  $\text{Pb}^{2+}$  y el efecto de  $\text{Br}^-$  sobre  $\text{I}^-$ .
- Mediante las técnicas de DRX, SEM y TEM, obtener y comparar las propiedades estructurales de las perovskitas sintetizadas.
- Comparar el desplazamiento de los picos de intensidad en función de la longitud de onda para los espectros de fotoluminiscencia para determinar la importancia de la variación en A, B y X.
- Calcular el band gap de las perovskitas para ver que efecto tiene tanto el dopaje como la modificación de la cadena alquílica de los cationes alquilamonio en éste, y a su vez compararlo para las mismas perovskitas a lo largo del tiempo para determinar su grado de degradación.

## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1. Reactivos y Disolventes

En este apartado se listan los diferentes reactivos y disolventes comerciales utilizados.

Tabla 1: Reactivos comerciales utilizados.

Nombre	Fórmula	Pureza	Masa molar	Proveedor
Butilamina	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	99%	73,14 g/mol	Sigma-Aldrich
Dodecilamina	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub>	98%	185,35 g/mol	Aldrich
Hexadecilamina	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NH <sub>2</sub>	98%	241,46 g/mol	Aldrich
Ácido Yodhídrico	HI	57%	127,91 g/mol	Sigma-Aldrich
Yoduro de Plomo	PbI <sub>2</sub>	99,99%	461,01 g/mol	Aldrich
Bromuro de Plomo	PbBr <sub>2</sub>	98%	367,01 g/mol	Aldrich
Bromuro de Europio	EuBr <sub>2</sub>	99,99%	311,77 g/mol	Alfa Aesar

Tabla 2: Disolventes comerciales utilizados.

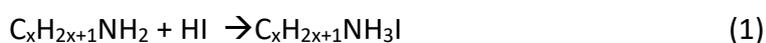
Nombre	Fórmula	Pureza	Masa molar	Proveedor
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,8%	46 g/mol	Honeywell
Dietiléter	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99,8%	74,12 g/mol	Honeywell
Acetonitrilo	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	99,7%	41,05 g/mol	Panreac
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99,7%	92,14 g/mol	Honeywell

### 5.2. Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental constará de dos fases principalmente. Se comienza sintetizando tres sales precursoras, que serán los reactivos principales a usar para todas las perovskitas. La segunda fase consta de la síntesis de las perovskitas  $A_2A'_{n-1}B_nX_{3n+1}$  con  $n=1$  y variación en A, B y X, para obtener así una gran variedad que nos permita hacer una caracterización completa. Una vez complete la síntesis, las muestras deben ser medidas mediante diferentes técnicas de caracterización, y se prepara la muestra en función de la técnica para poder medirse<sup>19</sup>.

### 5.2.1. Síntesis de las sales precursoras

Para poder realizar la síntesis de perovskitas 2D modificando la cadena alquílica del catión amonio (en la posición A) se sintetizaron previamente las sales precursoras de yoduro de alquilamonio ( $C_nH_{2n+1}NH_3I$ ), siendo  $n$  el número de átomo de C. Para ello se sintetizaron tres sales precursoras con  $n = 4, 12$  y  $16$  átomos. El método empleado fue descrito por Qi Zhang et al.<sup>19</sup>, siendo la reacción llevada a cabo la establecida en la ecuación (1), empleándose el mismo método para las tres sales precursoras, pero variando la masa añadida de los reactivos, debido a sus distintas masas molares y el volumen de etanol para que la disolución pueda llevarse a cabo.



El reactivo a utilizar ( $C_xH_{2x+1}NH_2$ ) variará según  $n$ , y la nomenclatura empleada para las sales precursoras será definida como CxI, siendo  $x$  el número de C de la cadena alquílica. La nomenclatura atribuida a cada sal así como los reactivos y cantidades empleadas en cada caso son clarificados en la tabla 3.

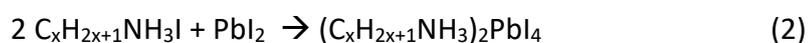
Tabla 3. Cantidades de reactivos y disolventes usados para la síntesis de sales precursoras.

Nomenclatura	Sal precursora	Masa/volumen de sal	Volumen EtOH
<b>C4I</b>	$C_4H_9NH_3I$	2 mL $C_4H_9NH_2$	10 mL
<b>C12I</b>	$C_{12}H_{25}NH_3I$	3,76 g $C_{12}H_{25}NH_2$	10 mL
<b>C16I</b>	$C_{16}H_{33}NH_3I$	4,90 g $C_{16}H_{33}NH_2$	40 mL

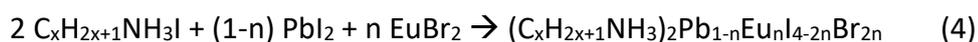
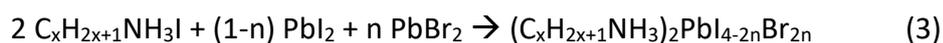
Se pesa cierta cantidad de la amina (butilamina ( $C_4H_9NH_2$ ), dodecilamina ( $C_{12}H_{25}NH_2$ ) o hexadecilamina ( $C_{16}H_{33}NH_2$ )) en un matraz Erlenmeyer y se añaden el volumen de etanol indicado en la tabla 3. A continuación, mediante el uso de una bureta, se añaden gota a gota 2,6 mL de ácido yodhídrico y se agita la mezcla durante 2 horas y 30 minutos en un baño de hielo (aproximadamente a  $0^\circ C$ ). Una vez acabado el proceso, se trasvasa la mezcla a un matraz de fondo redondo y se lleva a rotavapor, calentando hasta  $60^\circ C$  ( $70^\circ C$  para C4I) hasta que se forme la sal de amonio. Posteriormente, se lava la sal con dietiléter y se coloca en una placa Petri, y se seca en una estufa de vacío durante 24 horas a  $60^\circ C$  ( $70^\circ C$  para C4I). Una vez finalizado el tiempo, se recoge la sal precursora y se guarda en oscuridad para evitar la posible degradación de la sal.

### 5.2.2. Síntesis de las perovskitas

Se utilizará el mismo método para la síntesis de todas las perovskitas, variando únicamente la sal precursora como reactivo, y en el caso de las perovskitas dopadas, una diferente cantidad de  $\text{PbI}_2$ , que será sustituida por  $\text{PbBr}_2$ , o  $\text{EuBr}_2$ . La nomenclatura de las perovskitas sintetizadas será tal que  $\text{C}_x\text{PI}$  para las que se modifica la cadena alquílica en la posición A,  $\text{C}_x\text{PIB}_n$  para las dopadas empleando  $\text{PbBr}_2$  y  $\text{C}_x\text{PIE}_n$  para las dopadas  $\text{EuBr}_2$  siendo  $n$  el dopaje empleado. La sal precursora a utilizar variará según la perovskita que queramos formar, utilizando como fórmula general de la sal  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_3\text{I}$ , tendremos la siguiente reacción:



A su vez, si la perovskita es dopada, tanto con  $\text{EuBr}_2$  como con  $\text{PbBr}_2$ , llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Dónde  $n=0,01$  para  $\text{PbBr}_2$  y  $\text{EuBr}_2$  con C12I y C16I y  $n=0,1$  para  $\text{PbBr}_2$  y  $\text{EuBr}_2$  con C16I.

Se pesa una cierta cantidad de sal precursora (C4I, C12I o C16I) en un vaso de precipitado y se añaden  $x$  mg de  $\text{PbI}_2$  (para el dopado se adiciona una cantidad de  $\text{EuBr}_2$  o  $\text{PbBr}_2$  para sus respectivas ocupaciones en las posiciones B y X, o X, respectivamente, sobre el  $\text{Pb}^-$  y el  $\text{I}^-$ ). A continuación, se disuelve la mezcla en acetonitrilo, y se lleva la mezcla a ultrasonidos hasta su completa disolución (15-20 minutos). Una vez finalizada la disolución, se añade tolueno y volvemos a usar ultrasonidos unos segundos. Guardamos unos mL de la disolución en un vial, tapando con Parafilm y papel de aluminio, y dejamos secar el resto sobre una placa Petri tapada, dejando una pequeña abertura por donde entre aire. Una vez secos los cristales, se recogen en un vial y se reservan en oscuridad.

Tabla 4. Cantidades de reactivos y disolventes usadas para la síntesis de perovskitas.

Reactivos	Perovskitas sintetizadas		
	C4PI	C12PI	C16PI
<b>C4I</b>	9,7mg	-	-
<b>C12I</b>	-	15 mg	-
<b>C16I</b>	-	-	17,8 mg
<b>PbI<sub>2</sub></b>	8 mg	8 mg	8 mg
<b>Acetonitrilo</b>	10 mL	10 mL	10 mL

Tabla 5. Cantidades de reactivos y disolventes usadas para la síntesis de perovskitas dopadas.

	C12PI (EuBr <sub>2</sub> 1%)	C12PI (PbBr <sub>2</sub> 1%)	C16PI (EuBr <sub>2</sub> 1%)	C16PI (PbBr <sub>2</sub> 1%)	C16PI (EuBr <sub>2</sub> 10%)	C16PI (PbBr <sub>2</sub> 10%)
<b>C12I</b>	240 mg	240 mg	-	-	-	-
<b>C16I</b>	-	-	284,8 mg	284,8 mg	89 mg	71,2 mg
<b>PbI<sub>2</sub></b>	126,7 mg	126,7 mg	126,7 mg	126,7 mg	36 mg	28,8 mg
<b>EuBr<sub>2</sub></b>	0,9 mg	-	0,9 mg	-	2,7 mg	-
<b>PbBr<sub>2</sub></b>	-	1,1 mg	-	1 mg	-	2,6 mg
<b>Acetonitrilo</b>	50 mL	50 mL	50 mL	50 mL	20 mL	20 mL

### 5.2.3. Preparación de perovskitas para caracterización

Se han realizado varios métodos de preparación de las perovskitas en función de la técnica de caracterización a utilizar.

Para la espectroscopía de fotoluminiscencia y difracción de rayos X, la perovskita disuelta en acetonitrilo y tolueno ha sido depositada sobre un soporte de silicio (50 µL), dejándose secar al aire durante unos minutos. Un ejemplo de la perovskita depositada es mostrado en *Figura 6A*.

Para la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la perovskita debe mezclarse con KBr, una sustancia transparente a la señal IR. La proporción de la mezcla debe ser muy baja de perovskita/KBr<sup>20</sup>, para evitar la saturación de la señal.

### **5.3. Equipos e instrumentación**

#### **5.3.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier**

La parte infrarroja (IR) del espectro electromagnético se divide en 3 regiones: el IR lejano, el IR medio, y el IR cercano. Cada región comprende distintos rangos de número de ondas, siendo el IR cercano de  $12000\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , el IR medio de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , y el IR lejano de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ . La región que interesa en esta espectroscopía es la media. En esta región se experimentan picos de transmitancia debido a la excitación vibracional que ocurre en las moléculas presentes en la muestra, que determinan sus grupos funcionales y enlaces químicos<sup>21</sup>.

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se basa en irradiar la muestra con una fuente de luz que genera radiación IR en una amplia gama de longitudes de onda, y dicha luz pasa por un interferómetro para su procesamiento de datos. El haz de luz atraviesa la muestra, con una absorción parcial de la energía, llegando al detector donde se recogen los datos que pasan directamente a un ordenador, el cuál mediante la técnica de la transformada de Fourier, genera un espectro en el rango de longitud de onda al que se ha irradiado la muestra en función de su transmitancia<sup>22</sup>. La técnica FTIR no solo es más rápida que la espectroscopía infrarroja, sino que además genera relaciones señal-ruido mucho menores, produciendo así espectros de mayor calidad<sup>23</sup>.

El equipo empleado para el uso de esta espectroscopía ha sido un espectrómetro FTIR TENSOR 37 suministrado por Bruker®.

#### **5.3.2. UV-Vis en modo reflectancia difusa**

Esta técnica no destructiva nos sirve para medir la reflectancia de un material, usado comúnmente en semiconductores, y dicha reflectancia nos sirve para medir sus propiedades ópticas como pueden ser el band gap, o la propia longitud de onda a la cual se da este salto de energía, propio del material en cuestión. A su vez, a pesar de conocerse como espectroscopía UV-Vis, también puede medir en el rango de Vis-IR que, de hecho, es donde se medirán las muestras de perovskitas 2D estudiadas en este trabajo.

Si se hace incidir un haz de luz en una superficie plana de un cristal que es reflejado especularmente y refractado parcialmente siguiendo las leyes de la óptica geométrica. Para materiales absorbentes, el flujo radiante es absorbido siguiendo la ley de absorción de Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_t x} \quad (5)$$

Dónde  $I$  es el flujo radiante resultante de un flujo inicial  $I_0$  que pasa por una sección de un espesor  $x$  y un coeficiente de absorción  $K_t$ .

Pero en el caso de la reflectancia difusa la luz es reflejada en muchas direcciones y es captado por una esfera integradora que transmite dichos haces de luz al detector. Este fenómeno ocurre debido a que la dimensión de las partículas de la muestra es pequeña comparado con el haz de luz incidente, de tal forma que una fracción de la luz incidente atraviesa la muestra, mientras la otra fracción se dispersa en todas las direcciones, produciéndose así la reflectancia difusa<sup>24</sup>.

A partir de la información de reflectancia recogida mediante este fenómeno podemos obtener un espectro que nos relaciona la reflectancia con la longitud de onda. Dicho espectro nos sirve para calcular el band gap de la muestra, además de poder observar de una forma clara a que longitud de onda se da dicho salto. El cálculo del band gap requiere el uso del formulismo de Kubelka-Munk<sup>25</sup>:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6)$$

Dónde  $R$  es la reflectancia. A su vez se requiere el cálculo de  $h\nu$ , que se hará a partir de la longitud de onda dada para cada reflectancia, dónde  $\nu = \frac{c}{\lambda}$  y  $h$  es la constante de Planck.

Entonces podremos emplear la ley de Tauc<sup>26</sup> para representar mediante una gráfica  $[f(R) \cdot h\nu]^n$  (siendo  $n$  es  $\frac{1}{2}$  o  $2$ , dependiendo de si el band gap es directo o indirecto, respectivamente), frente a  $h\nu$  (energía del fotón). En este estudio el valor de  $n$  es  $\frac{1}{2}$  para las perovskitas sintetizadas<sup>2</sup>.

Una vez representada la gráfica, extrapolando la región lineal a 0, podremos obtener el valor del band gap,  $E_g$ , ya que:

$$[f(R) \cdot hv]^{1/2} = (hv - E_g) \quad (7)$$

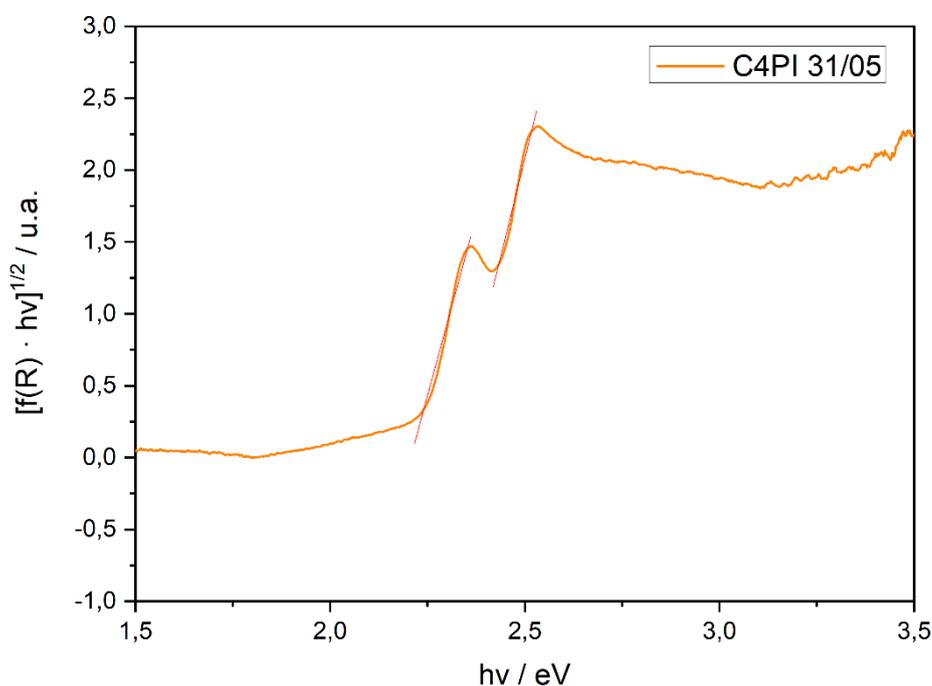


Figura 4. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C4PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

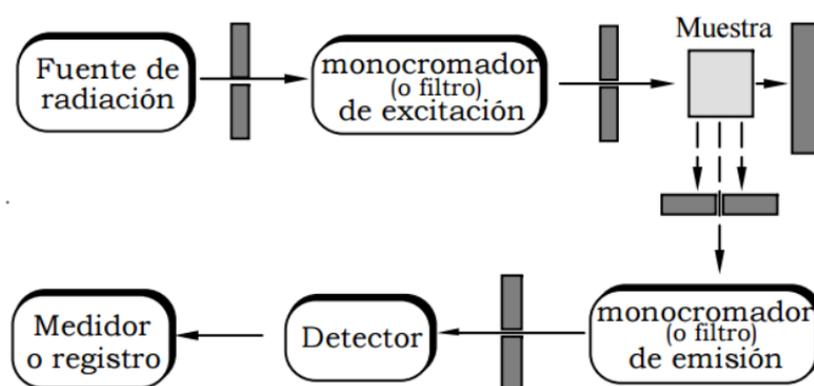
Podemos ver en la *figura 4* como se extrapola a 0 para obtener en ambas rectas (entre 2.2 y 2.3 eV y entre 2.4 y 2.5 eV) y calcular el valor de dos band gap pertenecientes a la muestra C4PI. Todas las perovskitas sintetizadas en este trabajo muestran dos band gap diferentes, mostrados en el apartado de *6.Resultados y Discusión* como *band gap 1* y *band gap 2*. Las gráficas obtenidas para el cálculo del band gap pueden verse en las *figuras 7A-15A*.

Para la medición de los espectros UV-Vis se ha empleado una fuente de iluminación con fibra óptica que contiene una lámpara de Xe de alta intensidad CERMAX ASB-XE-175, suministrada por Spectral Products©, una esfera integradora 0001-395 y número de serie D2037 suministrada por Spectra-Tech Inc© y un espectrofotómetro USB4000+ suministrado por Ocean Optics©.

### 5.3.3. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el proceso de emisión de fotones de una sustancia, la cual se denomina material luminiscente. La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica no destructiva que se basa en la emisión espontánea de fotones provocada por un láser que incide con cierta energía sobre la muestra de interés (fuente de radiación), produciéndose así la fotoexcitación. Para obtener el espectro de interés, debemos exceder la energía del band gap de la muestra, para ello se procede a realizar espectros a diferentes longitudes de onda, es decir, variando los láseres con los que se incide dicha energía. De esta forma, se puede elegir el láser con el que se hará el espectro de fotoluminiscencia de una forma óptima, y, a su vez, se elige un rango de longitudes de onda que interese registrarse en el monocromador de excitación tras observarse donde se da el pico de excitación de la muestra. La señal pasará desde el monocromador de emisión hasta el detector, obteniéndose así el espectro de fotoluminiscencia en nuestro registro<sup>27,28</sup>.

La *figura 5* muestra el esquema de los componentes de un fluorímetro. El fluorímetro es el conjunto de elementos formado por la fuente de radiación, los monocromadores de excitación y emisión, y el detector.



*Figura 5. Esquema de un fluorímetro<sup>29</sup>.*

El equipo utilizado consta de un espectrómetro Raman modular LabRAM HR Evolution equipado con un detector IR Symphony II y un detector Vis Sincerity suministrados por Horiba©. Las fuentes de radiación utilizadas han sido diferentes láseres: láser Kimmon Koha modelo IK3201R-F de 325 nm He-Cd de 25 mW, láseres de modelo Quantum

Ventus de 473 y 532 nm de 100 mW equipados con una fuente de energía MPC6000 para la excitación, láser He-Ne de 633 nm Pacific Lasertec™ y controlado de láser de diodo 785 nm Sacher Lasertechnik modelo Pilot PC 500 de 100 mW.

#### **5.3.4. Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la caracterización de la estructura cristalina de un material.

Los fundamentos de la técnica se basan en los rayos X, haciéndose incidir fotones sobre la muestra, ocurriendo dos posibles procesos: algunos fotones del haz incidente se desvían sin pérdida de energía, dispersándose con la misma  $\lambda$  con la que inciden, o sufren una serie de choques inelásticos produciéndose un incremento de energía. El haz difractado es un conjunto de rayos dispersados en varias direcciones<sup>30</sup>. El ángulo  $\theta$  formado tras la refracción, se relaciona mediante la ley de Bragg<sup>31</sup> con la ecuación (8) con la distancia entre los planos cristalinos  $d$ , a la longitud de onda  $\lambda$  en la que los fotones son dispersados, y  $n$  veces, siendo  $n$  el orden de difracción.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (8)$$

El equipo empleado para esta técnica es un difractómetro de rayos X D8 advance ECO suministrado por Bruker©.

#### **5.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido permite obtener información topográfica de la superficie de un material, de su composición química, estructura cristalina y comportamiento electrónico por debajo de  $1 \mu\text{m}$ <sup>32</sup>.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de microscopía óptica de electrones muy importante debido a que puede interactuar con muestras más voluminosas que otras microscopías. Una sonda de electrones es producida a partir de la aceleración de los electrones de la sección transversal del haz incidente más pequeño<sup>33</sup>.

En la técnica SEM se hace un barrido sobre la muestra sobre la cual se dispersan los electrones hacia un colector de electrones conectado a un amplificador que recoge las señales y procesa la información. A su vez, hay un generador de barrido conectado a un tubo de rayos catódico (CRT) para que el haz de electrones de este tubo sea barrido de la misma forma que el haz de electrones principal<sup>34</sup>. El CRT permite convertir las variaciones de voltaje en imágenes. Suelen estar hechos de tungsteno o de una mezcla de óxidos de estroncio, bario y calcio<sup>35</sup>.

### **5.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión tiene la misma función que la microscopía electrónica de barrido, salvo que la imagen se hace por encima de  $1\ \mu\text{m}$ , y el método se lleva a cabo de diferente forma.

La *figura 6* muestra un esquema de un microscopio óptico frente a un microscopio electrónico de transmisión. En la microscopía electrónica de transmisión, la muestra es irradiada con un haz de electrones. Los electrones pueden ser irradiados por tres tipos de fuente: emisión termoiónica, emisión de Schottky o emisión de campo. Los electrones pasan por un sistema de condensadores-lentes. Los condensadores permiten variar la apertura de la iluminación con respecto al área de la iluminación de la muestra. Mediante el sistema de lentes pasa la luz para poder visualizar la imagen, que es captada por exposición directa a una emulsión fotográfica, o digitalmente mediante una pantalla fluorescente acoplada a una fibra óptica hacia una cámara CCD (charge coupled-device)<sup>33</sup>.

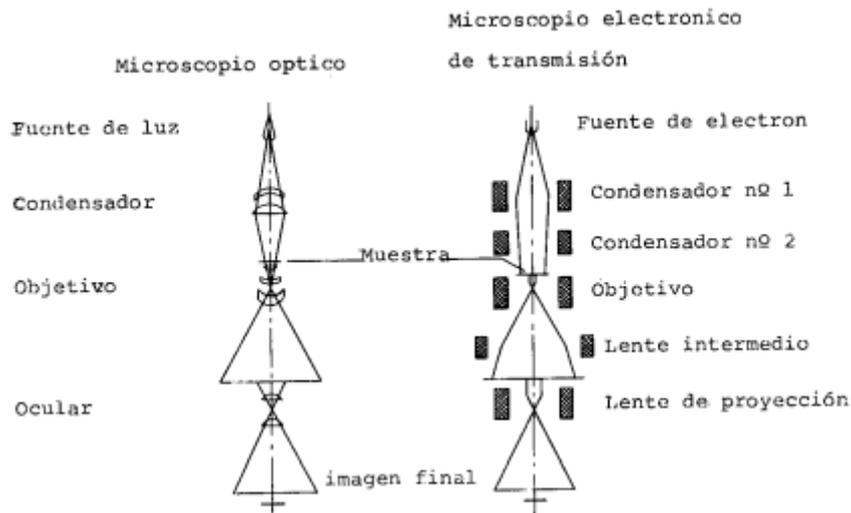


Figura 6. Esquema de un microscopio óptico frente a un microscopio electrónico de transmisión<sup>34</sup>.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de transmisión Talos F200s X Twin suministrado por ThermoFisher Instruments®, con una energía de láser de electrones de 200 keV, voltaje de extracción de 3900 V y de emisión de 65.1  $\mu$ A.

## 6.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se analizan y discuten los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las perovskitas 2D que han sido sintetizadas mediante el apartado 5.2. *Procedimiento Experimental*, los cuales hemos obtenido en forma de sólidos cristalinos, con distintas tonalidades de color, luciendo todas en verde al ser expuestas a radiación UV. Las imágenes correspondientes a las perovskitas pueden ser observadas en las *figuras 1A-5A*.

### 6.1.Caracterización de las perovskitas

#### 6.1.1.Comparación entre perovskitas cambiando la posición A

Con el fin de conocer si tanto las perovskitas como las sales precursoras tienen los grupos funcionales que buscamos. Se han caracterizado las muestras que difieren únicamente en A mediante FTIR. Se realizó el análisis de las sales precursoras para determinar si estas tienen entre sí un espectro parecido, ya que, al variar únicamente la longitud de la cadena de carbono en la posición A, las tensiones y flexiones de los enlaces en los que esté involucrado C deberían ser similares. La *figura 7* corresponde a los espectros FTIR de las sales precursoras C4I, C12I y C16I.

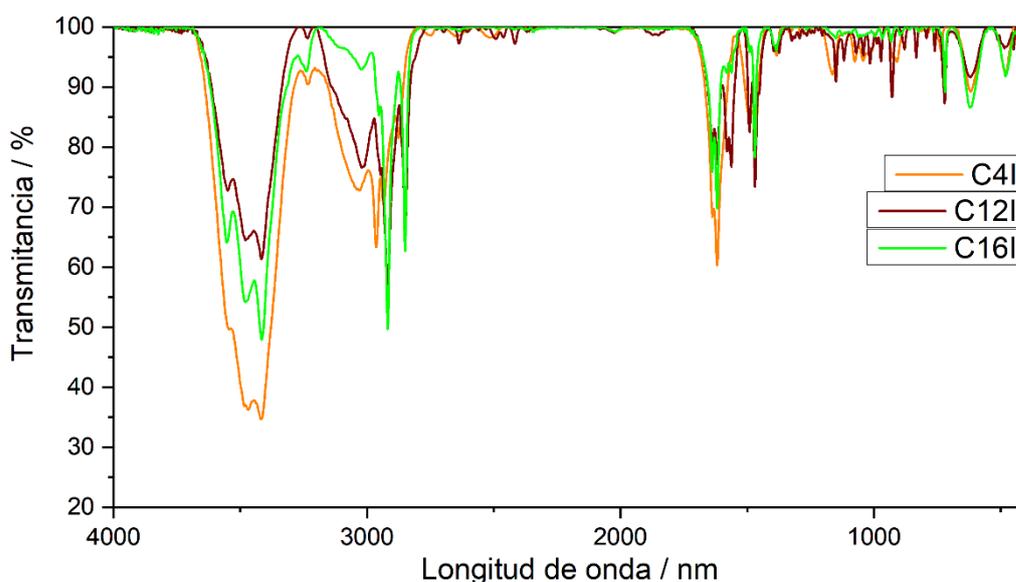
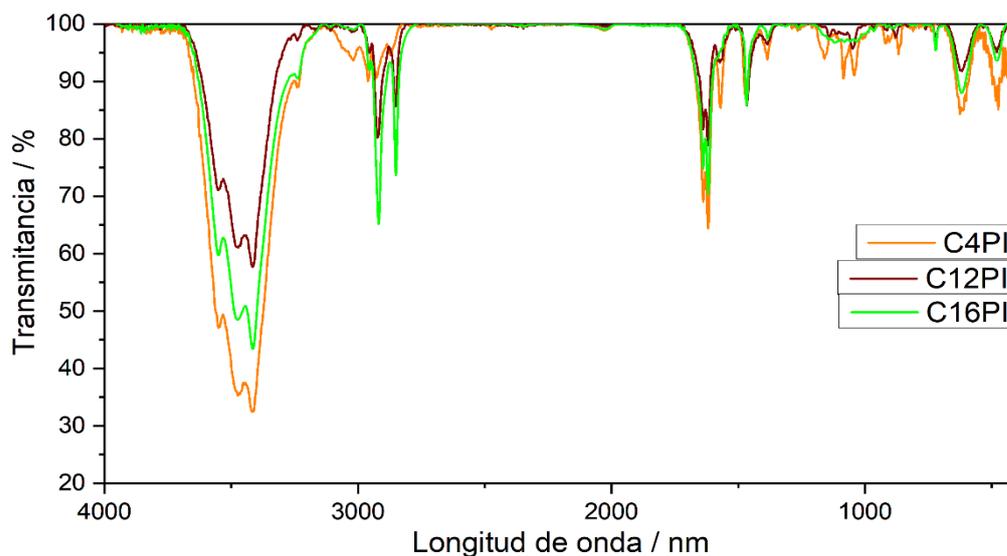


Figura 7. Espectro FTIR de las sales precursoras C4I, C12I y C16I.

Es posible observar diferencias en la transmitancia de las muestras principalmente, debido a posiblemente a que la mezcla de la muestra con KBr pueda ser en mayor o menor proporción. Sí se observa una diferencia en torno a  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  debido a la diferencia en la cantidad de carbonos que posee cada alcano, ya que las tensiones  $\nu$ - $\text{CH}_3$  y  $\nu$ - $\text{CH}_2$  se sitúan en ese intervalo de número de onda, mientras que las flexiones  $\delta$ - $\text{CH}_3$  y  $\delta$ - $\text{CH}_2$  pueden distinguirse a los  $1450\text{ cm}^{-1}$ . También se observa claramente la tensión  $\nu$ - $\text{NH}_3$  a los  $3400\text{ cm}^{-1}$  y las flexiones  $\delta$ - $\text{NH}_3$ , en el plano en torno a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y fuera del plano en torno a los  $800\text{ cm}^{-1}$ . Se realizó también FTIR de las perovskitas básicas, cuya diferencia con sus sales precursoras es que contienen  $\text{PbI}_2$  y dos veces la sal precursora, por lo que debería ser similar, tal y como podemos observar en la *figura 8*.



*Figura 8. Espectro FTIR de las perovskitas C4PI, C12PI y C16PI.*

A su vez, se realizó un estudio del band gap y de su diferencia entre las tres perovskitas mediante espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa, usando el rango Vis-IR. Se calcula el band gap tal y como se explicó en el apartado 5.3.2. *Espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa*, y en la *figura 9* se muestran las gráficas obtenidas. Se observa una forma parecida para el C4PI y el C12PI, estando ligeramente desplazada hacia la izquierda la banda del C12PI. El C16PI tiene un comportamiento diferente, incluso mostrando un único salto sin picos.

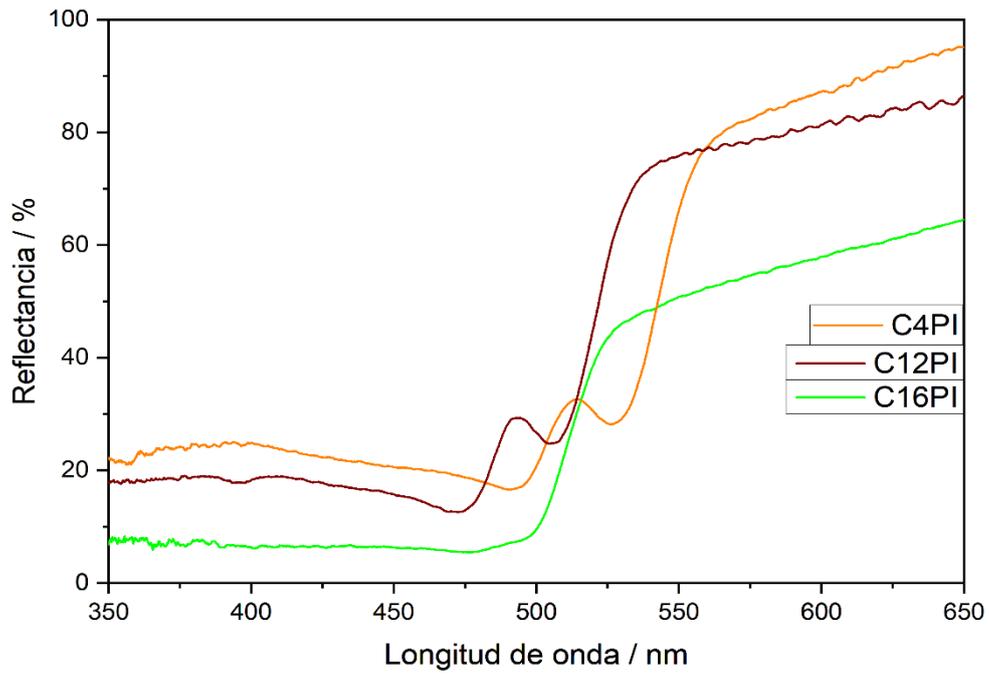


Figura 9. Espectro UV-Vis en modo reflectancia difusa para las perovskitas C4PI, C12PI y C16PI.

Por otra parte, se realiza un estudio de estabilidad de estas perovskitas, cuyas gráficas se adjuntan en la *figura 10*, sintetizadas en diferentes fechas, pero medidas el mismo día para comprobar su degradación.

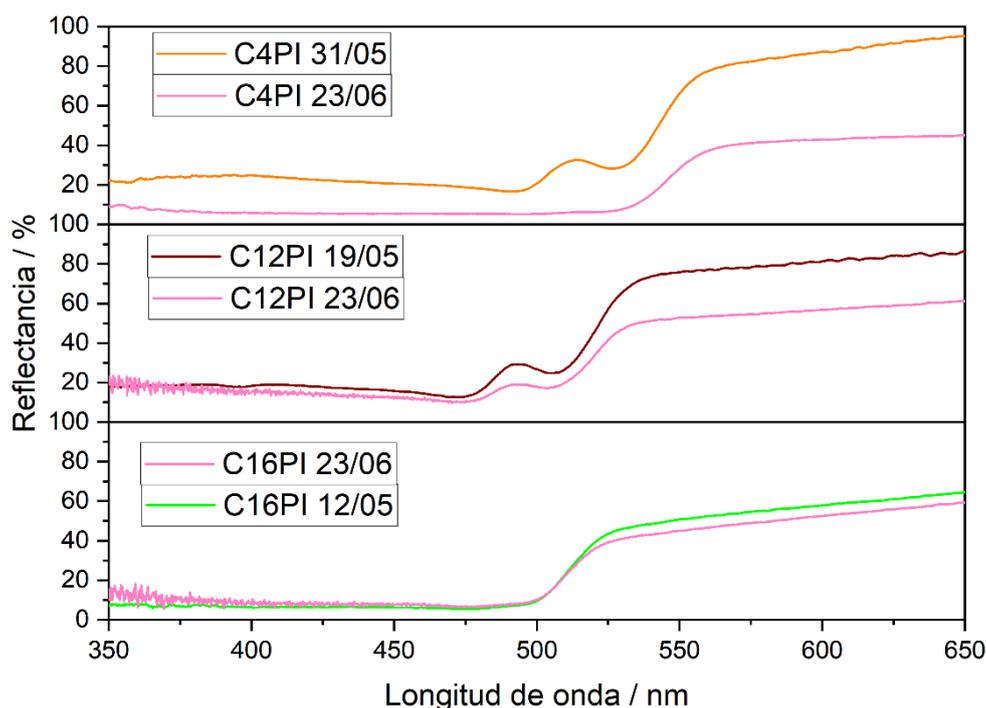


Figura 10. Espectros UV-Vis en modo reflectancia difusa para las perovskitas a lo largo de los días.

Como se puede observar, las gráficas del C16PI, a pesar de haber sido medidas más de un mes posterior a su síntesis, tienen una degradación muy leve, mientras que el C4PI tiene un gran cambio a lo largo de tan solo tres semanas, disminuyendo notablemente la reflectancia y desapareciendo el segundo pico. Para C12PI también existe un cambio notable, con una disminución en la reflectancia, aunque manteniendo los dos picos de subida en 478 nm y 508 nm aproximadamente. Mediante la *tabla 6*, adjuntamos los valores del band gap, donde pueden observarse dichos valores.

*Tabla 6. Valores del band gap para las perovskitas C4PI, C12PI y C16PI.*

	C4PI	C12PI	C16PI
band gap 1 – C4PI (31/05) – C12PI (19/05) – C16PI (12/05)	2,21 eV	2,31 eV	2,35 eV
band gap 2 - C4PI (31/05) – C12PI (19/05) – C16PI (12/05)	2,31 eV	2,43 eV	2,12 eV
band gap 1 - 23/06	2,18 eV	2,29 eV	2,34 eV
band gap 2 – 23/06	1,76 eV	2,38 eV	2,00 eV

El segundo band gap de la muestra C4PI tras sus tres semanas de síntesis decrece en torno a 0,55 eV con respecto al segundo band gap del C4PI recién sintetizado, mientras que en el caso del C12PI y C16PI, disminuye ligeramente, 0,05 eV para el C12PI y 0,1 eV para el C16PI, aproximadamente, y teniendo en cuenta que el C16PI fue obtenido una semana antes que el C12PI. Los band gap parecen tener un orden creciente de C16PI>C12PI>C4PI, llegando a la conclusión de que, por normal general, una perovskita con un catión amonio muy voluminoso tiene un mayor band gap, y a su vez, se degrada menos a lo largo del tiempo. Asimismo, se han encontrado valores de band gap de una perovskita con feniletilamonio como catión amonio, muy similar para  $n=1$ , según la bibliografía<sup>36</sup>.

A continuación, se observa el espectro de fotoluminiscencia en la *figura 11*, que indica la variación de la intensidad a determinada longitud de onda para cada perovskita básica, pudiendo así saber cómo afecta la modificación de A en la estructura. En los resultados obtenidos puede observarse un desplazamiento hacia menor longitud de onda cuanto más voluminoso es el catión amonio A, situándose los picos de mayor intensidad en 508 nm, 525 nm y 532 nm para C16PI, C12PI y C4PI, respectivamente, datos que encajan según el supporting information de la bibliografía encontrada<sup>19</sup>.

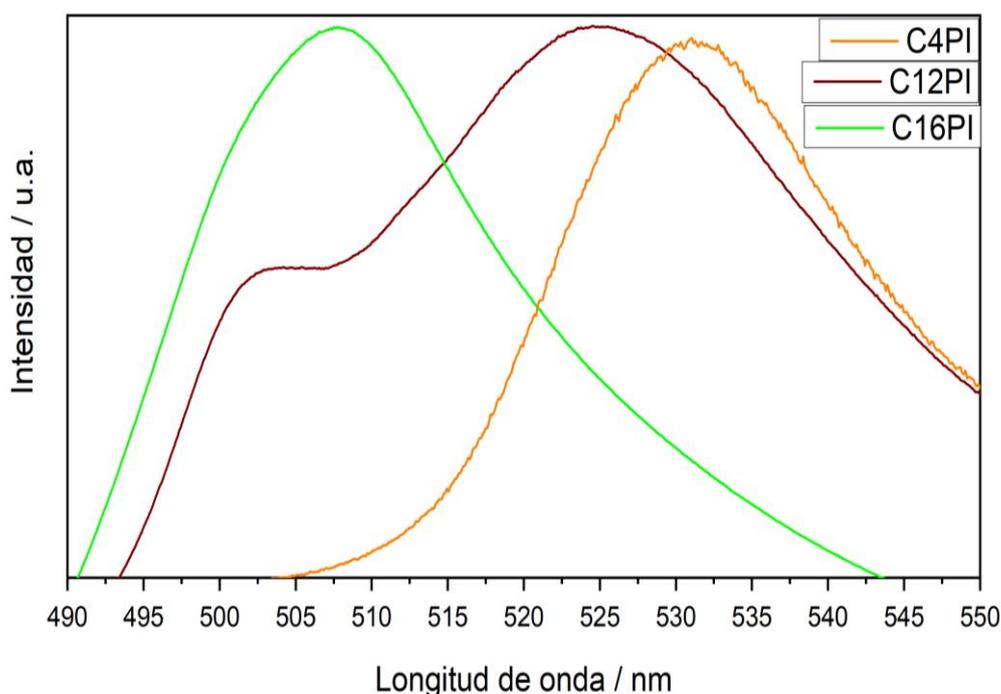


Figura 11. Espectro de fotoluminiscencia de las perovskitas C4PI, C12PI y C16PI.

Con el fin de conocer la estructura cristalina de las perovskitas, se ha procedido a realizar una caracterización por difracción de rayos X para las tres perovskitas básicas C4PI, C12PI y C16PI. La identificación de los picos de los difractogramas de la *figura 12*, *figura 13* y *figura 14* ha sido posible gracias al supporting information de la bibliografía encontrada<sup>19</sup>. A su vez, los grupos espaciales para las tres perovskitas coinciden para la fase en la que se encuentran a temperatura ambiente, según la bibliografía, siendo *Pbca* con unidad de celda ortorrómbica<sup>37,38</sup>. Los picos  $2\theta$  sin embargo, se desplazan a la izquierda a la vez que aumenta la longitud de la cadena alquílica de A, a la vez que aparecen nuevos picos y disminuye la distancia interplanar entre dichos picos. El hecho de que las distancias interplanares disminuyan cuanto mayor sea la cadena alquílica tiene sentido debido a que la estructura 2D pueda compactarse. A su vez, la distancia entre picos para cada perovskita es prácticamente idéntica, como puede observarse en la *tabla 7*. La distancia entre picos para C4PI es de  $6,5^\circ$ , para C12PI de  $3,6^\circ \approx 3,8^\circ$  y para C16PI de  $3^\circ$ . Los picos de  $69^\circ$  son correspondientes al soporte de silicio.

*Tabla 7. Distancias interplanares DRX para C4PI, C12PI y C16PI.*

C4PI	C12PI	C16PI
$6,5^\circ$	$3,7^\circ$	$3^\circ$
$13^\circ$	$7,3^\circ$	$6^\circ$
$19,5^\circ$	$10,9^\circ$	$9^\circ$
$26^\circ$	$14,5^\circ$	$12^\circ$
$32,5^\circ$	$18,2^\circ$	$15^\circ$
	$21,8^\circ$	$18^\circ$
	$25,5^\circ$	$21^\circ$
	$29,2^\circ$	$24^\circ$
	$33^\circ$	$27^\circ$
		$30^\circ$
		$33^\circ$

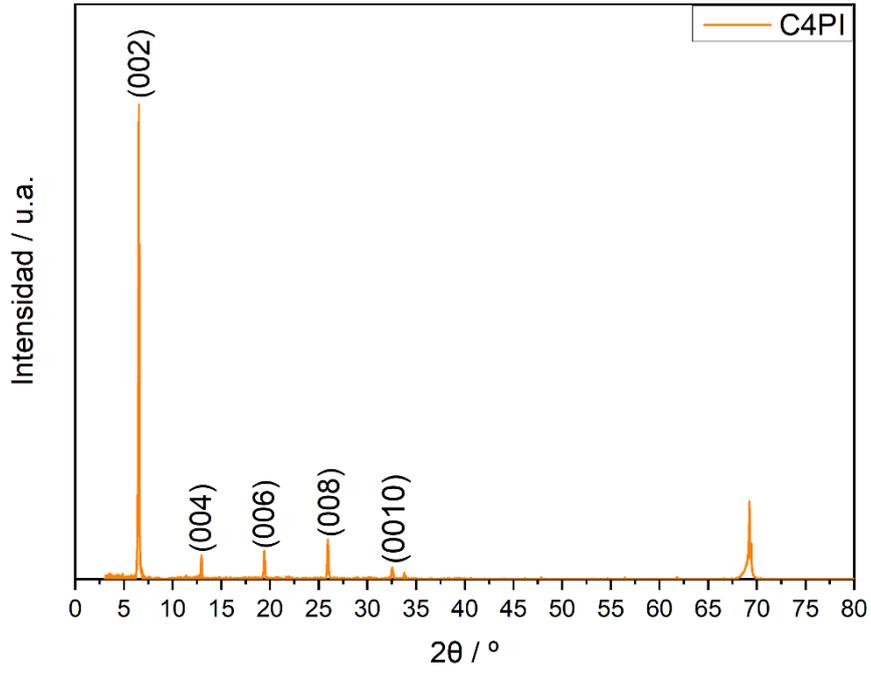


Figura 12. Difractograma de la perovskita C4PI.

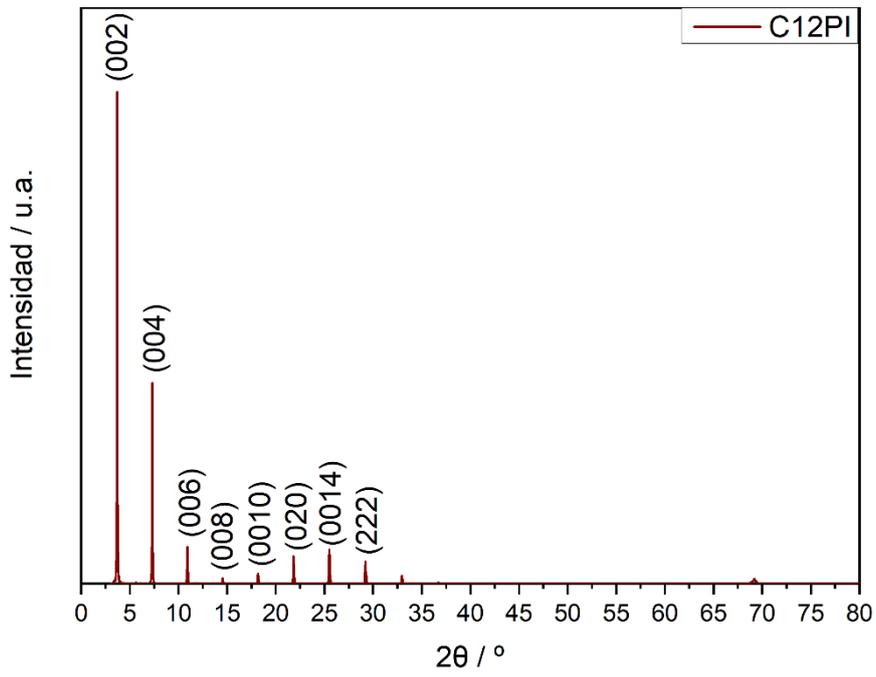


Figura 13. Difractograma de la perovskita C12PI.

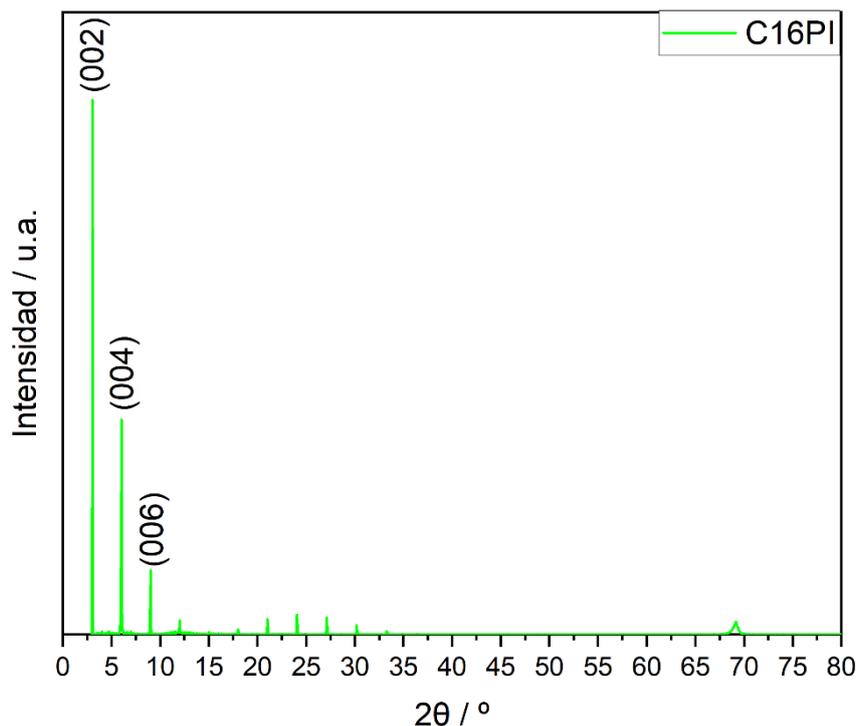


Figura 14. Difractograma de la perovskita C16PI.

Por último, para concluir la caracterización estructural de las perovskitas, se realiza un análisis composicional mediante SEM-TEM, obteniéndose varias imágenes de la perovskita C12PI. La *figura 15 a* nos muestra, a modo de ejemplo, una imagen SEM de la perovskita C12PI en la que se observa un apilamiento de láminas 2D, cuya estructura es la deseada en la síntesis realizada en este Trabajo Fin de Grado. Por otra parte, la *figura 15 b-c* nos muestra un mapeado de los átomos Pb y I, respectivamente, en el que se puede observar cómo hay mayor concentración de átomos I, debido a que por cada átomo de Pb debe haber cuatro átomos de I, según la ecuación (2) de 5.2.2. *Síntesis de las perovskitas.*

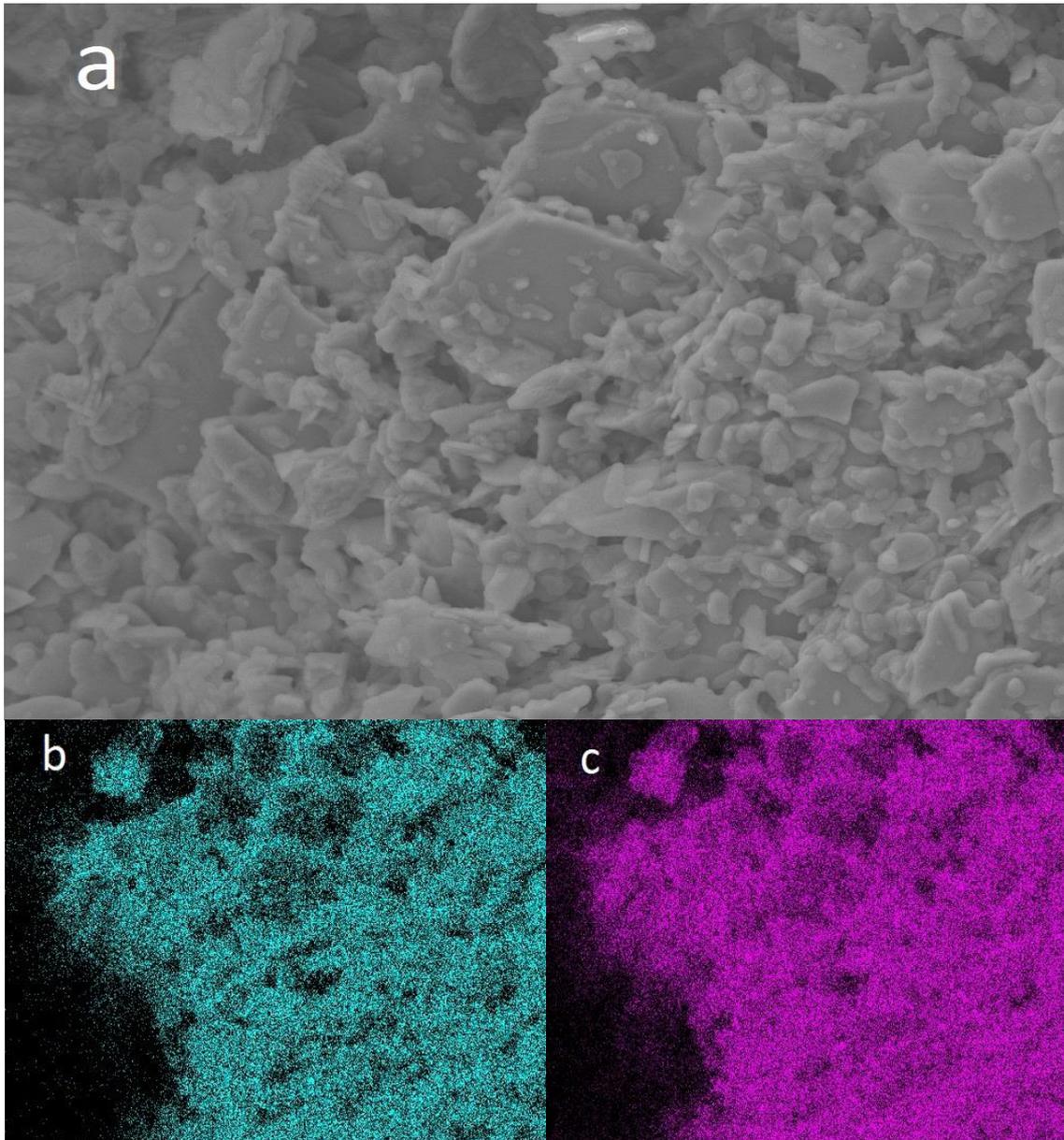


Figura 15. a) Imagen SEM de la perovskita C12PI. b) Mapeado del Pb de C12PI. c) Mapeado del I de C12PI.

## 6.2. Caracterización de las perovskitas dopadas

### 6.2.1. Comparación entre perovskitas dopadas en la posición X

En este apartado se podrá observar el efecto que tiene el dopado en X (Br) en las perovskitas realizadas, mediante todo el proceso de caracterización que se ha realizado y visto en las propias perovskitas C4PI, C12PI y C16PI. El dopaje tan solo se lleva a cabo en C12PI y C16PI

A continuación, pueden observarse las gráficas pertenecientes al Uv-Vis de las perovskitas C12PI y C16PI dopadas al 1% con PbBr<sub>2</sub>. La *figura 16* nos muestra una comparativa entre las perovskitas básicas y las perovskitas dopadas. En el cálculo del band gap puede apreciarse claramente la variación debido al dopado, así como cierta tendencia, mostrado en la *tabla 8*. La tendencia que muestra el dopaje de las perovskitas con PbBr<sub>2</sub> es un ligero aumento tanto en el band gap 1 como en el band gap 2, tal y como nos dice la bibliografía encontrada al respecto<sup>39</sup>.

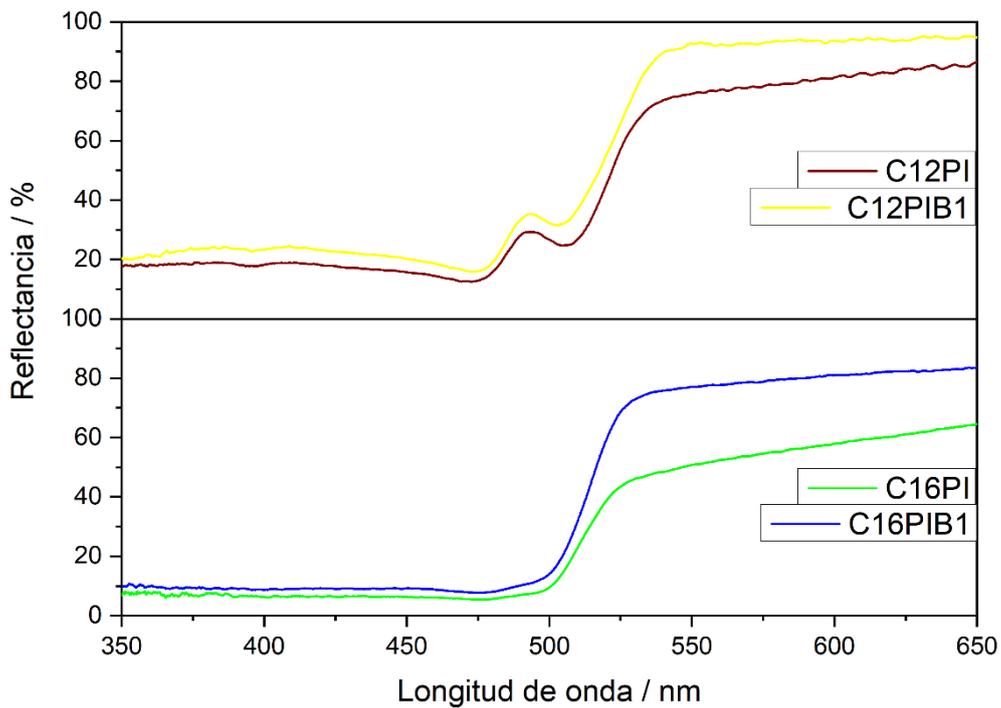


Figura 16. Espectros UV-Vis para las perovskitas básicas C12PI y C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C12PIB1 y C16PIB1 .

Tabla 8. Valores del band gap para las perovskitas básicas C12PI y C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C12PIB1 y C16PIB1.

	C12PI	C16PI
band gap 1 – perovskita sin dopar	2,31 eV	2,35 eV
band gap 2 – perovskita sin dopar	2,43 eV	2,12 eV
band gap 1 – perovskita dopada con PbBr <sub>2</sub> (1%)	2,31 eV	2,37 eV
band gap 2 – perovskita dopada con PbBr <sub>2</sub> (1%)	2,45 eV	2,18 eV

La caracterización prosigue con el espectro de fotoluminiscencia mostrado en la *figura 17* obtenido del C16PI y sus respectivas perovskitas dopadas al 1% y 10% con PbBr<sub>2</sub>. Se observa una clara tendencia del pico de intensidad hacia una menor longitud de onda, es decir, un desplazamiento hacia la izquierda, por lo que podemos concluir que ese es el efecto el Br sobre el I, al menos en este tipo de perovskita<sup>40</sup>.

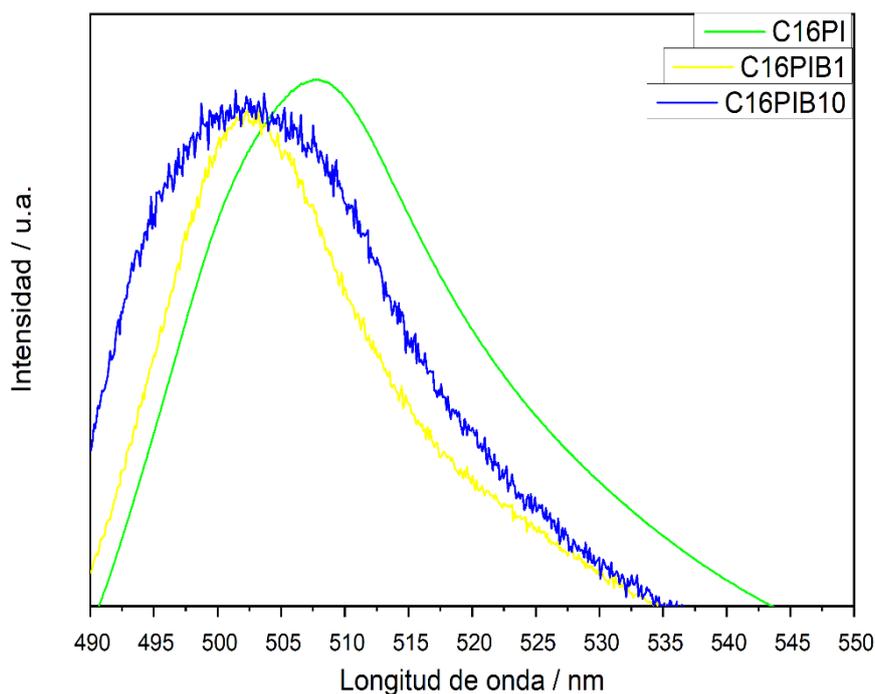
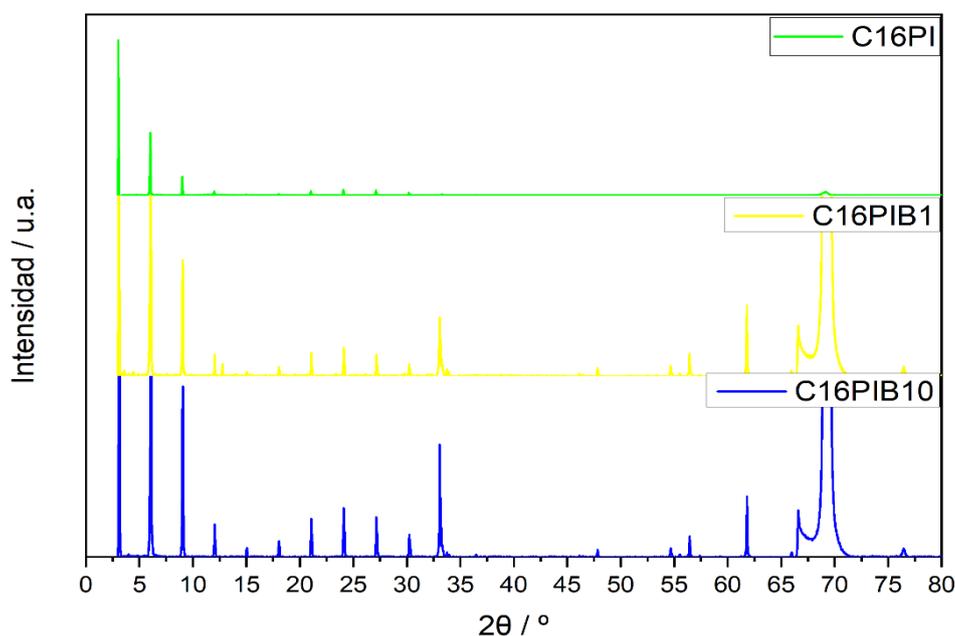


Figura 17. Espectro de fotoluminiscencia de la perovskita básica C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C16PIB1 y C16PIB10.

La caracterización sigue con la difracción de rayos X, dónde se compara la perovskita C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas en la posición X. Como puede observarse en la *figura 18*, los picos de interés no varían por debajo de  $45^\circ$ , sin embargo, por encima de  $45^\circ$  aparecen varios picos debido al dopaje en X de Br. Los picos aparecen en  $48^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $62^\circ$ ,  $67^\circ$  y  $76^\circ$ , los cuales podrían ser correspondientes a  $\text{PbBr}_2$  que no haya reaccionado, coincidiendo 2 picos a  $62^\circ$  y  $67^\circ$ , según la bibliografía encontrada<sup>41</sup>. Los picos de  $69^\circ$  son correspondientes a la placa de silicio sobre la que está soportada la muestra.



*Figura 18. Difractogramas de la perovskitas básica C16PI y de sus respectivas perovskitas dopadas C16PIB1 y C16PIB10.*

Se realizó un análisis composicional de la perovskita C12PIB10, obteniéndose imágenes SEM-TEM que muestran la estructura de la perovskita, así como la composición de sus átomos dentro de la estructura. Se ha escogido la imagen TEM de la *figura 19 a* dónde se observan los planos 2D a escala micrométrica, así como un mapeado a escala nanométrica de la *figura 19 (b-d)* dónde pueden identificarse los átomos de Pb, I y Br dentro de dichos planos. Puede distinguirse claramente que la proporción de Pb y I con respecto a la de Br es mucho mayor. Esta proporción es de esperar, según la ecuación (3) de 5.2.2. *Síntesis de las perovskitas*, teniendo en cuenta que se ha dopado la perovskita a un 10% con  $\text{PbBr}_2$ .

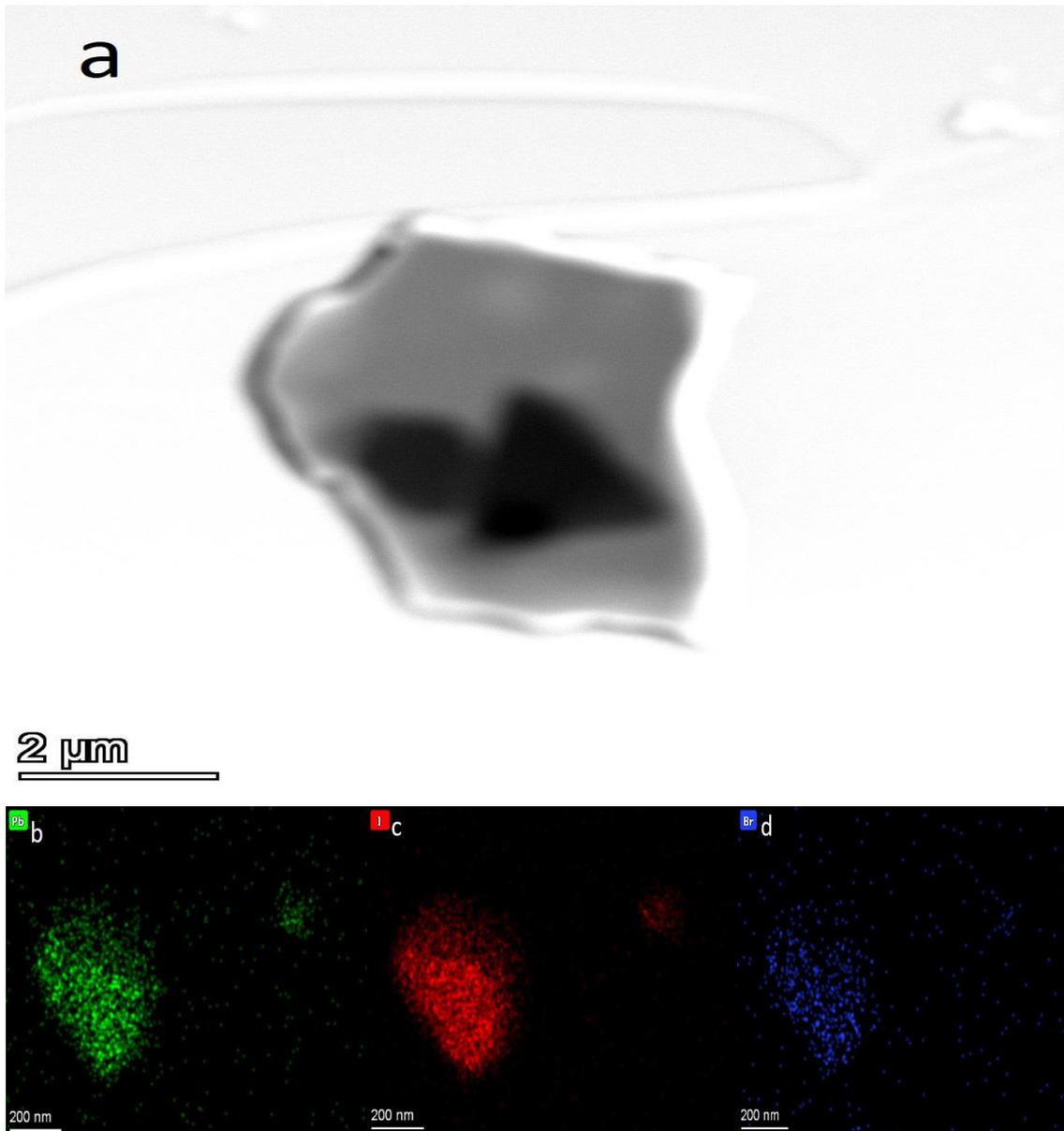
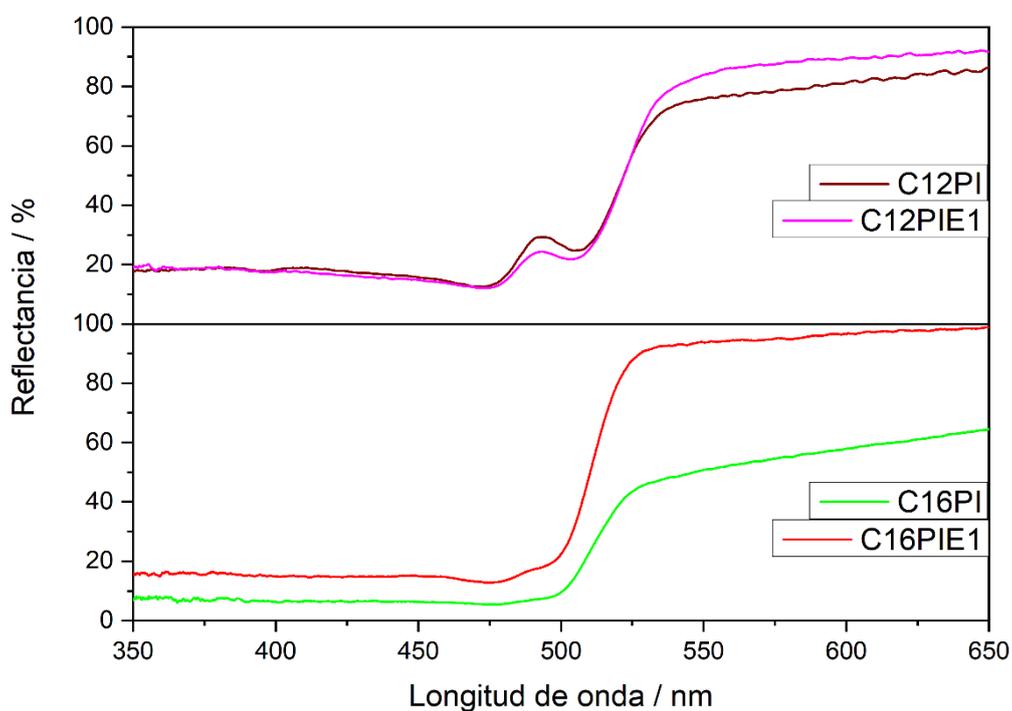


Figura 19. a) Imagen TEM de la perovskita C12PIB10. b) Mapeado del Pb de C12PIB10. c) Mapeado del I de C12PIB10. d) Mapeado de Br de C12PIB10.

### 6.2.2. Comparación entre perovskitas dopadas en la posición B y X

En este apartado se observarán las diferencias entre las perovskitas sin dopar y las dopadas en las posiciones B y X (Eu y Br, respectivamente). Debido a que ya se ha caracterizado el dopado únicamente en X, podemos tener, en caso de ser necesario, una referencia con la cual poder comparar para ver únicamente el efecto del dopado en B. Al igual que ocurre con las perovskitas dopadas en la posición X, en este apartado también se ha optado por realizar el dopaje únicamente en C12PI y C16PI, utilizando el mismo razonamiento.

Se comenzará viendo las gráficas del Uv-Vis del C12PI y C16PI dopadas con  $\text{EuBr}_2$ , y sin dopar, mostradas en la *figura 20*, aunque, al igual que se ha observado en el apartado anterior, lo que verdaderamente nos importa es ver los cambios del band gap entre perovskitas dopadas y sin dopar, en este caso, en la *tabla 9* incluiremos las perovskitas sin dopar, las perovskitas dopadas en X, y las perovskitas dopadas en B. Puede observarse que el band gap aumenta con respecto a la perovskita sin dopar y a la perovskita dopada en la posición X, por lo que el efecto de  $\text{Eu}^{2+}$  sobre  $\text{Pb}^{2+}$  provoca un aumento del band gap de la estructura, salvo el band gap 2 de C12PI como excepción.



*Figura 20. Espectros UV-Vis de las perovskitas básicas C12PI y C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C12PIE1 y C16PIE1.*

Tabla 9. Valores del band gap para las perovskitas básicas C12PI y C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C12PIB1, C12PIE1, C16PIB1 y C16PIE1 .

	C12PI	C16PI
band gap 1 – perovskita sin dopar	2,31 eV	2,35 eV
band gap 2 – perovskita sin dopar	2,43 eV	2,12 eV
band gap 1 – perovskita dopada con PbBr <sub>2</sub> (1%)	2,31 eV	2,37 eV
band gap 2 – perovskita dopada con PbBr <sub>2</sub> (1%)	2,45 eV	2,18 eV
band gap 1 – perovskita dopada con EuBr <sub>2</sub> (1%)	2,32 eV	2,39 eV
band gap 2 – perovskita dopada con EuBr <sub>2</sub> (1%)	2,40 eV	2,25 eV

A continuación, se observa en la *figura 21* el espectro obtenido de fotoluminiscencia del C16 y sus respectivas perovskitas dopadas al 1% y 10% con EuBr<sub>2</sub>. Se observa una variación en el pico de intensidad hacia mayor longitud de onda, es decir hacia la derecha, con respecto a la perovskita sin dopar. Como ya se pudo observar anteriormente, el dopado en X afectaba desplazando dicho pico hacia menor longitud de onda, por lo que dicha referencia nos da la información de que el efecto que tiene el Eu sobre la perovskita es mayor que el efecto que tiene el Br. El desplazamiento hacia la derecha del Eu, ocurre tanto para Eu<sup>2+</sup> como para Eu<sup>3+</sup>, tal y como se observa en la bibliografía<sup>42,43</sup>, en la que se dopa con EuCl<sub>3</sub>.

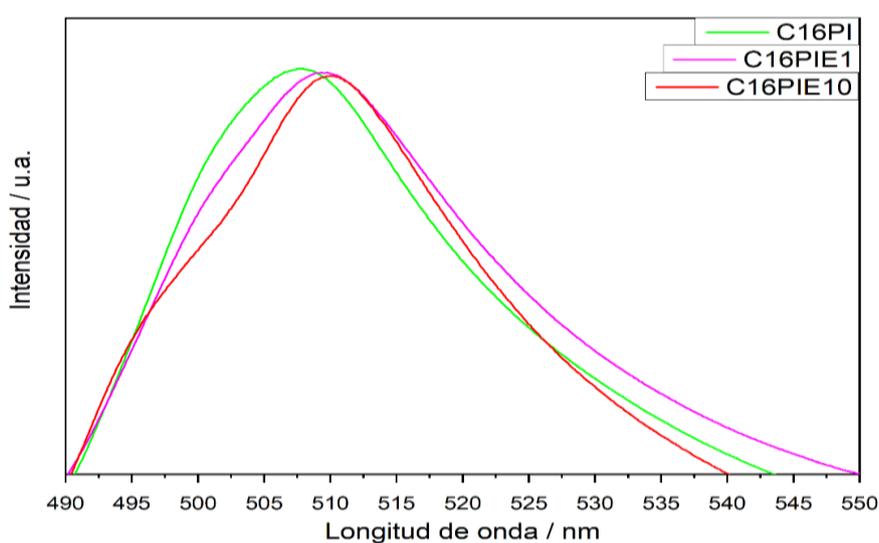
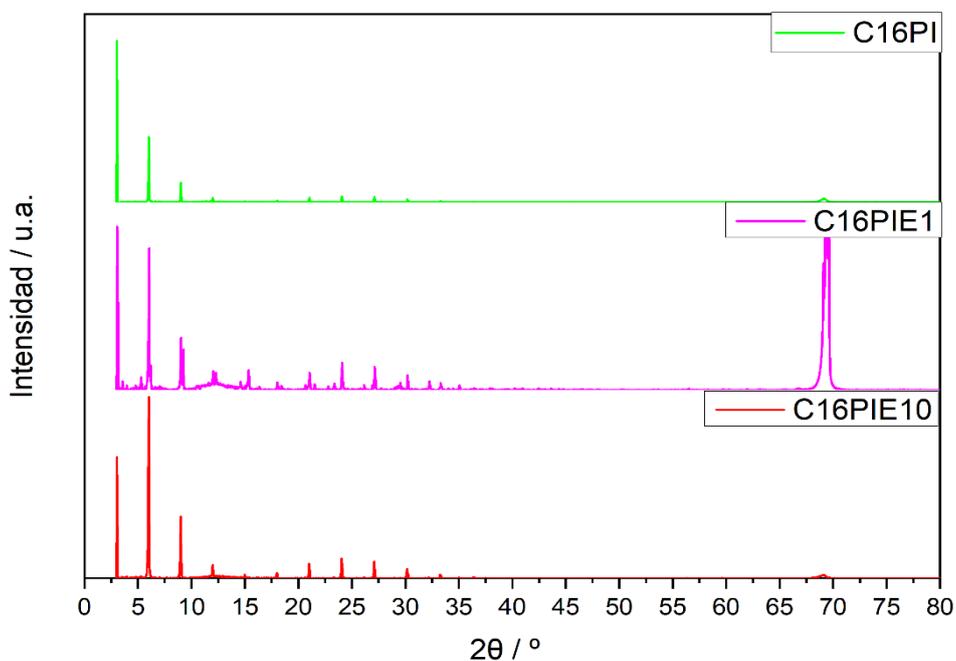


Figura 21. Espectro de fotoluminiscencia de la perovskita básica C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C16PIE1 y C16PIE10.

A su vez, se procede a la caracterización por difracción de rayos X para las perovskitas C16PI, C16PIE1 y C16PIE10, con el fin de observar que efecto tiene el dopaje de  $\text{EuBr}_2$  en la estructura cristalina de la perovskita C16PI. La *figura 22* nos muestra que no ocurre ningún cambio en la estructura cristalina de C16PI tras variar su composición con el dopaje. El pico de  $69^\circ$  es correspondiente al soporte de silicio sobre el que se ha depositado las muestras. Cómo se observó anteriormente, el dopado en X afectaba a la estructura cristalina de la perovskita, observándose nuevos picos por encima de los  $45^\circ$ .

Las perovskitas dopadas en la posición B se obtienen dopando a su vez en la posición X con  $\text{EuBr}_2$ , por lo que los picos que se vieron en el difractograma de C16PIB debidos al Br deberían aparecer también en esta perovskita. Sin embargo, no se observa ni un solo pico, lo que puede significar que los picos en las perovskitas dopadas en X fuesen de  $\text{PbBr}_2$  sin reaccionar, o que el dopaje de B estabilice la estructura con respecto al dopaje de X, generando así una estructura similar a la de la perovskita sin dopar. La intensidad de los picos parece ser superior que en la perovskita sin dopar para tanto C16PIE1 como C16PIE10, por lo que podría ser un efecto del dopaje más que diferencias en la medición de la muestra.



*Figura 22. Difractograma de la perovskita básica C16PI con sus respectivas perovskitas dopadas C16PIE1 y C16PIE10.*

Para determinar la estructura y composición de las perovskitas dopadas con  $\text{EuBr}_2$ , se han obtenido imágenes SEM-TEM de C12PIE1 y C12PIE10. De las múltiples imágenes obtenidas, se ha elegido en la *figura 23 a* la imagen SEM en la que puede observarse un apilamiento de láminas 2D de forma muy clara, junto al mapeado de los átomos Pb, I, Eu y Br en la *figura 23 (b-e)*. Tal y como ocurría para C12PIB10, la proporción de átomos de Pb y I debe ser mayor que la de los átomos de Eu y Br, debido a que el dopaje solo ocurre en un 10%. A su vez, se observa cómo hay mayor concentración de átomos de Br que de Eu. Dado que el dopaje se lleva a cabo con  $\text{EuBr}_2$ , independientemente del % con el que se dope, siempre habrá mayor número de átomos de Br que de Eu y por lo tanto, mayor concentración será visible.

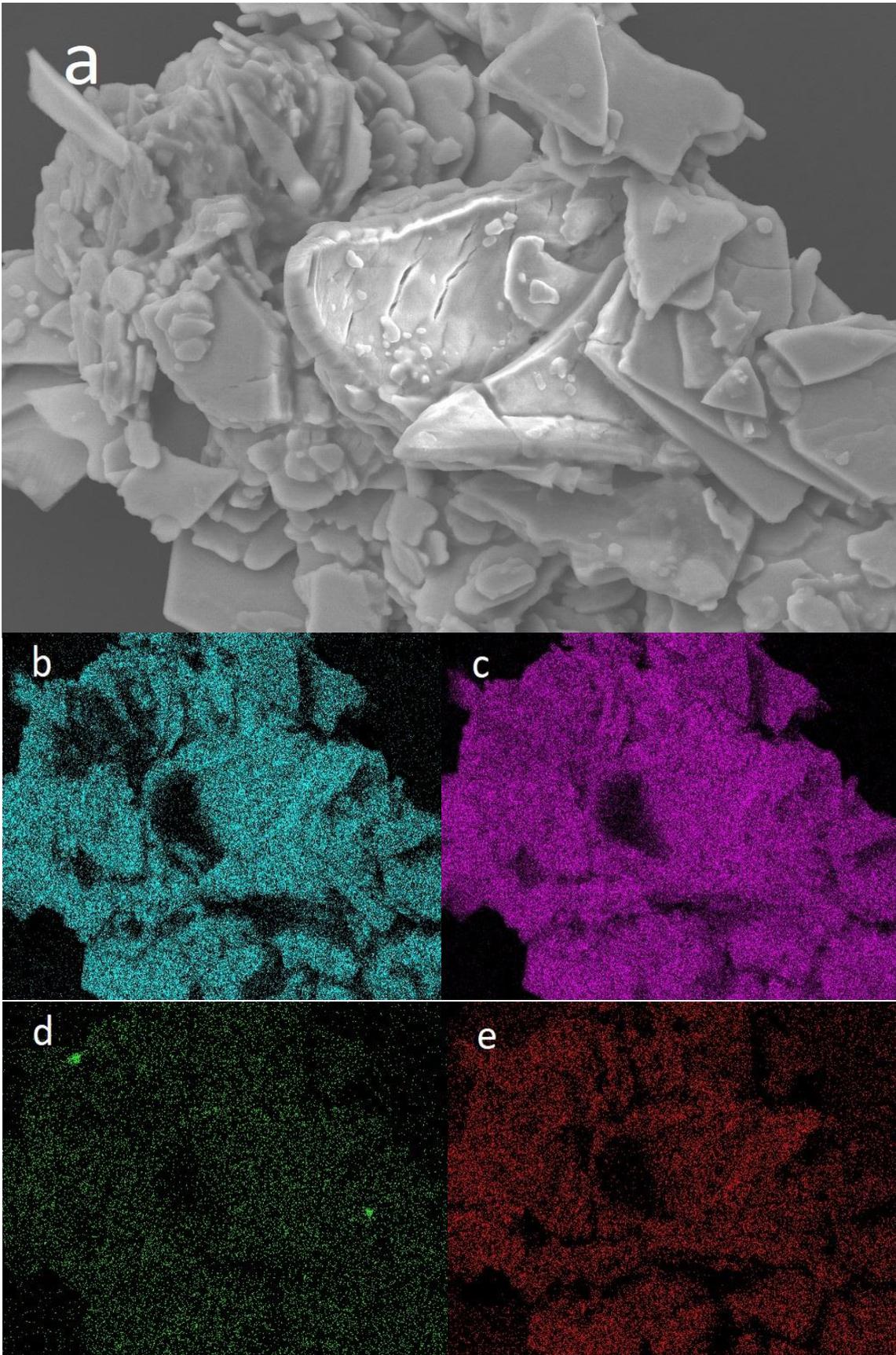


Figura 23. a) Imagen SEM de la perovskita C12PIE10. b) Mapeado del Pb de C12PIE10. c) Mapeado del I de C12PIE10. d) Mapeado del Eu de C12PIE10. e) Mapeado del Br de C12PIE10.

## 7.CONCLUSIONES

Para concluir este Trabajo Fin de Grado, las conclusiones extraídas con toda la información obtenida y analizada previamente en el apartado *Resultados y discusiones*, son:

- Se han sintetizado y caracterizado perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas con estructura 2D y de diferente composición.
- La variación de la longitud de la cadena carbonada produce grandes cambios en la perovskita 2D, de tal forma que cuanto mayor sea la longitud de la cadena carbonada, aumenta el band gap, la estabilidad, y la longitud de onda a la que se produce la fotoluminiscencia disminuye.
- Los picos de difracción de rayos X varían de forma significativa dependiendo de la longitud de la cadena carbonada, sin embargo, el grupo espacial para las tres perovskitas es el mismo (a temperatura ambiente).
- El efecto del dopaje de Br con respecto a I en la posición X produce un desplazamiento de la longitud de onda a la que se produce la fotoluminiscencia hacia mayor energía, provocando un ligero aumento del band gap.
- El efecto del dopaje de Eu con respecto a Pb en la posición B produce un desplazamiento de la longitud de onda a la que se produce la fotoluminiscencia hacia menor energía, a pesar de haber sido dopado también con Br, por lo que se concluye que el efecto del Eu tiene prioridad sobre el efecto del Br. A su vez, se produce un aumento del band gap superior al que se produce con el dopaje de la perovskita con  $\text{PbBr}_2$ .
- El dopaje de la perovskita con  $\text{EuBr}_2$  no tiene efecto sobre el patrón de rayos X, siendo un dopaje sobre B y X, mientras que el dopaje de la perovskita con  $\text{PbBr}_2$  provoca cambios en el difractograma haciendo aparecer varios picos, siendo este dopaje únicamente en X.
- Las imágenes SEM-TEM muestran que la estructura 2D se forma tanto para las perovskitas con modificación en la cadena alquílica cómo para las perovskitas dopadas, así como las concentraciones de átomos que se esperan dada la composición química de las perovskitas sintetizadas.



## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Peng Gao, Michael Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science*, 2014.
- [2] Hongda Li, Tianyuan Luo, Shoufeng Zhang, Zijun Sun, Xiong He, Wenfeng Zhang, Haixin Chang, Two-Dimensional Metal-Halide Perovskite-based Optoelectronics : Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Energy & Environmental Science*, 2020.
- [3] Alexander Zachary Davis Jodlowski. Síntesis y Caracterización de perovskitas híbridas y su implementación en células solares. Departamento de Química Física y termodinámica aplicada, Universidad de Córdoba. 2018.
- [4] E. L. Unger, L. Kegelmann, K. Suchan, D. Sörell, L. Korte, S. Albrecht. Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017.
- [5] Yipeng Huang, Yufeng Feng, Feiming Li, Fangyuan Lin, Yiru Wang, Xi Chen, Rongjun Xie. Sensing studies and applications based on metal halide perovskite materials: Current advances and future perspectives. Volume 134, 2021.
- [6] Rahul Ranjan, Sudhir Ranjan, Monali Monalisa, Kanwar Singh Nalwa, Anand Singh, Ashish Gar, Raju Kumar Gupta. Enhanced thermal and moisture stability via dual additives approach in methylammonium lead iodide based planar perovskite solar cells. Volume 225, 2021.
- [7] Chan Myae Myae Soe, Constantinos C. Stoumpos, Mikäel Kepenekian, Boubacar Traoré, Hsinhan Tsai, Wanyi Nie, Binghao Wang, Claudine Katan, Ram Seshadri, Aditya D. Mohite, Jacky Even, Tobin J. Marks, Mercuri G. Kanatzidis. New Type of 2D Perovskites with Alternating Cations in the Interlayer Space,  $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ : Structure, Properties, and Photovoltaic Performance. *Journal Of The American Chemical Society*. 2017.
- [8] Xiaodong Peng, Cheng Yan, Fengjun Chun, Wen Li, Xuehai Li, Weiqing Yang. A review of low-dimensional metal halide perovskites for blue light emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 883, 2021.
- [9] Xue Lai, Wenhui Li, Xiaoyu Gu, Hui Chen, Yuniu Zhang, Gongqiang Li, Ren Zhang, Dongyu Fan, Feng He, Nan Zheng, Jiahao Yu, Rui Chen, Aung Ko Ko Kyaw, Xiao Wei Sun. High-Performance quasi-2D perovskite solar cells with power conversion efficiency over 20% fabricated in humidity-controlled ambient air. *Chemical Engineering Journal*. 2022.
- [10] Eun-Bi Kim, M. Shaheer Akhtar, Hyung-Shik Shin, Sadia Ameen, Mohammad Khaja Nazeeruddin. A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Volume 48, 2021.

- [11] Iain W. H. Oswald, Alexandra A. Koegel, James R. Neilson. General Synthesis Principles for Ruddlesden-Popper Hybrid Perovskite Halides from a Dynamic Equilibrium. *Chemistry of Materials*. 2018.
- [12] Songxuan Liu, Zhiwei Luo, Ping Zhang, Weicheng Lei, Ziyou Zhou, Haozhang Liang, Anxian Lu. Effect of  $Tb^{3+}$  ion concentration on the up-conversion and down-conversion luminescence properties of the  $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tb^{3+}$  tri-doped  $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3-NaF-CaF_2$  glasses. *Optical Materials*. Volume 121, 2021.
- [13] Luis Farrera G. Conductores semiconductores y aislantes.
- [14] Manjeet Singh, Akshay Chauhan, Ravi Gunnupuru, Ashish Kumar Singh. Two-Dimensional halide perovskite-based solar cells: Strategies for performance and stability enhancement. *FlatChem*. 2020.
- [15] Lu Zhang, Yucheng Liu, Zhou Yang, Shengzhong (Frank) Liu. Two dimensional metal halide perovskites: Promising candidates for light-emitting diodes. *Journal of Energy Chemistry*. Volume 37, 2019.
- [16] Xingguang Wang, Mingming Li, Biao Zhang, Huan Wang, Yang Zhao, Baohui Wang. Recent progress in organometal halide perovskite photodetectors. *Organic Electronics*. 2017.
- [17] Wensi Cai, Huaxin Wang, Zhigang Zang, Liming Ding. 2D perovskites for field-effect transistors. *Science Bulletin*. 2020.
- [18] Yueyue Shen, Huilin Tang, Feng Liu, Kebin Lin, Jianxun Lu, Chuazhong Yan, Wenjing Feng, Kaikai Liu, Liqin Wu, Mingjie Li, Zhanhua Wei, Keyou Yan. Stable cyan and white light-emitting diodes enabled by branched cations sterically stabilized 2D/3D perovskites. *Chemical Engineering Journal*. Volume 423, 2021.
- [19] Qi Zhang, Leiqiang Chu, Feng Zhou, Wei Ji, Goki Eda. Excitonic Properties of Chemically Synthesized 2D Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Nanosheets. *Advanced Materials*. 2018.
- [20] Jorge Salazar Delgado. Métodos de ensayo para la determinación cualitativa y cuantitativa del contenido de polímero presente en ligantes asfálticos modificados. *Unidad de materiales y pavimentos, LannameUCR*. 2013.
- [21] Ashraf A. Ismail, Frederick R. van Voort, Jacqueline Sedman. Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. 1997.
- [22] Richard Mills. *Fundamentos del análisis FTIR*. FOSS Analytical. 2018.
- [23] Guía sobre espectroscopía FT-IR | Bruker.
- [24] J Torrent, V Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy. *Methods of soil analysis*. Part 5, 2008.
- [25] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, vol. 53, núm. 5, pp. 18-22, 2007.

- [26] P.R. Jubu, F.K. Yam, V.M. Igba, K.P. Beh. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV-Vis-NIR data – A case study of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Solid State Chemistry. Volume 290, 2020.
- [27] Sidney Perkowitz. Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy. 2012.
- [28] Takeshi Aoki. Photoluminescence Spectroscopy. Joint Research Center of High-Technology. 2012.
- [29] Dra. Melisa Monteleone. Fluorescencia Biología celular 2017.
- [30] José Pérez Pérez. Difracción de rayos X. Introducción. Universidad Politécnica de Cartagena.
- [31] EM Pérez Montserrat. Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX). 2012.
- [32] K.D. Vernon-Parry. Scanning electron Microscopy: an introduction. III-Vs Review. 2000.
- [33] Helmut Kohl, Ludwig Reimer. Transmission Electron Microscopy. Springer Series in Optical Sciences. 2008.
- [34] A. Naik. Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil. 1975.
- [35] Ian Sinclair. Cathode Ray Tube – an overview. Electronics Simplified. Elements of Television. 2011.
- [36] Xiaoyan Gan, Ou Wang, Keyong Liu, Xiangjun Du, Liling Guo, Hanxing Liu. 2D homologous organic-inorganic hybrids as light-absorbers for planer and nanorod-based perovskite solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells. Volume 162, 2017.
- [37] David G. Billing and Andreas Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids [(CnH<sub>2n</sub> + 1NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>], n = 4, 5 and 6. Acta Crystallographica Section B. Structural Science. 2007.
- [38] David G. Billing and Andreas Lemmerer. Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids [(CnH<sub>2n</sub>+1NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>] (n = 12, 14, 16 and 18). New Journal Of Chemistry. 2008.
- [39] Zhenxing Fang, Kuang Wu, Le Wang, Da Xu, Weiwei Wang, Yuhang Lin, Xiaohui Liu, Chun Sun. Highly efficient and blue-excitable Mn-doped PEA<sub>2</sub>Pb(Br/I)<sub>4</sub> perovskite for solid lightning. Journal of Luminescence. Volume 237, 2021.
- [40] Letian Dou, Andre B. Wong, Yi Yu, Minliang Lai, Nikolay Kornienko, Samuel W. Eaton, Anthony Fu, Connor G. Bischak, Jie Ma, Tina Ding, Naomi S. Ginsberg, Lin-Wang Wang, A. Paul Alivisatos, Peidong Yang. Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. Nanomaterials. 2015.
- [41] Eya Belarbi, Marta Vallés-Pelarda, Bruno Clasen Hames, Rafael S. Sánchez, Eva M. Barea, Hager Maghraoui-Meherzi, Iván Mora-Seró. Transformation of PbI<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> and PbCl<sub>2</sub> salts into MAPbBr<sub>3</sub>

perovskite by halide exchange as an effective method for recombination reduction. Royal Society of Chemistry. 2017.

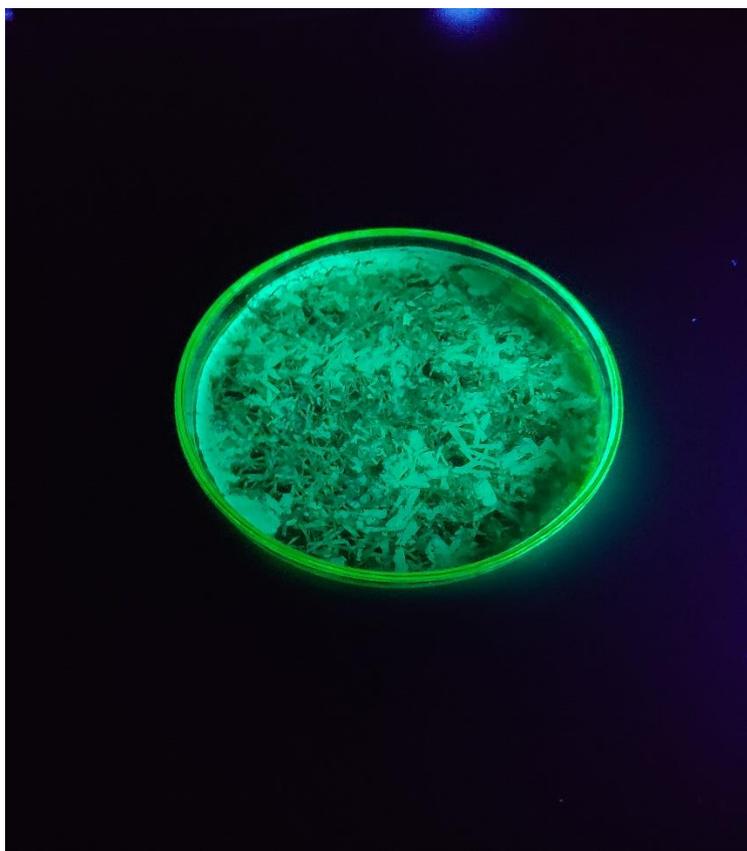
[42] Ozge Saglam. Concentration based multicolor upconversion emission of lanthanides Co-doped Ruddlesden-Popper type layered perovskites. Optical Materials. 2020.

[43] Daniele Cortecchia, Wojciech Mróz, Stefanie Neutzner, Tetiana Borzda, Giulia Folpini, Rosaria Brescia, Annamaria Petrozza. Defect Engineering in 2D Perovskite by Mn(II) Doping for Light-Emitting Applications. Chem. 2019.

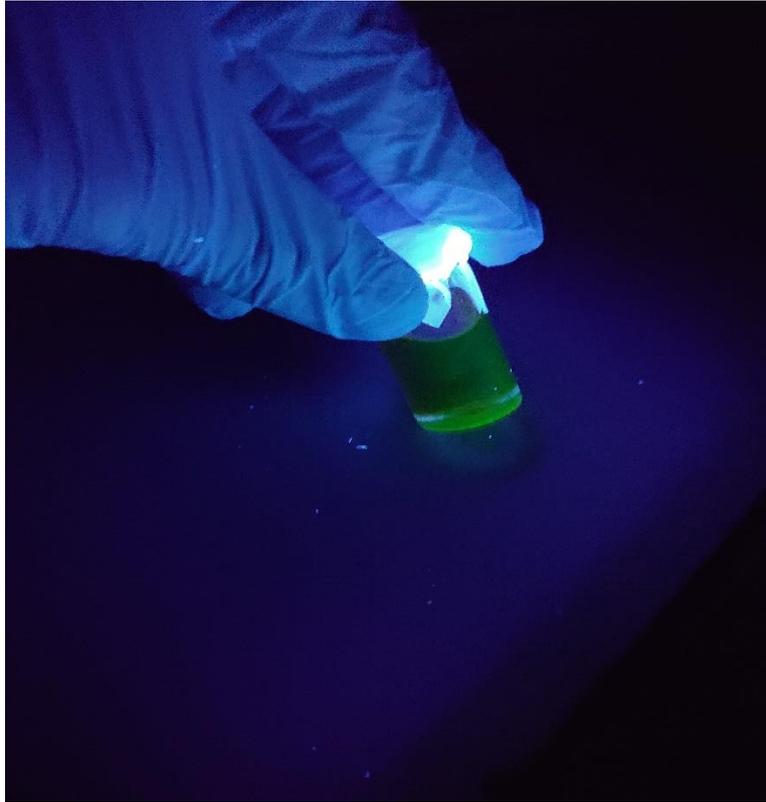
## 9.ANEXOS



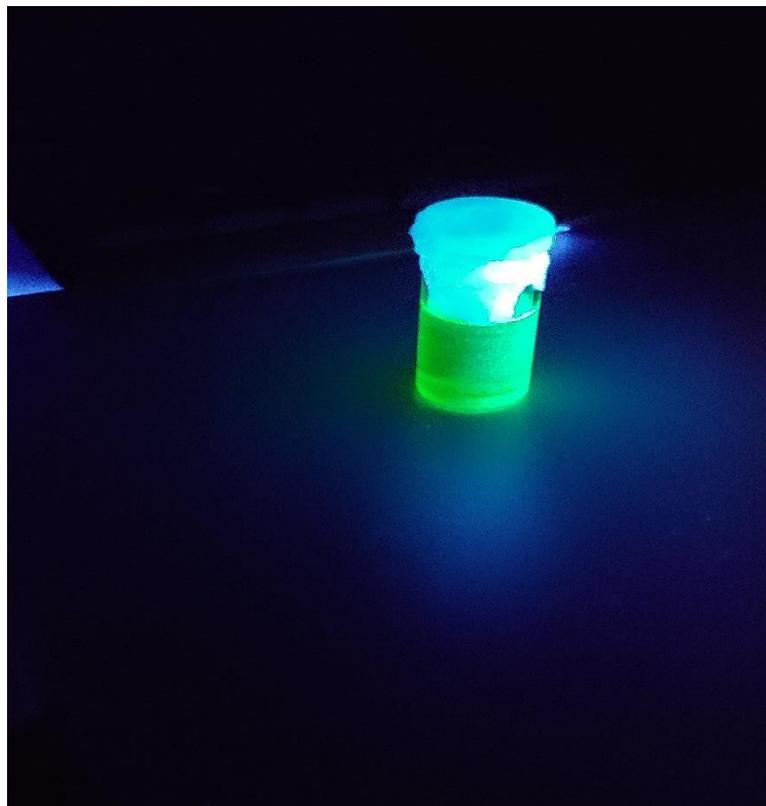
*Figura 1A. Perovskitas C4PI (C4), C12PI (C12) y C16PI (C16).*



*Figura 2A. C12PI sobre una placa Petri expuesta a radiación UV.*



*Figura 3A. C4PI expuesta a radiación UV.*



*Figura 4A. C12PI en expuesta a radiación UV.*



*Figura 5A. Perovskita C16PI expuesta a radiación UV.*



*Figura 6A. Perovskita C12PI depositada sobre placa de silicio expuesta a radiación UV.*

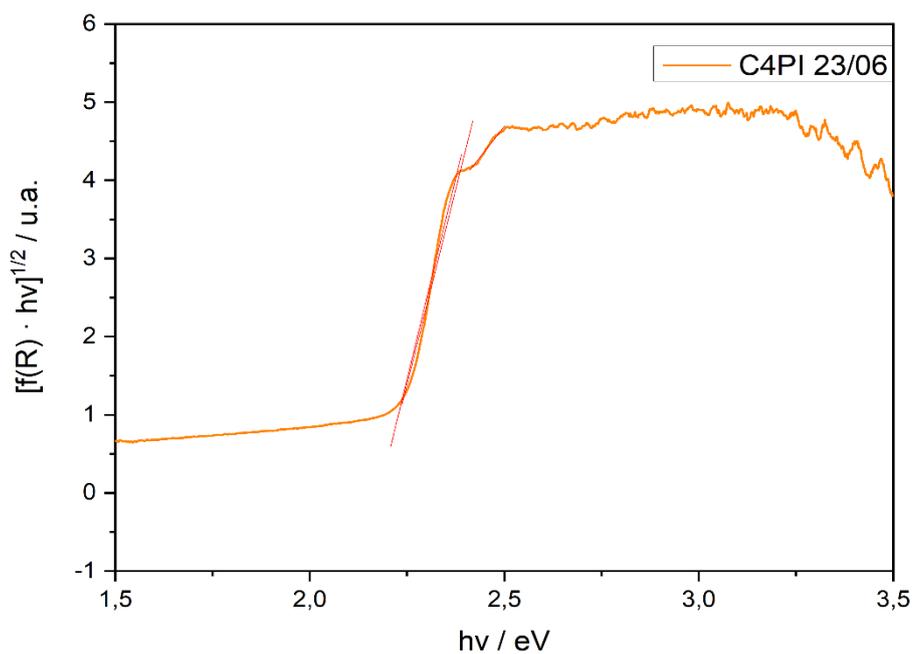


Figura 7A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C4PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

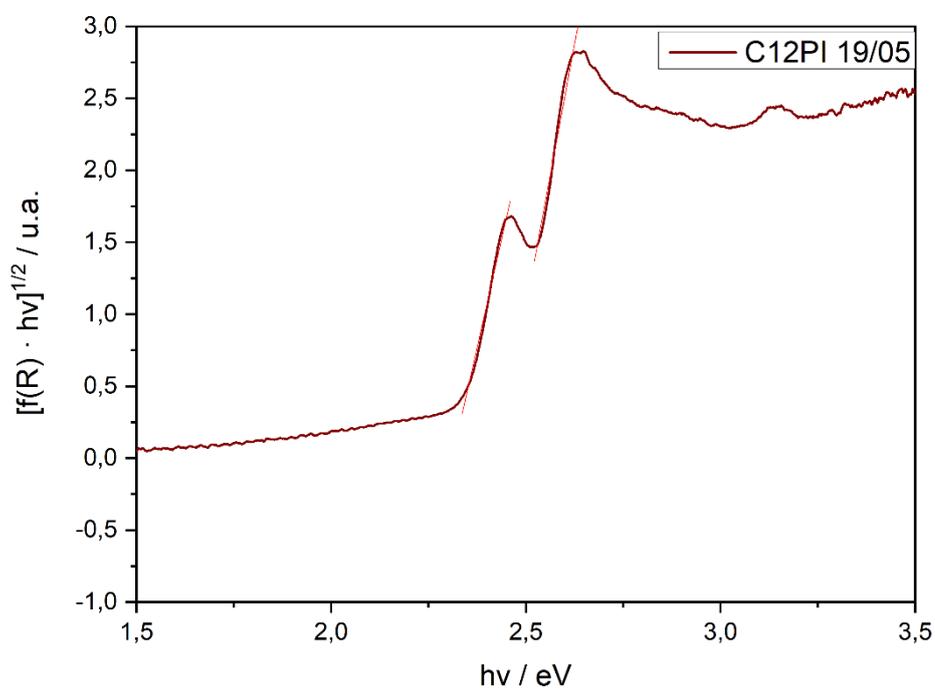


Figura 8A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C12PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

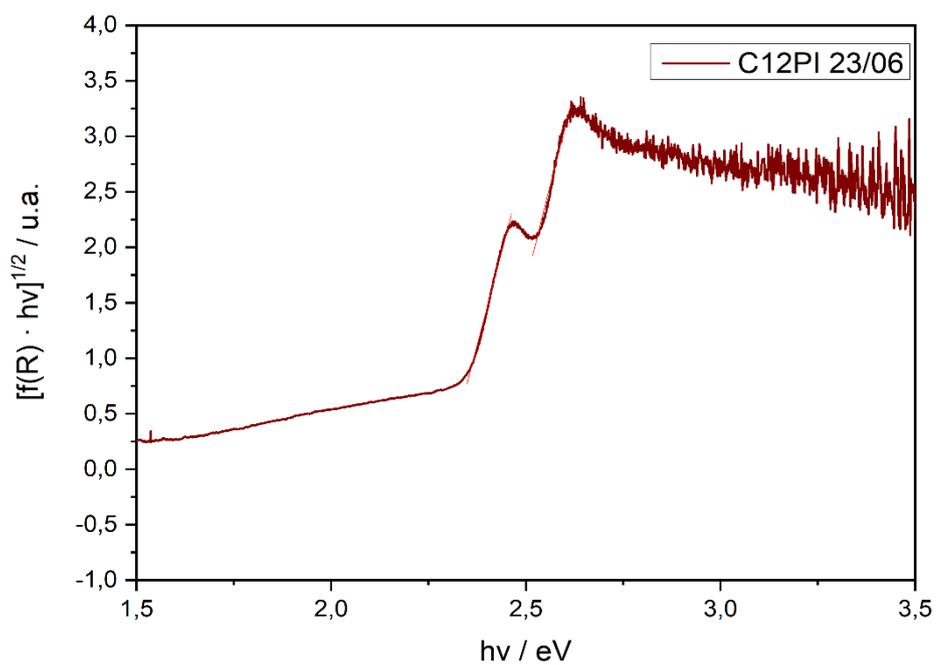


Figura 9A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C12PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

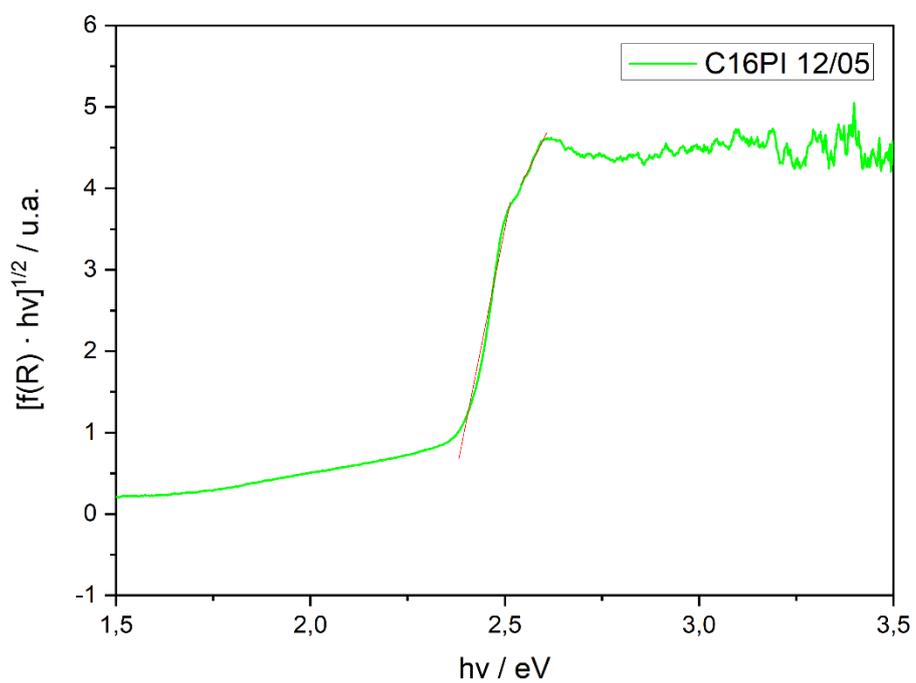


Figura 10A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C16PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

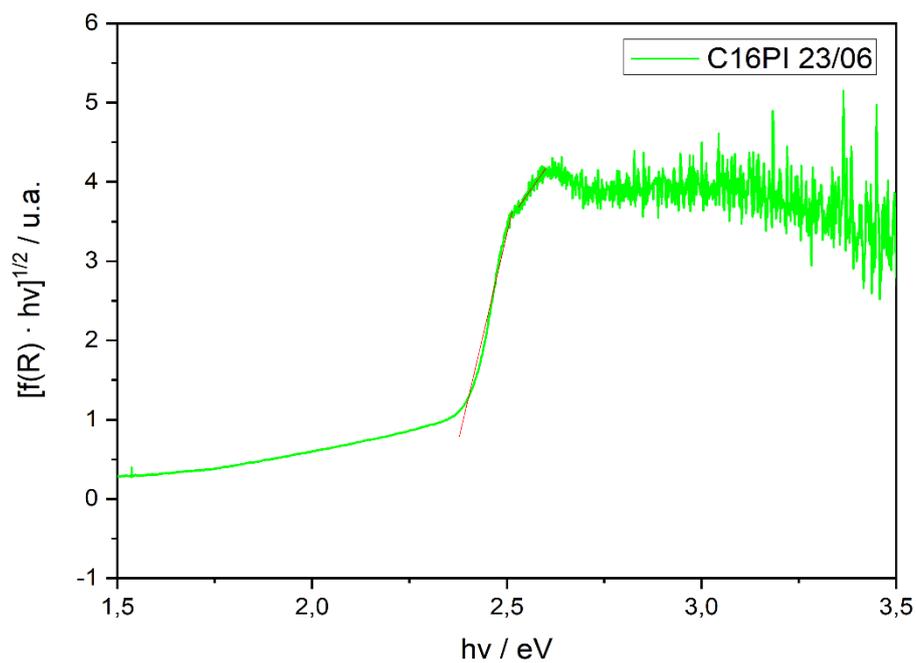


Figura 11A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C16PI y regiones lineales para el cálculo del band gap.

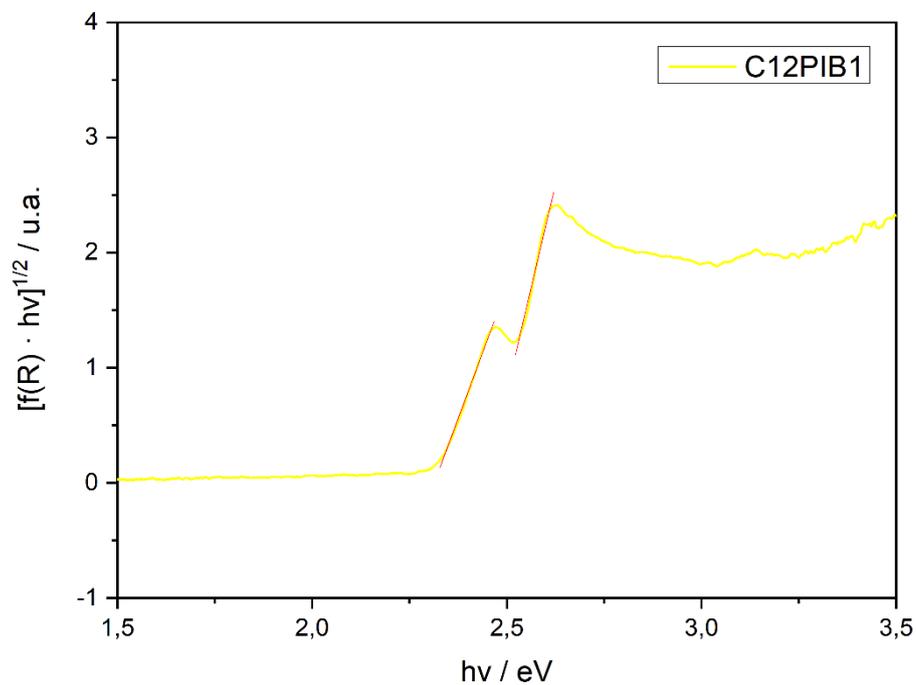


Figura 12A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C12PIB1 y regiones lineales para el cálculo del band gap.

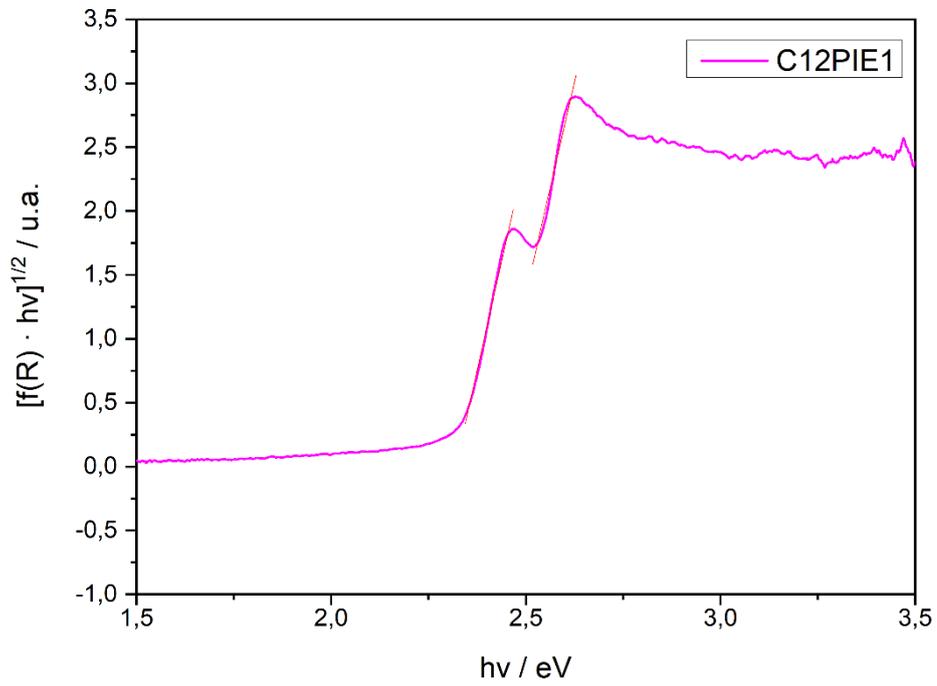


Figura 13A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C12PIE1 y regiones lineales para el cálculo del band gap.

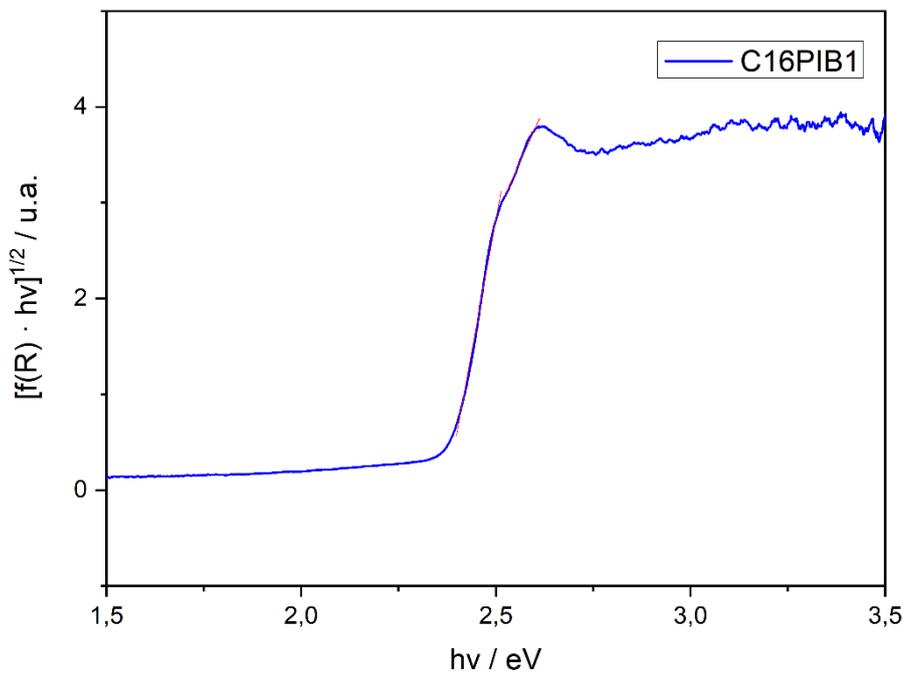


Figura 14A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C16PIB1 y regiones lineales para el cálculo del band gap.

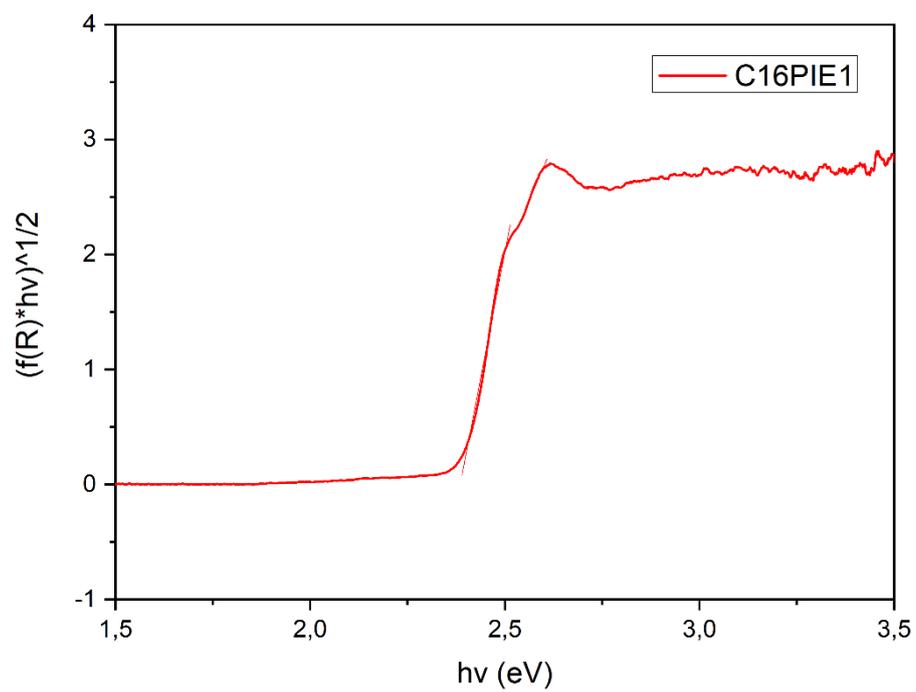


Figura 15A. Representación gráfica de  $[f(R) \cdot hv]^n$  frente a  $hv$  del C16PIE1 y regiones lineales para el cálculo del band gap.